



HAL
open science

Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries

Sadou Dalhatou

► **To cite this version:**

Sadou Dalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Autre. Université de Grenoble; Université de Yaoundé I, 2014. Français. NNT : 2014GRENI013 . tel-01288447

HAL Id: tel-01288447

<https://theses.hal.science/tel-01288447v1>

Submitted on 15 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE YAOUNDE I

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Mécanique des fluides, Energétique et Procédés

Arrêté ministériel : 7 août 2006

et de

DOCTEUR/PhD DE L'UNIVERSITÉ DE YAOUNDE I

Spécialité : Chimie minérale

Présentée par

Sadou DALHATOU

Thèse dirigée par **Stéphane BAUP**

Codirigée par **Samuel LAMINSI** et **Christian PETRIER**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
et du **Laboratoire Rhéologie et Procédés (LRP)**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

et du **Laboratoire de Chimie Minérale**
au **Département de Chimie Inorganique**

Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries

Exemplaire préalable à la soutenance

soutenance publique le **17 avril 2014**

devant le jury composé de :

M. Daniel NJOPWOUO

Professeur, Université de Yaoundé I, Président du jury

M. Dominique WOLBERT

Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Rennes, Rapporteur

M. Martin-Benoît NGASSOUM

Maitre de Conférences HDR, Université de N'Gaoundéré, Rapporteur

M. Nicolas GONDREXON

Professeur, Université Grenoble Alpes, LRP, Examineur

M. Samuel LAMINSI

Maitre de Conférences, Université de Yaoundé I, LCM, Co-directeur

M. Stéphane BAUP

Maitre de Conférences HDR, Université Grenoble Alpes, LRP, Directeur



À ma mère Adda Bano Balkissa

À titre posthume :

À mon père Mal Ousmanou

À mon oncle Bobbo Hamandjidda

À ma sœur Adda Hassimatou

A Monsieur Avaly Doubla

.....

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé en cotutelle entre l'Université de Grenoble (France) et l'Université de Yaoundé I (Cameroun) respectivement au sein du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) dans l'École Doctorale I-MEP2 et du Laboratoire de Chimie Minérale (LCM) au Département de Chimie Inorganique. Il a été financé par le Service de la Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France au Cameroun via EGIDE - Campus France.

Il y a trois ans, il m'était difficile d'imaginer qu'une thèse soit réalisable. La thèse, c'est possible ! Eh oui, c'est très faisable. Il suffit tout simplement de croire en soi, d'oser, de se faire violence, c'est-à-dire de faire un peu de sacrifice de son temps et de ses désirs personnels et enfin que l'on vous fasse confiance. Et maintenant que j'y suis, je suis à mesure de dire à quoi ressemble une thèse. En réalité c'est un édifice dont des gens ont participé à son élaboration en y mettant chacun un peu de leur talent personnel. De ce fait, ces personnes méritent une attention particulière.

Je tiens tout d'abord rendre à grâce à Allah Le Tout Puissant pour ses bénédictions, sa miséricorde et la force qu'il m'a donné tout au long de ces années.

Je pense à mes directeurs de thèse dont l'apport à cette thèse est inestimable. Je vais m'adresser notamment :

A M. Stéphane BAUP à qui j'aimerais exprimer du fond de mon cœur ma gratitude. Dans la réalisation de cette thèse, il m'a laissé une certaine autonomie qui justifie la confiance qu'il m'a apportée. Tout cela m'a permis d'acquérir et de développer une certaine maturité scientifique dont je lui suis profondément reconnaissant. Nos nombreuses discussions scientifiques mais également culturelles resteront des moments forts de ces 3 années passées ensemble. C'était un très grand plaisir de travailler avec vous. Stéphane, une fois de plus merci !

A M. Samuel LAMINSI, je tiens à le remercier pour sa disponibilité, ses conseils et ses connaissances scientifiques qui m'ont facilité la réalisation et l'aboutissement de cette thèse.

A M. Christian PETRIER, je souhaiterais lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir donné l'opportunité de faire une thèse dans le domaine de la sonochimie. Sa disponibilité, son esprit critique, sa rigueur, son souci de bien faire, son savoir profond et sa grande expérience dans le domaine des ultrasons m'ont été très profitables.

Je pense aux différents responsables qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires notamment : au Pr Ricardo NOGUEIRA directeur du LEPMI, au Pr Samuel LAMINSI chef du LCM. au Pr Nadia EL KISSI directrice du Laboratoire de Rhéologie et Procédés (LRP) où une partie des expériences a été réalisée. Je tiens à les remercier vivement.

Je pense aussi à ceux là qui ont accepté de juger ce travail. Je vais m'adresser :

A M. Daniel NJOPWOUO, qui me fait l'honneur de juger ce travail malgré ses multiples occupations. **A** M. Dominique WOLBERT, qui a accepté d'examiner ce travail malgré ses nombreuses charges. **A** M. Martin Benoît NGASSOUM, qui a accepté être rapporteur de ce travail en dépit de ses diverses tâches. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude.

Au Pr Nicolas GONDREXON, sans le savoir chaque matin qu'il me saluait et me demandait si ça allait, il injectait en moi une dose d'encouragement et d'énergie, s'il existait en français un mot plus fort que merci, alors c'est celui là que je lui aurais adressé.

Je pense également à d'autres personnes qui ont été d'un grand apport à ce travail, il s'agit de :

Au LEPMI, mon ami Ahmadou Thiam qui m'a hébergé pendant deux mois, j'ai passé ensemble des moments inoubliables ; Stella qui a été toujours là pour m'encourager, sa disponibilité permanente ; Julien Lemaire avec qui j'ai eu des discussions chaudes en cinétique chimique qui m'ont été très profitables ; Mathieu Legay qui m'a tenu par la main à mon arrivée au LEPMI. Merci Mathieu pour m'avoir facilité l'intégration. Houssein Ben Atti, je ne suis pas prêt à oublier les renseignements et les conseils très précieux que tu m'as prodigué, chaque fois que tu auras besoin d'un coiffeur pour te couper les cheveux, ne te prends pas la tête je suis à ta disposition. Les autres thésards du LEPMI et surtout ceux de l'équipe ELSA (Olésia, Marco, Lucas, Sébastien, etc...) merci pour les barbecues et les tournois du labo, je me suis bien éclaté ; les personnels administratifs (Augustine, Linda, Claire, Emilie, etc...). Enfin, PX Thivel qui m'a permis de m'épanouir pendant la rédaction en acceptant de partager son bureau. A tous je souhaite vous remercier infiniment.

AU LRP, Loïc Cheze, Dr Saïdou Clément, Yao Jin, Claudine et tous les autres thésards avec qui je n'ai passé que deux mois mais ont été les plus chauds de mes trois années de thèse. Sincèrement j'ai beaucoup apprécié l'ambiance qui s'y passe. Merci !

Au LCM, Dr. George Kamgang, Dr. Iya-sou Djakaou, Elie Acayanka, Patrick Mountapbeme et tout le reste de doctorants dont la liste n'est pas exhaustive.

A tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique, vos conseils et vos encouragements m'ont permis de garder le cap. J'aimerais vous remercier sincèrement.

Au Dr. Gaston Payom que j'aimerais remercier et lui souhaiter une retraite paisible.

A mes amis Serge Djepang, Souleymanou Abbagari, Hassana sani, El Hadj Deme. Merci !

A mon proviseur et mes collègues du Lycée de Kakataré Maroua, permettez-moi de vous remercier pour votre soutien indéfectible.

A mes frères et sœurs, Hadjdja Djeinabou, El Hadj Mohamadou, Ahmadou, Dr. Hamidou, Mahmoudou, Asta Barka, Dr. Saïdou, Oumarou et Djeilani, trouvez ici le fruit de vos soutiens et vos encouragements constants. Je voulais du fond de moi vous dire merci.

A ma fiancée Fadimatou Hassan pour son amour et ses encouragements réguliers ; ce travail est le résultat de ta patience. Merci !

A toute ma famille et à tous ceux dont je n'ai pas cité leur nom ici mais qui de près ou de loin ont participé à l'élaboration de cette thèse. Je vous adresse pour finir mes plus profonds remerciements.



SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 19 |
|-----------------------------------|-----------|

CHAPITRE I – REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--------------------------|-----------|
| Introduction..... | 23 |
|--------------------------|-----------|

1^{ère} PARTIE :

POLLUTION DE L'EAU : MOLECULES ORGANIQUES DE L'ETUDE

| | |
|----------------------------|-----------|
| I.1. COLORANTS..... | 24 |
|----------------------------|-----------|

| | |
|--|----|
| I.1.1. Définition et domaines d'application des colorants..... | 24 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| I.1.2. Classification des colorants..... | 25 |
|--|----|

| | |
|--------------------------------|----|
| I.1.3. Colorants azoïques..... | 26 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------------|----|
| I.1.4. Naphtol Blue Black (NBB)..... | 27 |
|--------------------------------------|----|

| | |
|--------------------------------|-----------|
| I.2. TENSIOACTIFS | 28 |
|--------------------------------|-----------|

| | |
|---|----|
| I.2.1. Définition et applications des tensioactifs..... | 28 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| I.2.2. Classification des tensioactifs..... | 29 |
|---|----|

| | |
|-------------------------------|----|
| I.2.3. Alkylphénols (AP)..... | 29 |
|-------------------------------|----|

| | |
|------------------------------|----|
| I.2.4. Nonylphénol (NP)..... | 30 |
|------------------------------|----|

| | |
|--|-----------|
| I.3. RECONSTITUTION DE LA MATRICE : MELANGE DES POLLUANTS.... | 33 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| I.3.1. Interaction entre le NBB et NP..... | 33 |
|--|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| I.3.2. Complexité du milieu..... | 34 |
|----------------------------------|----|

2^{nde} PARTIE :

TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES

| | |
|---|-----------|
| I.4. TECHNIQUES CONVENTIONNELLES ET LEURS LIMITES..... | 35 |
|---|-----------|

| | |
|---------------------------------|----|
| I.4.1. Procédés physiques | 35 |
|---------------------------------|----|

| | |
|----------------------------------|----|
| I.4.2. Procédés biologiques..... | 35 |
|----------------------------------|----|

| | |
|---------------------------------------|----|
| I.4.3. Procédés physicochimiques..... | 36 |
|---------------------------------------|----|

| | |
|---|-----------|
| I.5. PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA) | 36 |
| I.5.1. Définition | 36 |
| I.5.2. Espèces radicalaires et Peroxyde d'hydrogène..... | 36 |
| I.5.3. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène..... | 40 |
| I.5.4. Procédés photocatalytiques en phase homogène/hétérogène..... | 42 |
| I.6. ULTRAVIOLET (UV) ET PHOTOCHEMIE | 45 |
| I.6.1. Définition et domaines d'applications des UV..... | 45 |
| I.6.2. Principes fondamentaux de la photochimie..... | 46 |
| I.6.3. Réactions photochimiques en milieu aqueux..... | 47 |
| I.6.4. Application à la dégradation des polluants organiques..... | 48 |
| I.7. ULTRASONS (US) ET SONOCHEMIE | 49 |
| I.7.1. Définition et domaines d'application des US..... | 49 |
| I.7.2. Principes fondamentaux..... | 50 |
| I.7.3. Production des ultrasons..... | 52 |
| I.7.4. Cavitation acoustique..... | 54 |
| I.7.5. Sonochimie des milieux aqueux et zones de réaction..... | 59 |
| I.7.6. Zones de réaction sonochimique..... | 59 |
| I.7.7. Paramètres influençant les réactions sonochimiques..... | 61 |
| I.7.8. Sonodégradation des composés organiques..... | 64 |
| Conclusion | 68 |

CHAPITRE II – MATERIEL ET METHODES

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 69 |
| II.1. PRODUITS CHIMIQUES | 69 |
| II.1.1. Réactifs, solvants et éluant..... | 69 |
| II.1.2. Propriétés physico-chimiques de molécules de l'étude | 70 |
| II.2. MATERIEL | 70 |
| II.2.1. Dispositif ultrasonore..... | 71 |
| II.2.2. Dispositif des ultraviolets..... | 72 |
| II.3. CARACTERISATION DU REACTEUR SONOCHEMIE | 74 |
| II.3.1. Puissance acoustique..... | 74 |
| II.3.2. Mesure des effets chimiques..... | 75 |

| | |
|--|-----------|
| II.4. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX..... | 76 |
| II.4.1. Préparation des solutions..... | 76 |
| II.4.2. Courbes d'étalonnages..... | 77 |
| II.4.3. Procédé photo-fenton..... | 79 |
| II.5. METHODES D'ANALYSE..... | 79 |
| II.5.1. Analyse chromatographique par HPLC..... | 79 |
| II.5.2. Analyse spectrophométrique UV-visible..... | 80 |
| II.5.3. Mesure du Carbone Organique Total (COT)..... | 83 |
| Conclusion..... | 85 |

CHAPITRE III – RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1^{ère} PARTIE

SONOCHIMIE : CARACTERISATION DU REACTEUR ET DEGRADATION DE DEUX XENOBIOTIQUES ORGANIQUES

| | |
|--|------------|
| Introduction..... | 87 |
| III.1. CARACTERISATION DU REACTEUR..... | 88 |
| III.1.1. Calorimétrie..... | 88 |
| III.1.2. Dosimétries sonochimiques..... | 89 |
| III.1.3. Effet de puissance sur l'oxydation de KI..... | 97 |
| III.1.4. Effet de concentration sur l'oxydation de KI..... | 99 |
| III.1.5. Effet du molybdate sur l'oxydation de KI (mesure ex-situ) | 100 |
| III.2. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU NAPHTOL BLUE BLACK..... | 102 |
| III.2.1. Cinétiques de décoloration sonochimique du NBB..... | 102 |
| III.2.2. Effet de la puissance | 105 |
| III.2.3. Effet de pH sur la sonodégradation du NBB..... | 107 |
| III.2.4. Taux d'utilisation de H ₂ O ₂ par NBB..... | 111 |
| III.2.5. Effet des ions inorganiques à forte et à faible concentration du NBB..... | 114 |
| III.2.6. Minéralisation de NBB..... | 126 |
| III.3. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU NONYLPHENOL..... | 128 |
| III.3.1. Cinétique de dégradation sonochimique du NP..... | 128 |
| III.3.2. Effet de la puissance..... | 132 |
| III.3.3. Effet de pH à forte et à faible concentration du NP..... | 133 |

| | |
|---|------------|
| III.3.4. Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NP..... | 135 |
| III.3.5. Taux d'utilisation du peroxyde d'hydrogène..... | 136 |
| III.4. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU MELANGE NBB/NP..... | 139 |
| III.4.1. Dégradation sonochimique du NBB dans le mélange..... | 139 |
| III.4.2. Dégradation sonochimique du NP dans le mélange..... | 142 |
| III.4.3. Effet des HCO_3^- sur la sonodégradation du mélange..... | 143 |
| III.4.4. Effet comparatif des HCO_3^- sur la sonodégradation du NBB et NP..... | 144 |
| Conclusion..... | 146 |

2nde PARTIE

PHOTOCHEMIE : DEGRADATION DE DEUX XENOBIOTIQUES ORGANIQUES ET COMPARAISON AVEC LES POA

| | |
|--|------------|
| Introduction..... | 149 |
| III.5. DEGRADATION PHOTOCHEMIQUE DE DEUX XENOBIOTIQUES..... | 150 |
| III.5.1. Cinétique de photodégradation du NBB..... | 150 |
| III.5.2. Cinétique de photodégradation du NP..... | 155 |
| III.5.3. Cinétique de photodégradation dans le mélange..... | 161 |
| III.6. ETUDE COMPARATIVE DE PROCEDE SONO ET PHOTOCHEMIQUE | 165 |
| III.6.1. Effet du pH..... | 165 |
| III.6.2. Cinétique de dégradation..... | 166 |
| III.6.3. Effet des ions bicarbonates..... | 167 |
| III.6.4. Effet du mélange..... | 168 |
| III.6.5. Minéralisation | 168 |
| III.7. ETUDE COMPARATIVE DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE | 171 |
| III.7.1. Cinétique de dégradation du NBB..... | 171 |
| III.7.2. Cinétique de dégradation du NP..... | 173 |
| Conclusion..... | 175 |
| | |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | 177 |
| | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 179 |
| | |
| LISTE DES TRAVAUX..... | 195 |

LISTE DES FIGURES

| Chapitre I | | Pages |
|--------------------|---|-------|
| Figure 1 : | Mécanisme de biodégradation des APEOs..... | 30 |
| Figure 2 : | Modèle cinétique pour prédire les constantes de vitesse des HO [•] | 39 |
| Figure 3 : | Réactions de péroxonation..... | 41 |
| Figure 4 : | Réactions de photofenton..... | 43 |
| Figure 5 : | Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO ₂ en présence d'un polluant aqueux (P)..... | 44 |
| Figure 6 : | Domaines des spectres électromagnétiques de la lumière et du rayonnement UV..... | 45 |
| Figure 7 : | Classification et utilisations des ultrasons..... | 50 |
| Figure 8 : | Déplacement d'une onde sonore..... | 51 |
| Figure 9 : | Schéma d'un bac à ultrasons..... | 53 |
| Figure 10 : | Montage d'une sonde ultrasonore..... | 54 |
| Figure 11 : | Effets induits par ultrasons..... | 55 |
| Figure 12 : | Evolution d'une bulle de cavitation..... | 56 |
| Figure 13 : | Bulle de cavitation : zones réactionnelles et réactions de dégradation des polluants..... | 60 |
| Figure 14 : | Mécanisme d'attaque des radicaux HO [•] sur le noyau aromatique ou hétérocyclique... .. | 66 |
| Chapitre II | | |
| Figure 15 : | Dispositif de production ultrasonore..... | 71 |
| Figure 16 : | Dispositif de production ultrasonore | 72 |
| Figure 17 : | Réacteur sonochimique..... | 72 |
| Figure 18 : | Lampe UV à basse pression de vapeur de mercure (254 nm) | 72 |
| Figure 19 : | Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à basse pression Pen-ray Lamps..... | 73 |
| Figure 20 : | Schéma du réacteur photochimique..... | 73 |
| Figure 21 : | Dispositif de production des UV..... | 74 |
| Figure 22 : | Effet du méthanol sur la sonodégradation du NP (8,1μM), (f : 278 kHz, P : 100W, V: 400 mL, T : 20 ±1 °C.)..... | 76 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 23 : | Courbe d'étalonnage du NBB..... | 77 |
| Figure 24 : | Courbe d'étalonnage du NP..... | 78 |
| Figure 25 : | Spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV mini 1240..... | 81 |
| Figure 26 : | Formation des ions tri-iodures caractérisés par la coloration jaune..... | 82 |
| Figure 27 : | Spectres d'absorption des ions I_3^- ($\lambda_{max} = 350$ nm) et du NBB ($\lambda_{max} = 618$ nm), (f : 278 kHz, P : 100W, V: 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 83 |
| Figure 28 : | COTmètre Shimadzu TOC-VCSN..... | 85 |

Chapitre III

| | | |
|-----------------------|---|-----|
| Figures 29a et 29b : | Détermination du rendement acoustique par le suivi de la température en fonction de temps pour des puissances variables (f : 278kHz ; V : 400 mL)..... | 87 |
| Figures 30a et 30b : | Vitesse initiale de production de H_2O_2 en fonction de puissance appliquée et linéarisation (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 90 |
| Figures 31 a et 31b : | Vitesse initiale d'oxydation de KI en fonction de puissance appliquée et linéarisation (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 92 |
| Figures 32a et 32 b : | Vitesse initiale d'oxydation de KI/Molybdate en fonction de puissance appliquée et comparaison sans molybdate (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 94 |
| Figure 33 : | Schéma réactionnel de formation de H_2O_2 et d'oxydation de KI en absence et en présence de molybdate..... | 95 |
| Figure 34 : | Schéma réactionnel d'oxydation de KI par ultrasons en présence de molybdate..... | 96 |
| Figure 35 : | Vitesses initiales de production de H_2O_2 et d'oxydation de KI en présence de molybdate, selon la puissance appliquée (f: 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 96 |
| Figure 36 : | Vitesses par unité de puissance d'oxydation de KI (KI seul et KI/Mo) et de production de H_2O_2 (f : 278 kHz, V : 400 mL, T: 20 ± 1 °C)..... | 99 |
| Figure 37 : | Effet de la concentration de KI sur la vitesse initiale d'oxydation de KI en présence et en absence de Molybdate (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1 °C)..... | 100 |
| Figure 38 : | Cinétique de sono-dégradation du NBB et constante de vitesse de réaction en fonction de la concentration (f : 278 kHz, P : 100 W, V : | |

| | | |
|----------------------|--|-----|
| | 400 mL, T : 20 ±1 °C)..... | 102 |
| Figures 39a et 39b : | Vitesse initiale de décoloration du NBB en fonction de la concentration initiale du NBB (a) et Modèle linéaire de la cinétique type Langmuir (b) (f: 278 kHz, P: 100 W, V: 400 mL, T: 20 ±1 °C)..... | 104 |
| Figure 40 : | Disposition concentrique des molécules de NBB au voisinage de l'interface..... | 105 |
| Figures 41a et 41b : | Effet de la puissance sur la sonodégradation du NBB ([NBB] ₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 106 |
| Figure 42 : | Effet de la puissance sur la sonodégradation du NBB à faible concentration ([NBB] ₀ : 0,5 µM, f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 107 |
| Figure 43 : | Effet du pH sur la stabilité de la coloration du NBB (8,1µM)..... | 108 |
| Figure 44 : | Influence du pH à forte concentration de NBB ([NBB] ₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, P : 100 W ; V : 400 mL et T = 20 ± 1°C)..... | 109 |
| Figure 45 : | Influence du pH à faible concentration de NBB ([NBB] ₀ : 0,5 µM, f : 278 kHz, P : 100 W ; V : 400 mL et T = 20 ± 1°C)..... | 110 |
| Figure 46 : | Production de H ₂ O ₂ en présence et en absence du NBB ([NBB] ₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 111 |
| Figure 47 : | Production de H ₂ O ₂ en présence et en absence du NBB ([NBB] ₀ : 48,66 µM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 112 |
| Figure 48 : | Production concurrente de H ₂ O ₂ et décoloration du NBB en fonction de la concentration du NBB (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 112 |
| Figure 49 : | Effet de la puissance sur le vitesse de production de H ₂ O ₂ en absence et en présence du NBB ([NBB] ₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 113 |
| Figure 50 : | Rapport de la vitesse de disparition (V _d) du NBB (8,1 µM) sur la vitesse de formation (V _f) de H ₂ O ₂ en absence du NBB en fonction de la puissance appliquée (f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 114 |
| Figure 51 : | Effet des ions HCO ₃ ⁻ (2,97mM) sur la vitesse de production de H ₂ O ₂ en absence et en présence du NBB ([NBB] ₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 115 |
| Figure 52 : | Effet des ions HCO ₃ ⁻ sur la vitesse de sonodégradation du NBB en | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | fonction de sa concentration initiale ($[\text{HCO}_3^-]$: 2,97mM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 116 |
| Figure 53 : | Effet des ions HCO_3^- sur le rapport des vitesses initiales de sonodégradation ($[\text{HCO}_3^-]$: 2,97mM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 117 |
| Figure 54 : | Application du modèle cinétique de Serpone sur les cinétiques de sonodégradation du NBB en présence des ions HCO_3^- (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 118 |
| Figure 55 : | Effet combiné des ions HCO_3^- et de la puissance sur la vitesse initiale de sonodégradation du NBB ($[\text{NBB}]_0$: 8,1 μM , f : 278 kHz, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 120 |
| Figure 56 : | Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NBB ($[\text{NBB}]_0$: 8,1 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 121 |
| Figure 57 : | Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NBB ($[\text{NBB}]_0$: 0,5 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 122 |
| Figure 58 : | Effet des ions inorganiques en milieu acide sur la sonodégradation du NBB (pH = 3 ; $[\text{NBB}]_0$: 8,1 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 123 |
| Figure 59 : | Effet des ions inorganiques en milieu acide sur la sonodégradation du NBB (pH / 3 ; $[\text{NBB}]_0$: 0,5 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 124 |
| Figure 60 : | Effet des ions phosphates sur la sonodécoloration du NBB selon le pH ($[\text{NBB}]_0$: 8,1 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 125 |
| Figure 61 : | Evolution du COT du NBB en fonction du temps de traitement aux ultrasons ($[\text{NBB}]_0$: 97,32 μM , f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 126 |
| Figure 62 : | Cinétique de sonodégradation du NP (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 129 |
| Figure 63 : | Calculs des constantes cinétiques de sonodégradation du NP (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 130 |
| Figure 64 : | Adsorption des molécules de NP à l'interface bulle/solution..... | 130 |
| Figure 65 : | Vitesse de dégradation du NP en fonction de la concentration initiale | |

| | | |
|-------------|---|-----|
| | (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C)..... | 131 |
| Figure 66 : | Effet de la puissance sur la sonodégradation du NP ([NP] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 132 |
| Figure 67 : | Effet de la puissance sur la production de H ₂ O ₂ en absence et en présence du NP ([NP] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 133 |
| Figure 68 : | Effet de pH sur la sonodégradation du NP ([NP] ₀ : 8,1 à gauche et 0,5 μM à droite, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 134 |
| Figure 69 : | Formes moléculaires du NP à condition acide et basique..... | 134 |
| Figure 70 : | Effet des ions bicarbonates sur la sonodégradation du NP (f = 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 135 |
| Figure 71 : | Mise en évidence de l'influence des ions HCO ₃ ⁻ sur la cinétique de sonodégradation du NP (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 136 |
| Figure 72 : | Production de H ₂ O ₂ en présence et en absence du NP ([NP] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 137 |
| Figure 73 : | Effet de compétition sur la production de H ₂ O ₂ en présence et en absence du NP (8,1 μM) et/ou des ions HCO ₃ ⁻ (f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 137 |
| Figure 74 : | Comparaison des sonodégradations du NP (8,1 μM) et du NBB (8,1 μM) seuls (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 139 |
| Figure 75 : | Cinétique de sonodégradation du NBB seul et en présence de NP ([NBB] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C) | 140 |
| Figure 76 : | Effet du NP sur la vitesse de sonodégradation du NBB ([NBB] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 141 |
| Figure 77 : | Compétition dans les diverses zones réactionnelles lors de la sonodégradation du mélange du NBB et du NP..... | 142 |
| Figure 78 : | Sonodégradation du NP en absence et en présence du NBB ([NP] ₀ : 8,1 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 142 |
| Figure 79 : | Cinétiques de sonodégradation du NBB (8,1 μM ; symboles remplis) et du NP (8,1μM ; symboles vides) : Seuls (trait continu —), en mélange équimolaire (trait interrompu mixte -.-.-), et en présence d'ions HCO ₃ ⁻ (trait interrompu court - - - -), (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 | |

| | | |
|-------------|---|-----|
| | mL, T : 20 ±1 °C ; NaHCO ₃ : 2,97 mM)..... | 143 |
| Figure 80 : | Concentration relative du NBB en fonction du temps d'irradiation UV à pH variables ([NBB] ₀ = 8,1 µM ; V = 400 mL et T = 20±1°C)..... | 150 |
| Figure 81 : | Concentration relative du NBB en fonction du temps d'irradiation ultraviolette. (V = 400 mL et T = 20 ± 1°C)..... | 151 |
| Figure 82 : | Production de H ₂ O ₂ par photolyse direct (λ=254 nm) en fonction du temps d'irradiation ultraviolette. (V = 400 mL et T = 20 ± 1°C)..... | 154 |
| Figure 83 : | Concentration relative du NBB en présence et en absence des ions HCO ₃ ⁻ en fonction du temps d'irradiation UV (V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 155 |
| Figure 84 : | Concentration relative du NBB (8,1 et 2,0µM) en présence et en absence des ions HCO ₃ ⁻ en fonction du temps (λ _{UV} : 254 nm, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 156 |
| Figure 85 : | Concentration relative du NP en fonction du temps d'irradiation ultraviolette. (V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 157 |
| Figure 86 : | Mécanisme de dégradation du NP par UV..... | 160 |
| Figure 87 : | Concentration relative du NP (8,1 µM) en absence et en présence des ions HCO ₃ ⁻ (250 mg/L≈3 mM) en fonction du temps d'irradiation UV (V= 400 mL et T=20 ± 1°C)..... | 160 |
| Figure 88 : | Influence du NP (0,5-8,1 µM) sur la décoloration du NBB (8,1 µM) durant l'irradiation UV (V= 400 mL et T=20 ± 1°C)..... | 161 |
| Figure 89 : | Influence du NBB (8,1 µM) sur la dégradation du NP (0,5-8,1 µM) durant l'irradiation UV (λ _{UV} = 254 nm, V= 400 mL et T=20 ± 1°C)..... | 162 |
| Figure 90 : | Effet de compétition dans un mélange de NBB, NP et ions bicarbonates (λ _{UV} = 254 nm, V= 400 mL et T=20 ± 1°C)..... | 163 |
| Figure 91 : | Evolution des constantes de vitesses de décoloration du NBB par US et par UV en fonction du pH (f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ _{UV} : 254 nm, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 165 |
| Figure 92 : | Evolution des vitesses initiales de décoloration du NBB par US et par UV en fonction de la concentration (f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ _{UV} : 254 nm, pH : 5,4 ; V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 166 |
| Figure 93 : | Effet des ions bicarbonates sur la décoloration du NBB à concentration relativement forte (8,1µM ; gauche) et faible (2,0µM ; droite) par US | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | et par UV. (f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm; V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 167 |
| Figure 94 : | Cinétique de décoloration du NBB par UV ; UV/H ₂ O ₂ ; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ([NBB] ₀ : 8,1 μM ; pH : 3 ; λ_{UV} : 254 nm; Fe ²⁺ :100 μM ; V _{H₂O₂} : 2,81 μM.min ⁻¹ , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 168 |
| Figure 95 : | Cinétique de décoloration du NP par UV ; UV/H ₂ O ₂ ; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (NP : 8,1 μM ; pH : 3 ; λ_{UV} : 254 nm; Fe ²⁺ :100 μM ; V _{H₂O₂} :2,81 μM.min ⁻¹ , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 169 |
| Figure 96 | Cinétique de décoloration du NBB par UV ; UV/H ₂ O ₂ ; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; UV/Fe ²⁺ ; UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (NBB : 8,1 μM ; pH : 3 ; λ_{UV} : 254 nm; Fe ²⁺ :100 μM ; V _{H₂O₂} : 2,81 μM.min ⁻¹ , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).... | 171 |
| Figure 97 | Cinétique de décoloration du NP par UV ; UV/H ₂ O ₂ ; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; UV/ Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (NP : 8,1 μM ; pH : 3 ; λ_{UV} : 254 nm; Fe ²⁺ :100 μM ; V _{H₂O₂} :2,81 μM.min ⁻¹ , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$)..... | 173 |

LISTE DES TABLEAUX

| Chapitre I | | Pages |
|---------------------|---|-------|
| Tableau I : | Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique..... | 26 |
| Tableau II : | Classification des tensioactifs en fonction de leur nature polaire..... | 29 |
| Tableau III : | Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux... | 37 |
| Tableau IV : | Régions du spectre électromagnétique UV, énergies correspondantes et applications dans les PPOA..... | 45 |
| Tableau V : | Types de lampes utilisées et leurs caractéristiques..... | 46 |
| Chapitre II | | |
| Tableau VI : | Produits chimiques utilisés au cours de cette étude..... | 69 |
| Tableau VII : | Propriétés physico-chimiques de NBB..... | 70 |
| Tableau VIII : | Propriétés physico-chimiques de NP..... | 70 |
| Tableau IX : | Erreur de mesure sur la HPLC..... | 80 |
| Chapitre III | | |
| Tableau X : | Etude comparative de l'efficacité de quelques systèmes d'oxydation de KI. (f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 98 |
| Tableau XI : | Effet de la concentration du molybdate sur l'oxydation de KI après arrêt de l'irradiation (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 101 |
| Tableau XII : | Constante de vitesse de réaction en fonction de la concentration (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 103 |
| Tableau XIII : | Application de la cinétique de Serpone : Etude comparative..... | 119 |
| Tableau XIV | Effet comparatif des HCO ₃ ⁻ sur la sonodégradation du NBB et NP ([CO ₃ ²⁻] : 2,97 mM ; f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 144 |
| Tableau XV | Constante de vitesse et demi-vie des différentes concentrations initiales de NBB (V : 400 mL et T : 20 ± 1°C)..... | 152 |
| Tableau XVI | Constante de vitesse et demi-vie des différentes concentrations initiales de NP..... | 159 |
| Tableau XVII | Taux de sonodégradation du NP par les POA..... | 172 |



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau est abondamment utilisée dans l'environnement industriel pour des applications, nombreuses et diverses. Lors de son utilisation dans des différentes étapes des procédés ou lors du nettoyage de ces installations industrielles, l'eau se charge des contaminants. Ces composés sont d'origines chimiques très diverses, sont plus ou moins polluants et/ou toxiques, et sont ensuite déversés, directement ou indirectement, dans les milieux aquatiques naturels. Du fait du recours fréquent aux réserves d'eaux souterraines ou des eaux superficielles selon les caractéristiques régionales, ces polluants sont de plus en plus consommés par les animaux ou les végétaux et s'accumulent dans la chaîne alimentaire exposant les consommateurs en bout de chaîne, dont les humains, à des substances toxiques.

Ces dernières années, les politiques sont devenues progressivement plus rigoureuses en ce qui concerne la protection de l'environnement, imposant aux différents acteurs de la consommation de cette ressource précieuse (agriculteurs, municipalités et industriels) des normes et des législations de plus en plus contraignantes. Désormais le traitement des déchets en général, et la dépollution des eaux usées en particulier, occupent un rang de choix de leurs préoccupations. Par conséquent, cette pression environnementale politique, mais aussi sociale, a poussé au développement de différentes technologies et filières de traitements des eaux, que ce soit dans le domaine de l'alimentation en eau potable, de l'assainissement des eaux usées urbaines ou de l'épuration des eaux résiduaires industrielles.

Dans ce cadre, les méthodes conventionnelles du traitement des eaux généralement employées (traitements physico-chimiques et biologiques), se sont avérées efficaces pour des pollutions bien maîtrisées. Néanmoins, ces technologies de traitements des eaux sont génératrices d'autres problématiques secondaires, telles que l'utilisation supplémentaire des réactifs chimiques, la génération de sous-produits ou la production de boues dont la gestion est difficile. Par ailleurs, ces techniques conventionnelles sont actuellement limitées car elles

se révèlent peu efficaces face à certains types de pollutions (micropolluants émergents par exemple). A ce titre, les techniques d'oxydation avancée, productrices de radicaux hydroxyles HO^\bullet (puissant oxydant non sélectif $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet} = 2,81 \text{ V/ENH}$) s'imposent comme une solution alternative, située avant ou après les traitements conventionnels selon les configurations des filières. Ce sont des techniques plus propres et très efficaces.

La gamme des procédés d'oxydation avancée est vaste et regroupe divers technologie : certains technologies sont basées sur l'utilisation de l'ozone (ozonation simple, ozonation assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène, ozonation couplée au rayonnement ultraviolet), ou sur l'utilisation des rayonnements ultraviolet (photolyse seule, photolyse assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène ou par l'ozone). D'autres techniques sont basées sur l'utilisation du réactif de Fenton (simple Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton), sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), sur l'utilisation d'ultrasons, sur l'utilisation de décharges plasma ou sur le bombardement électronique.

Parmi ces différents procédés, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la **sonolyse** et à la **photolyse de micropolluants organiques**. La dégradation de polluants par utilisation d'ultrasons s'opère en propageant des ondes acoustiques dans la solution à traiter. Il en résulte des bulles de cavitations qui naissent, croissent et implosent lorsqu'elles atteignent leur taille critique. A l'intérieur de ces bulles, les conditions physiques sont extrêmes (température de plusieurs milliers de Kelvins et pression de quelques centaines de bars). Elles constituent le siège de nombreuses réactions chimiques qui conduisent à la formation des espèces radicalaires très réactives. Ainsi, la dégradation des molécules polluantes a lieu soit par pyrolyse (intérieur de la bulle), soit par attaques radicalaires (au cœur de la solution), soit les deux à la fois (interface bulle/solution). Quant à la dégradation de polluants par utilisation de rayonnement ultraviolet, elle consiste en l'irradiation de la cible par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader, induisant ainsi des phototransformations spécifiques.

Généralement, les effluents industriels sont chargés d'une variété de composés chimiques de nature diverse et de caractéristiques physico-chimiques parfois opposées, résultant essentiellement de l'activité anthropique pour la plupart. La complexité de ces effluents rend leur traitement souvent très difficile car l'élimination de certaines molécules est altérée par d'autres. Le cas des effluents de savonneries en est un exemple typique et c'est

pour cette raison qu'il constituera notre préoccupation majeure dans le cadre de ce travail de recherches.

L'objectif de cette étude est donc de montrer l'intérêt des techniques d'oxydation avancée pour l'élimination de composés issus des effluents industriels (papeteries, imprimerie, textiles, savonneries). Le « cocktail » qui en résulte implique une compétition, d'une part entre micropolluants organiques, mais également du fait de la présence éventuelle d'une matrice minérale. Dans ce contexte, notre choix des molécules modèles a porté sur deux xénobiotiques organiques dont les propriétés physico-chimiques sont différentes :

- Le nonylphénol, hydrophobe et non volatil, appartient à la famille des alkylphénols. Cette famille fait maintenant partie des 45 cibles visées par la Recherche de Substances Dangereuses dans l'Eau (RSDE), car le nonylphénol est connu comme perturbateur endocrinien et réfractaire.
- Le Naphtol Blue Black, hydrophile et très soluble, est un colorant acide du type azoïque, toxique, thermo et photo-stable. Il induit des effets néfastes à long terme sur l'environnement aquatique.

Ce travail de recherches a fait l'objet d'une cotutelle entre l'Université de Yaoundé I (Cameroun) et d'Université de Grenoble (France). Aussi, les travaux de recherche se sont déroulés d'une part au Laboratoire de Chimie Minérale (LCM) du Département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé. D'autre part, cette étude a été menée au Laboratoire d'Electrochimie, de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), puis au Laboratoire Rhéologie et procédés (LRP) de l'Université de Grenoble. Cette étude s'inscrit dans la caractérisation et l'optimisation de la sonodégradation de différentes molécules organiques, telles que le phénol et de ses dérivés chlorés et nitrés ou telles que certaines molécules dites émergentes, à savoir le bisphénol A, l'ibuprofène, le cristal violet ou certains alkylphénols, ...

Le présent mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une description des connaissances actuelles relatives aux colorants et aux alkylphénols, ainsi qu'à leur impact sur l'environnement. Puis, une synthèse bibliographique des méthodes de traitement des eaux, basée notamment sur les techniques d'oxydation avancée (TOA) est présentée, avant de se focaliser sur les techniques de sonolyse et de photolyse.

Puis, le deuxième chapitre est dédié à la description de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé lors de ces recherches.

Enfin, le troisième et dernier chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à la sonolyse : elle présente la caractérisation du réacteur sonochimique puis la sonodégradation des polluants cibles, qu'ils soient seuls et en compétition. La seconde partie de ce troisième chapitre est dédiée à la photodégradation des mêmes polluants dans des conditions identiques. Dans chacune de ces deux parties, nous présenterons les cinétiques de dégradation et le modèle cinétique établi, l'influence des certains paramètres opératoires, tels que la concentration en substrat, le pH, la compétition, la présence d'ions minéraux ... Une étude comparative des différentes techniques employées sera déduite en fin de ce chapitre, afin d'envisager une meilleure applicabilité industrielle.



CHAPITRE 1 :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|-----------|
| PARTIE 1 POLLUTION DE L'EAU : MOLECULES ORGANIQUES DE L'ETUDE.. | 24 |
| I.1 Colorants..... | 24 |
| I.2 Tensioactifs..... | 28 |
| I.3 Reconstitution de la matrice : Mélange des polluants..... | 33 |
| PARTIE 2 TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES..... | 35 |
| I.4. Techniques conventionnelles et leurs limites..... | 35 |
| I.5. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)..... | 36 |
| I.6. Ultraviolet (UV) et photochimie | 45 |
| I.7. Ultrasons (US) et sonochimie..... | 49 |

CHAPITRE 1 :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

LA POLLUTION DE L'EAU ET LES TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Notre planète regorge d'une forte réserve en eau, mais seulement une faible fraction est destinée à notre consommation. Depuis le siècle dernier, l'actualité est marquée par une révolution industrielle de plus en plus galopante et par un boom démographique sans précédent. Ces facteurs sont à l'origine d'une demande en eau plus croissante. Les industries et l'agriculture à elles seules consomment plus de 90% de cette eau douce disponible. Il ne restera que moins de 10% pour les besoins accrus des municipalités.

L'utilisation intensive agro-industrielle de l'eau a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites bio-persistantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes (colorants par exemple et leurs sous-produits), ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets industriels et urbains, se trouvent des hormones et leurs dérivés, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des tensioactifs etc..., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement conventionnel des eaux usées, car les usines d'assainissement ne sont pas conçues pour leur élimination. La présence de ces polluants émergents dans l'environnement constitue donc un sujet préoccupant pour la plupart des institutions et organismes en charge de la question environnementale des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Union européenne).

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA). Voilà pourquoi ce chapitre va être consacré à une présentation de l'état d'art sur cette thématique. Mais avant cette présentation, il serait judicieux de faire préalablement un rappel sur les micropolluants et leurs impacts sur l'environnement.

PARTIE I

POLLUTION DE L'EAU : MOLECULES ORGANIQUES DE L'ETUDE

Cette partie est dédiée la pollution des eaux contenant deux xénobiotiques, appartenant aux colorants et aux tensioactifs. Il sera question de présenter leurs domaines d'utilisation, l'origine de leur présence dans l'environnement, la menace qu'ils représentent pour l'écosystème et pour notre santé. Enfin, nous montrerons la difficulté que peut présenter une matrice contenant plusieurs composés.

I.1. Colorants

Depuis le premier matin du monde, les colorants ont fait l'objet d'utilisations diverses. Avant la découverte de la mauvéine en 1956 par Perkin, les colorants appliqués jusque-là étaient essentiellement d'origine naturelle. De nouveaux colorants synthétiques commencèrent alors à paraître sur le marché, et ont presque complètement remplacé les colorants naturels. Aujourd'hui, des nombreuses industries utilisent ces colorants pour de nombreux usages.

I.1.1. Définition et domaines d'application des colorants

Un objet est vu coloré lorsqu'il reçoit toutes les composantes de la lumière blanche, les absorbe et ne diffuse ou ne transmet qu'une seule. C'est cette composante diffusée ou transmise qui donne à l'objet la couleur. Ainsi, les colorants sont constitués principalement de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang *et al.*, 2000). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Chaque couleur correspond bien évidemment à une longueur d'onde spécifique.

De nos jours, plus de 12.000 composés chimiques associés au processus de coloration (colorants) sont dénombrés. Ils sont répertoriés dans un index dénommé « **Colour Index, C.I** » publié conjointement par deux sociétés, britannique (*Society of Dyers and Colourists*) et américaine (*American Association of Textile Chemists and Colorists*) (Colour Index, 1975). Cette sorte d'encyclopédie fournit les caractéristiques essentielles de chaque colorant. Il s'agit de : (i) sa

formule chimique ; (ii) sa couleur et sa nuance ; (iii) sa résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, (iv) ainsi qu'une description de ses principaux domaines d'utilisation (Perrin *and* Scharft, 1999).

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de matières plastiques (pigments), l'industrie pharmaceutique (colorants), l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires), les industries de fabrication de pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries, (Rajgopalan, 1995 ; Routh, 1998 ; Ali *and* Sreekrishnan, 2001 ; Koplin *et al.*, 1999–2000). Ainsi, l'industrie textile reste la plus grande consommatrice de colorants.

Cependant, les colorants synthétiques sont appréciés principalement pour leur stabilité chimique et photolytique, pour la facilité de leur synthèse et pour leur variété de couleurs. Ainsi, on peut retrouver dans cette référence (Bizani *et al.*, 2006) les principaux groupes chromophores et auxochromes.

I.1.2. Classification des colorants

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements chromophores et auxochromes sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux façons de classer les colorants :

- Soit en fonction de la nature de son groupe chromophore,
- Soit selon la nature de son groupe auxochrome.

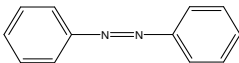
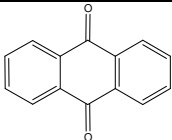
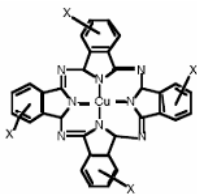
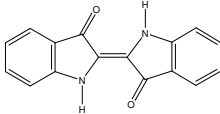
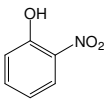
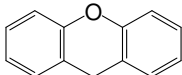
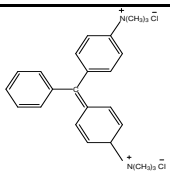
I.1.2.1. Selon la nature de son groupe auxochrome

Ce type de catégorisation de colorants est basé sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Il est plus apprécié par l'utilisateur car les informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation sont connues. On retrouve dans cette catégorie de colorant : les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés (Raghavacharya, 1997).

I.1.2.2. Selon la nature de son groupe chromophore

Ce principe de classification est basé sur la structure chimique des colorants (Swamy, 1998). Suivant cette classification, nous avons répertorié dans le tableau ci-dessous (tableau I) les différents types de colorants et leur structure principale.

Tableau I.1. Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique

| Type de colorants | Structures principales | Type de colorants | Structures principales |
|-------------------|---|--------------------|---|
| Azoïques |  | | |
| Anthraquinoniques |  | Phtalocyanines |  |
| Indigoïdes |  | Nitrés et nitrosés |  |
| xanthène |  | Triphénylméthanes |  |

Cependant la seule propriété commune à tous les colorants de cette dernière classe est leur capacité à absorber dans le visible. Enfin, une autre classification peut être considérée, mais repose sur l'état physique du colorant : à l'état solide il prend le nom de *pigment* et à l'état liquide il conserve le nom de *colorant*. Pour le souci de recherche, nous allons nous intéressés à cette dernière classification qui se repose sur la structure chimique. Et particulièrement dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les colorants azoïques.

I.1.3. Colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique respectivement). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Actuellement plus d'un million de tonnes de colorant est fabriqué chaque année dans le monde. Cependant, les colorants azoïques à eux seuls représentent environ 70% de la totalité des colorants disponibles sur le marché (Dos Santos *et al.*, 2003). Ils peuvent être subdivisés en trois sous-classes en fonction du nombre de liaison azo (-N=N-), en l'occurrence le monoazo, le diazo et le triazo. En plus, ils sont obtenus par une réaction de diazotation suivi d'une réaction de condensation. Le colorant résultant est un composé stable (Perrin *and* Scharft, 1999).

De façon générale, les industries qui utilisent couramment les colorants, les rejettent directement dans les milieux récepteurs (sol et eau) après usage. Ainsi, les milieux aquatiques sont les plus concernés car l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés. En plus, le

degré de fixation des colorants azoïques n'est pas complet, ce qui traduit leur présence régulière dans les eaux usées (Pekakis *et al.*, 2006).

Du fait de leur forte solubilité relative, les colorants synthétiques polluent l'eau et peuvent être détectés sous forme de trace dans les eaux résiduaires. Leur présence dans les eaux, même en faible quantité (< 1 ppm), est visible et indésirable (Robinson *et al.*, 2001). Toutefois, le déversement des eaux résiduaires contenant les colorants dans l'environnement est une source de pollution considérable, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et peut engendrer par réaction chimique de nature diverse, des sous-produits souvent plus toxiques que les composés parents (Saquib *and* Muneer, 2003). Dans ces conditions, la bioaccumulation de ces polluants expose l'homme qui se trouve en bout de chaîne alimentaire. Par ailleurs, cette accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière et perturbe l'écosystème (Merzouk *et al.*, 2010). En plus, les eaux souterraines sont aussi affectées par lessivage du sol (Khaled *et al.*, 2009).

Plusieurs travaux de recherche sur la toxicité des colorants vis-à-vis des mammifères et organismes aquatiques ont été effectués. Le caractère complexant de certains colorants les amènent à séquestrer les ions métalliques provoquant la génotoxicité et la microtoxicité dans le milieu (Foo *and* Hameed, 2010). La plupart des colorants azoïques ne sont initialement pas toxiques, excepté ceux comportant le groupement amine libre (Brown *and* De Vito, 1993). Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques (1,4-phénylènediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine) qui sont connues pour leur caractères mutagènes et cancérigènes (Rosenkranz *and* Klopman, 1990). Dans ce travail, c'est le Naphtol Blue Black qui fera essentiellement l'objet de nos investigations pour les colorants.

I.1.4. Naphtol Blue Black (NBB)

Le Naphtol Blue Black (NBB) est un colorant acide appartenant à la famille des colorants azoïques. C'est une molécule complexe constituée de plusieurs groupements fonctionnels (azo, phénolique, aniline, naphtalène et sulfonates).

I.1.4.1. Sources du NBB dans l'environnement

A cause de sa forte stabilité vis-à-vis de la lumière, le NBB, comme beaucoup d'autres colorants azoïques, est largement utilisé dans l'industrie textile pour teindre la laine, le nylon, la soie et du textile. D'autres usages industriels comprennent la coloration des savons, de l'aluminium anodisé et de la caséine, des teintures pour le bois et la préparation des encres pour écriture. D'où

leur présence dans l'environnement par voie des eaux usées. En biochimie par exemple, c'est un colorant organique très apprécié pour détecter les protéines (staining techniques) (Sapan *et al.*, 1999).

I.1.4.2. Risques sur la santé et l'environnement liés au NBB

Lors de sa sixième session plénière le 23/3/2010, le Comité Européen pour la sécurité des Consommateurs révèle que le NBB n'est ni mutagène, ni génotoxique (CESS, 2010). En plus il n'existe aucune donnée dans la littérature sur sa cancérogénicité. Néanmoins, il reste une source de pollution remarquable et ses produits de réduction génèrent des aromatiques mutagènes et cancérigènes (Foo *et Hameed*, 2010 ; Rosenkranz *et Klopman*, 1990).

Toutefois, les effluents industriels ne contiennent généralement pas qu'un seul type de polluant. Le plus souvent nous assistons à des effluents très complexes, sièges des contaminants d'origines chimiques différentes. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à une autre famille de polluants rejetés, notamment les tensioactifs.

I.2. Tensioactifs

Les tensioactifs sont désignés par plusieurs synonymes, notamment détergents, surfactants, agents de surface etc... Ces désignations dépendent fortement de la profession où ils sont employés, comme par exemple dans les savonneries où ils sont appelés détergents.

I.2 .1. Définition et applications des tensioactifs

Ce sont des composés amphiphiles ou amphipathiques dont la structure est constituée principalement de deux parties : une partie qui a des affinités avec les milieux apolaires, appelée *partie hydrophobe* et l'autre partie qui interagit fortement avec les milieux polaires (environnement aqueux) appelée *partie hydrophile* qui abrite les hétéro-atomes tels que O, S, P ou N. La partie hydrophobe est généralement un groupe hydrocarboné du type chaîne alkyle ou alkylbenzène contenant souvent des atomes d'oxygène ou d'halogène. Des discussions plus détaillées sur la structure et la chimie des tensioactifs peuvent être retrouvées dans les travaux de Rosen *and* Kunjappu (2004) et ceux de Myers (2005).

D'une manière générale, les tensioactifs sont définis comme étant des composés capables de s'associer pour former des micelles, dans lesquelles les parties hydrophobes sont orientées vers l'intérieur des agrégats et laissant la partie hydrophile face au milieu aqueux (Rosen *and* Kunjappu, 2004). Ces composés forment des monocouches orientées à l'interface et montrent une forte

activité de surface. La formation des micelles est généralement considérée comme un compromis entre la tendance des chaînes alkyles à éviter énergétiquement le contact avec l'eau et le désir pour la partie polaire à maintenir le contact avec l'environnement aqueux. Toutefois, les hydrocarbures et l'eau ne sont pas miscibles et la limite de solubilité de l'espèce hydrophobe dans l'eau peut être attribuée à l'effet hydrophobe (Schramm *and* Marangoni, 2000).

Du fait de leur remarquable capacité à influencer les propriétés de surface et d'interface, les composés tensioactifs sont largement utilisés dans des nombreuses applications, qu'elles soient industrielles, agricoles ou même domestiques. En fonction de la nature de leur partie polaire hydrophile, les tensioactifs sont classés en plusieurs catégories.

I.2.2. Classification des tensioactifs

On distingue quatre classes de tensioactifs que nous avons répertoriées dans le tableau II.

Tableau II. Classification des tensioactifs en fonction de la nature de leur partie polaire

| Classes | Exemples | Structures |
|-----------------------|-----------------------------|--|
| Anionique | Carboxylates | $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ |
| | Alkyl sulfates | $\text{RSO}_4^- \text{Na}^+$ |
| | Alkylbenzène sulfonates | $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ |
| Cationique | Halogénures d'alkylammonium | $\text{RR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}^+ \text{X}^-$ |
| Zwittérionique | Alkyl bêtaïne et dérivés | $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ |
| Non ionique | Polyoxyéthylène alcools | $\text{R-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ |
| | Alkylphénol éthoxylés | $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ |

De tous les tensioactifs sus-mentionnés, seuls les alkylbenzènes sulfonates et les alkylphénols éthoxylés ont suscités des questionnements sur leur devenir dans l'environnement d'une part, et sur la santé humaine d'autre part. Aussi, dans cette étude, nous nous focaliserons uniquement sur les alkylphénols polyéthoxylés et plus particulièrement à l'un de ses sous-produits, les alkylphénols.

I.2.3. Alkylphénols (AP)

Le terme alkylphénols (AP) désigne un type de tensioactifs obtenus par alkylation du phénol en présence d'alcènes. Ils sont fabriqués en quantités énormes et constituent un intermédiaire principal dans la fabrication des résines phénoliques et des tensioactifs appelés Alkylphénol éthoxylés (APEOs). On note leur présence dans les détergents, les cosmétiques, les adjuvants de formulation de pesticides, les peintures, additifs de désencrage (industrie papetière), les matières

plastiques, les produits de nettoyage et une large gamme de produits industriels (Naylor, 1995). Outre leur utilisation pour produire des résines alkylphénoliques, les alkylphénols se trouvent aussi dans les pneus, adhésifs, revêtements, papier carbone et caoutchoucs haute performance.

La plupart des AP retrouvés dans l'environnement sont des sous-produits de la biodégradation des APEOs. De par leur très vaste champ d'application et l'absence de traitement adapté dans les stations d'épuration, ces composés sont très fréquents dans l'environnement. En raison de leur utilisation principale en tant que détergents, les APEOs sont immédiatement déversés dans les milieux aquatiques via les effluents des stations d'épuration. En effet, on estime que 65 % des alkylphénols et dérivés entrant dans les stations d'épuration sont rejetés dans l'environnement (Ahel *et al.*, 1994). De même, certains travaux de recherche publiés révèlent leur présence dans des milieux récepteurs tels que l'air, l'eau, les sédiments et le sol (Ying *et al.*, 2002). L'intensité et la diversité de leur utilisation suscitent des questionnements quant à leur devenir et leur impact au sein des écosystèmes.

En effet, ils sont biodégradés par un mécanisme impliquant la perte graduelle de groupes éthyloxy pour donner l'AP et leurs homologues les alkylphénols mono et diéthoxylés (AP1EO, AP2EO) et mono et dicarboxylés (AP1EC, AP2EC) (Ying *et al.*, 2002) tel qu'on peut l'apercevoir sur la figure 1.

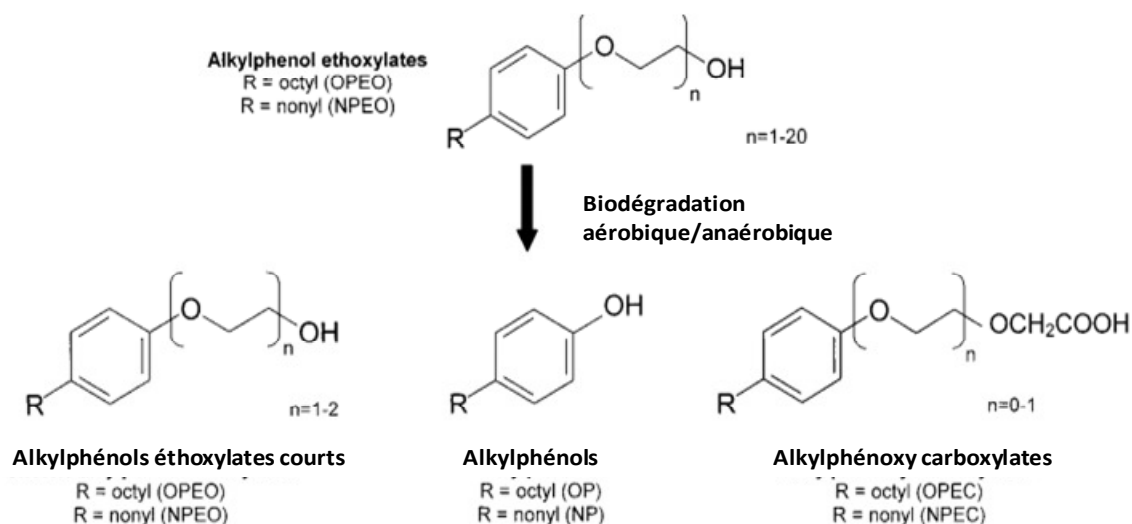


Figure 1. Mécanisme de biodégradation des APEOs (Petrovic *et al.*, 2001).

Bien que les APEOs parents ne soient pas classés comme des substances hautement toxiques, ils représentent une classe de composés d'intérêt environnemental élevé en raison de l'omniprésence dans l'environnement, de la nature persistante, et de la lipophilie des produits métaboliques (AP, APECS) générées au cours du traitement des eaux usées (Petrovic *et al.*, 2001). Cependant, les propriétés physico-chimiques de ces métabolites et en particulier leurs coefficients

de partage octanol-eau ($\log K_{OW}$) compris entre 4,10 et 4,48 indiquent qu'ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques (Ying *et al.*, 2002 ; EC, 2003). En outre, les APEOs et AP ont été détectés fréquemment dans les eaux de surface à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ avec des pics allant jusqu'à $644 \mu\text{g/L}$ (Ying *et al.*, 2002).

Ces composés sont connus pour leur toxicité très élevée vis-à-vis de la faune aquatique et présentent également une activité œstrogénique à des concentrations de quelques $\mu\text{g/L}$ (Gray *et al.*, 1999 ; Yokota *et al.*, 2001). Les AP, de par leur structure chimique, peuvent se fixer, par compétition avec l'œstrogène, sur les récepteurs œstrogénique (Ying *et al.*, 2002) Ceci entraîne notamment une induction de la vitellogénine altérant le métabolisme stéroïdien et la croissance testiculaire (Jobling *et al.*, 1996). Des travaux récents ont soulevé des préoccupations relevant directement de la santé humaine. Par exemple, Chitra *et al.* (2002) et Adeoya-Osiguwa *et al.* (2003) ont décrit des effets sur les fonctions du sperme chez les mammifères, tandis que de récents documents citent également une détérioration de l'ADN dans les lymphocytes humains (Harreus *et al.*, 2002).

De même, des effets directs du NP sur la structure et les fonctions de l'ADN dans la larve de bernacle ont été décrits (Atienzar, 2002). Ce mécanisme pourrait être responsable des effets de perturbation hormonale observés dans l'ensemble des organismes vivants. En suite, des nombreuses études ont confirmé qu'ils peuvent imiter les hormones endogènes. De surcroît, les expériences menées *in vitro* et *in vivo* ont démontré que l'effet œstrogénique des alkylphénols est de l'ordre de grandeur de 4 à 6 plus faible que celle de l'endogène 17 β -estradiol (Jobling *et al.* 1996).

De manière générale, le 4-nonylphénol et le 4-tert-octylphénol sont les principaux AP produits et commercialisés sous forme de dérivés. Le NP à lui seul représente plus 80% de la production des AP.

I.2.4. Nonylphénol (NP)

Nonylphénol (NP) est le terme utilisé pour désigner un groupe d'isomères composés chacun d'une chaîne alkyle de 9 carbones liée à un groupement phénol. Le plus représenté est le 4-NP.

I.2.4.1. Sources du NP dans l'environnement

La plus grande partie des nonylphénols est utilisée pour produire des éthoxylates de nonylphénols (NPEOs), également appelés Nonylphénols éthoxylés, qui sont ensuite incorporés dans des formulations. Ils ont un très vaste éventail d'utilisation dans l'industrie, en tant que surfactants, détergents, agents mouillants, dispersants, antimousses, produits de désencrage et agents anti-statiques. Dans les produits de consommation courante, ils sont présents dans les savons

à lessive, shampoings, produits cosmétiques, nettoyants domestiques, peintures au latex et spermicides (Lorenc *et al.*, 1992). On peut aussi noter son emploi dans les industries textile, de pâtes et papier, de tannerie, d'agroalimentaire, de fabrication de matières plastiques (Metcalf *et al.*, 1996).

Toutefois, le NP et ses dérivés éthoxylés peuvent s'infiltrer dans l'environnement pendant la production, l'utilisation, le stockage, le transport ou lors de déversements accidentels. Mais ils sont principalement rejetés dans l'environnement soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire des stations d'épuration. Les éthoxylates de nonylphénols ne sont pas stables dans l'environnement et sont rapidement dégradés en nonylphénols. La biodégradation est le plus important processus influençant le devenir du NP et des NPEOs (Ahel *et al.*, 1994b). Elle se fait en deux phases. Dans la première étape, un retrait progressif des groupes éthoxylés entraîne la formation de produits de biodégradation intermédiaires (NPEO et NPEC à chaîne courte et NP). La seconde étape implique la minéralisation complète de ces composés (Swisher, 1987). Les produits intermédiaires issus de la dégradation sont plus bioréfractaires donc leur biodégradation complète est plus lente (Ahel *et al.*, 1994). Les taux de biodégradation augmentent avec la température (Ahel *et al.*, 1994b, Manzano *et al.*, 1999).

Ainsi, les travaux révélant la détection et l'effet des Nonylphénols éthoxylés et de ses métabolites dans l'écosystème abondent dans la littérature (Ferrara *et al.*, 2001 ; Tsuda *et al.*, 2001).

I.2.4.2. Risques de santé et de l'environnement liés aux NP

Récemment, il a été montré que les produits de la biodégradation du NPEOs présentent non seulement des propriétés de perturbateurs endocriniens, mais également des effets graves impliquant la féminisation et la cancérogenèse d'une variété d'organismes vivants (White *et al.*, 1994 ; Sonnenschein *et Soto*, 1998 ; Sumpter, 1998). De même, des dépisteurs d'activité œstrogénique, comme la vitellogénine et les protéines de la zone pellucide, ont été observés chez les poissons exposés au NP (Arukwe *et al.*, 2000 ; Korsgaard *et Pedersen*, 1998). D'autres preuves d'une perturbation endocrinienne, comme des indices de réduction gonadosomatique, des effets histologiques sur la structure testiculaire, des effets sur la smoltification et des cas d'intersexualité, ont aussi été observées (Madsen *et al.*, 1997 ; Christiansen *et al.*, 1998 ; Metcalfe *et al.*, 2001). Ainsi, ces effets néfastes sur l'environnement et par conséquent sur les êtres vivants ont poussé les législateurs à réglementer leur utilisation.

À la suite de leur inscription comme substance dangereuse prioritaire, les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénols ont fait l'objet d'une interdiction d'emploi et de mise sur le marché pour certains usages (produits de nettoyage domestique, industriels, dans le traitement des textiles,

le papier, les pesticides, les usinages des métaux) par l'Union Européenne depuis 2003 (*Directive 2003/53/CE*). Cette loi existait déjà au Canada et sa mise sur pied est en cours aux Etats Unis. En France, par exemple, cette loi a porté ses fruits ces dernières années avec une réduction d'usage d'environ 50%, mais le véritable problème est que le rejet reste très dispersé dans l'écosystème.

Malheureusement l'externalisation ou la délocalisation des industries vers les pays comme la Chine, l'Inde, le Brésil ou autres, n'induit pas le même respect. Très récemment en 2011, l'ONG Greenpeace dénonçait l'emploi des NPEOs par les grandes marques de fabrication des chaussures et vêtements (Brigden *et al.*, 2012). Le problème vient encore une fois de l'application différente des règles selon les pays. Dans les pays en voie de développement comme le Cameroun par exemple, aucune loi rigoureuse n'existe sur l'emploi du NP. La volonté de supprimer l'emploi des NPEOs ou bien de les substituer par les alcools gras éthoxylés ne semble pas être une solution facilement respectable, car l'efficacité et la diversité des NPEOs dans les domaines employés ne sont pas à démontrer, ceci étant renforcé par son faible coût vis-à-vis de ses homologues alcools. A ce titre, la solution la plus indiquée reste le traitement des rejets contenant ces composés.

En réalité les effluents industriels sont le siège d'une variété de polluants, ce qui rend la matrice très complexe et par conséquent le traitement plus compliqué.

I.3. Reconstitution de la matrice : Mélange des polluants

En général, le comportement affiché par certaines molécules dégradées seules à l'échelle du laboratoire ne semble pas refléter leur réalité dans une matrice. Pour mieux comprendre l'effet des autres composantes du milieu sur la dégradation du polluant cible, nous avons jugé opportun de reconstituer la matrice au laboratoire en procédant au mélange des molécules organiques et minérales en solution aqueuse. Dans la littérature, la faisabilité du traitement d'un mélange de composés a déjà été démontrée (Pétrier *et al.*, 1998 ; Zhang *and* Hua, 2000 ; Limei *et al.*, 2006).

I.3.1. Interaction entre le NBB et NP

Nous avons cité plus haut les domaines d'applications du NBB et NP, il en ressort que les deux composés sont conjointement utilisés dans certaines professions telles que les industries textiles, de pâtes et papiers, les tanneries et les savonneries. L'association colorant-tensioactif est très importante dans divers processus de coloration (industries textiles, tanneries, savonneries etc...) (Yang, 2004 ; Bilski *et al.*, 1997; Karmakar, 2001). Cependant leur élimination simultanée est très difficile et leur séparation avant traitement s'avère très laborieuse et très coûteuse.

I.3.2. Complexité du milieu

La matrice réelle contient principalement des ions minéraux (cations et anions) et organiques qui sont des constituants à part entière des eaux de surfaces et une présence possible des contaminants de nature diverse. Ces contaminants sont soit des xéno-biotiques organiques ou des métaux lourds. Il existe donc des différentes interactions entre ces composantes de la matrice qui peuvent être préjudiciables pour leur élimination dans les eaux usées. Les métaux lourds peuvent former des complexes avec d'autres éléments du milieu. La présence des uns à proximité des autres est le plus souvent à l'origine de la modification de leur structure. Malheureusement pour les polluants dont nous nous sommes intéressés dans cette étude, leur stabilité est remarquable dans un tel milieu. La persistance de ces organiques entraîne des problèmes graves dans la mesure où ils s'accumulent dans les tissus des organismes vivant dans ces milieux et par conséquent dans la chaîne alimentaire. Dans tous les cas, c'est l'homme, qui se trouve en bout de chaîne, qui court un danger.

Face à cette situation, plusieurs solutions sont proposées: le développement des procédés moins consommateurs d'eau, le recyclage, la modernisation des systèmes d'exploitation et la mise au point de technologies pour le traitement des eaux usées.

PARTIE II

TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES

La faible disponibilité de l'eau douce, la prise de conscience des menaces et des conséquences causées par la croissance démographique, accompagnées de l'intensification des activités industrielles, de l'accroissement de l'utilisation des composés organiques de synthèses et du lancement de nouveaux produits consommables (les colorants, les détergents, les pesticides, les matières plastiques,...) ont poussé les collectivités à agir pour préserver et protéger l'environnement. Ainsi, pour tenter de retrouver le confort existant ou d'améliorer la qualité de vie, tous les regards ont convergés vers les scientifiques de l'environnement dont le principal défi est de mettre sur pied des méthodes de dépollution plus efficaces et plus adaptées. Les premières qui ont vu le jour sont les techniques dites conventionnelles.

I.4. Techniques conventionnelles et leurs limites

En fonction de leur principe d'élimination des composés, ces techniques peuvent être classées en trois principales familles : les procédés physiques, les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

I.4.1. Procédés physiques

Dans le domaine de traitement des eaux ou d'élimination des polluants, plusieurs procédés physiques sont largement employés. Ces procédés sont basés sur la séparation d'un ou plusieurs composés de l'effluent et sont le plus souvent utilisés en tant que pré ou post-traitement. Il est à noter que dans cette séparation, le polluant passe d'une phase à une autre phase. Ces procédés incluent : l'adsorption (Baup *et al.* 2000 ; Gamby *et al.*, 2001 ; Namasivayam *et Kavitha*, 2004) ; la filtration sur membrane (Chang *et Kim*, 2005) et le stripping (Tsai *et al.*, 1981 ; Huang *et Shang*, 2006). Malheureusement, on assiste ici à un simple transfert des micropolluants contenus dans les eaux à traiter.

I.4.2. Procédés biologiques

Ces procédés mettent à profit l'activité de certaines bactéries afin d'éliminer les polluants des eaux résiduaires. Ces microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité. Les procédés biologiques diffèrent en fonction de la présence (aérobie) ou de l'absence (anaérobie) de l'oxygène. Le procédé le plus courant utilise les boues activées. Ce procédé est limité par le coût élevé de traitement de boue et son inefficacité vis-à-vis des effluents concentrés ou contenant des substances bio-résistantes.

I.4.3. Procédés physicochimiques

Il existe plusieurs procédés chimiques qui sont appliqués dans le traitement des eaux usées. Ces procédés peuvent à priori être classés en deux catégories :

- Les procédés basés sur des réactions physicochimiques telles que la coagulation (Verma *et al.*, 2012 ; Hao *et al.*, 2000 ; Ciabatti *et al.*, 2010), la précipitation et la complexation (Dhankhar *et Hooda*, 2011 ; Poerschmann *et al.*, 2008).
- Les procédés basés sur des réactions chimiques notamment la chloration (Darnall, 1911 ; Kim *et al.*, 2003), l'ozonation (Rice, 1996 ; Xu *et al.*, 2002) et l'incinération (Knox, 2000).

La plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants, soit ils les concentrent, soit ils les transfèrent vers un autre état physique ce qui ne résoud pas le problème. Cependant, de nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des dernières décennies, notamment les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

I.5. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

I.5.1. Définition

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux HO[•] pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime.

I.5.2. Espèces radicalaires et Peroxyde d'hydrogène

I.5.2.1. Formation des espèces radicalaires

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO[•], HO₂[•] et O₂^{•-}. Leur mécanisme de formation est spécifique à chaque procédé. Cependant le plus intéressant de ces

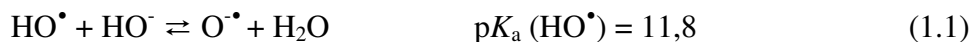
radicaux reste le radical hydroxyle HO^\bullet qui est un puissant oxydant non sélectif possédant un très fort potentiel standard ($E^\circ_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,81 \text{ V/ENH}$) comme en atteste le tableau III. Il est notamment capable d'oxyder pratiquement tous les composés organiques et inorganiques existants et de désactiver les bactéries, ceci à des vitesses approchant la limite du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Buxton *et al.*, 1988).

Tableau III. Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux (Doré, 1989).

| Couple redox | Réaction | Potentiel, V/ENH |
|--|---|------------------|
| Cl_2/Cl^- | $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ | 1,36 |
| Br_2/Br^- | $\text{Br}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$ | 1,06 |
| I_2/I^- | $\text{I}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ | 0,53 |
| $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$ | $\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | 2,81 |
| O_3/O_2 | $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | 2,07 |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,77 |
| $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,51 |
| HClO/Cl^- | $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ | 1,49 |
| $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ | $\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$ | 0,95 |
| $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ | 2,05 |

I.5.2.2. Réactivité et mécanisme du radical hydroxyle

Le radical HO^\bullet a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement simple à manipuler et d'être le plus rentable possible. En milieu fortement basique, il se déprotonne suivant l'équilibre de l'équilibre (1.1) pour former le radical $\text{O}^{\bullet-}$ qui est aussitôt protoné par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable (Buxton *et al.*, 1988).



Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile (Legrini *et al.*, 1993) :

- Abstraction d'atome d'hydrogène.
- Addition électrophile aux doubles liaisons (type C=C et C=N).
- Transfert électronique (rarement observé directement), il se manifeste par la formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus.

La réactivité du radical hydroxyle est tributaire de la nature du composé avec lequel il réagit. Son comportement vis-à-vis des composés organiques est tel qu'il :

1. réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques. Il est à noter que la forte régiosélectivité de la réaction d'addition des HO[•] peut donner lieu à la transition de π - à δ -complexe (Ashton *et al.*, 1995),

2. présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation,

3. réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire et sa vitesse de réaction avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH₂) est plus élevée qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO₂, -CO₂H),

4. réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués à l'instar du phénol ou du chlorobenzène.

Par ailleurs, le temps de demi-vie des radicaux HO[•] est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau et le rayon de diffusion à environ 20 Å (Haugland, 1996). Cette faible durée de vie le rend très peu disponible et par conséquent, sa détection est rendue plus difficile. Néanmoins, les seules possibilités qui prévalent concernent sa détection par l'identification du produit par la Méthode de Compétition (MC) avec un inhibiteur adéquat (Haag *and* Yao, 1992). Il en découle plusieurs méthodes de détection en milieu aqueux, soit indirectement par hydroxylation aromatique (acide téréphtalate, acide salicylique, phénylalanine, chlorobenzène, nitro-benzène, 4-nitrobenzoate (ion), acide benzoïque, acétophenone, pCBA (acide para-chlorobenzoïque), DMPO (5,5-diméthylpyrroline-N-oxide) 2-propanol, et accellerine (N,N-diméthyl-4-nitroso-benzenamine), etc...), soit directement par piégeage des spins ou par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) (Janzen *et al.*, 1971).

D'un autre côté, le peroxyde d'hydrogène issu de la recombinaison des radicaux hydroxyles, est moins réactif et plus stable. Il est d'ailleurs considéré comme précurseur de ces radicaux et mis à profit dans certaines dosimétries pour détecter les HO[•]. En plus, plusieurs travaux de recherche menés sur la réactivité des radicaux HO[•] ont permis d'établir leur constante de vitesse avec des nombreux composés organiques et inorganiques (Buxton *et al.*, 1988). Toutefois, il est bien évident que lorsque les conditions de travail ne sont pas les mêmes (par exemple les dispositifs expérimentaux, l'approvisionnement des réactifs, les méthodes d'analyses chimiques ou les effets de la matrice), des constantes de vitesse différentes sont susceptibles d'être obtenues pour un même composé.

Depuis peu, pour évaluer la performance des POA, des modèles cinétiques sont établis à partir des différentes équations mathématiques. Il peut s'agir soit de méthodes numériques pour résoudre des équations différentielles ordinaires (Li *et al.*, 2009 ; Minakata *et al.*, 2009), soit d'algorithmes qui peuvent prédire les mécanismes réactionnels et les constantes de vitesse de réaction. Pour ce dernier cas, Minakata *et* Crittenden, (2011) ont développé une relation linéaire entre les constantes de réaction des HO• de la littérature et l'énergie libre d'activation des réactions d'abstraction de l'atome de H (liaison C-H) et d'addition (C=C) théoriquement calculée pour prédire les constantes de vitesse des HO• (figure 2).

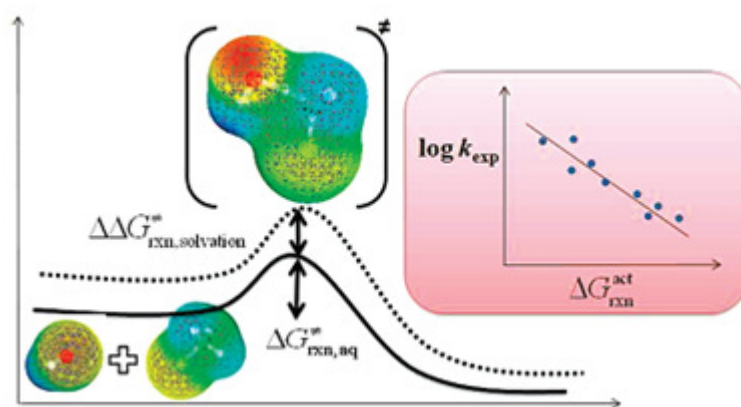


Figure 2. Modèle cinétique pour prédire les constantes de vitesse des HO• (relation linéaire entre les constantes de réaction des HO• et l'énergie libre d'activation de leurs réactions) (Minakata and Crittenden, 2011).

Ainsi, les réactions d'oxydation ne peuvent être exécutées avec succès que dans les milieux homogènes. Par conséquent les groupes substituant (groupements alkyle) qui diminuent la solubilité dans l'eau, défavorisent la dégradation. Au contraire en sonochimie le phénomène de cavitation que nous verrons dans la suite de ce travail, constitue un avantage dans la mesure où les composés moins solubles donc plus hydrophobes se dégradent plus rapidement par pyrolyse. Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes :

- les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/O_3 , H_2O_2/UV et O_3/UV),
- les procédés photocatalytiques en phase homogène ($UV/Fe^{2+}/H_2O_2$) et/ou hétérogène (UV/TiO_2),
- les procédés d'oxydation électrochimique et
- les procédés d'oxydation sonochimique.

La partie suivante présente les principes des procédés d'oxydation chimiques et photocatalytiques, avant de se focaliser plus particulièrement sur les techniques photochimiques et sonochimiques, qui sont à la base de cette étude. L'objectif est de mieux situer les deux techniques choisies dans le panel des techniques existantes.

I.5.3. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

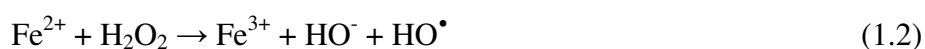
Ce sont des procédés chimiques ou photochimiques qui utilisent soit les ions Fe (II) (procédé Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), soit l'ozone ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) et soit les UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) pour activer le peroxyde d'hydrogène.

I.5.3.1. Procédé Fenton:

A la fin du 19^e siècle à Cambridge, H. Fenton, observa pour la première fois qu'en ajoutant une petite quantité de Fe^{2+} à une solution de contenant le H_2O_2 , le mélange résultant, principalement les radicaux HO^\bullet produits (Fenton, 1894 ; Fenton *and* Jones, 1900), pourrait oxyder en milieu acide un nombre considérable de composés organiques en peu de temps (Haber *and* Weiss, 1934). L'ensemble Fe^{2+} et H_2O_2 à pH inférieur à 3 est appelé alors réactif de Fenton. La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s'il n'y a pas toujours d'accord sur le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/\text{Fe}^{\text{II}}$ qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est reconnu que l'excès de H_2O_2 ou Fe^{II} est préjudiciable, car ces espèces peuvent réagir avec des intermédiaires tels que les radicaux HO^\bullet responsable de l'oxydation directe du composé cible (équations 3, 4 et 9) (Pérez *et al.*, 2002).

La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Deux voies de mécanismes ont été avancées : une voie radicalaire qui considère la production des radicaux HO^\bullet et une voie non radicalaire impliquant la production des ions ferryls FeO^{2+} (Barbusinski, 2009).

Toutefois, la voie radicalaire semble la plus répandue (équations 1.2 à 1.9). Pour minimiser le coût du procédé, les auteurs s'intéressent de plus en plus aux réactions de Fenton catalysées par soit des zéolites (Centi *et al.*, 2001), soit des argiles dont les structures contiennent le fer.





Trois paramètres influencent principalement la réaction de Fenton: le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 et la concentration initiale des polluants (Martinez *et al.*, 2003 ; Bautista *et al.*, 2007).

1.5.3.2. Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ et UV/ O_3

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour accroître la décomposition de l'ozone, rentabiliser la production des radicaux hydroxyles dans l'objectif de favoriser l'oxydation des composés réfractaires et minimiser le coût. L'un des procédés les plus communément utilisés implique l'ajout de peroxyde d'hydrogène à une eau ozonée. La réaction directe entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est très lente pour des pH inférieurs à 5.



L'action de l' O_3 sur le H_2O_2 est faible, donc le schéma de sa décomposition peut être présenté de la façon suivante (figure 3):

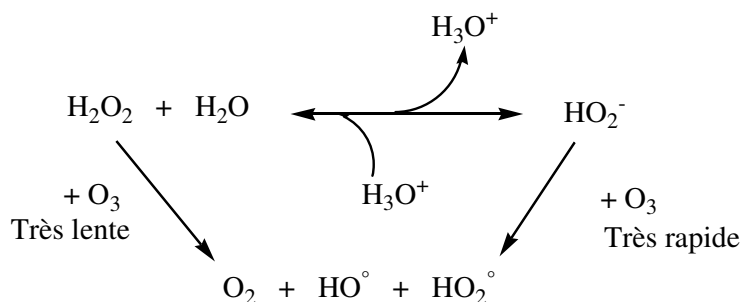
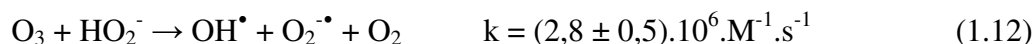
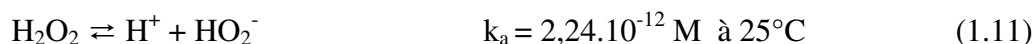


Figure 3 : Réactions de peroxydation

Guittoneau *et al.* (1990b) ont ainsi résumé le mécanisme réactionnel :



Il convient de noter que pour ce procédé, un composé à oxyder subit une compétition entre une réaction avec l'ozone moléculaire et une réaction radicalaire via les radicaux HO[•] produits par la décomposition de l'ozone. Le rapport d'oxydation directe par l'ozone moléculaire est relativement plus faible (constantes cinétiques de l'ordre de 10⁵–10⁷M⁻¹.s⁻¹) comparé à l'oxydation par les radicaux HO[•] (constantes cinétiques de l'ordre de 10¹²–10¹⁴M⁻¹.s⁻¹). Cependant l'efficacité de ce procédé reste liée à la structure du composé à dégrader.

Par ailleurs le couplage UV/O₃ est particulièrement complexe car plusieurs mécanismes interviennent, ce qui conduit à la production des radicaux HO[•], soit par une succession de réactions radicalaires complexes initiées par l'attaque de l'ozone résiduel sur la forme dissociée de H₂O₂ soit par photolyse directe selon le système H₂O₂/UV (Guittoneau *et al.*, 1990b).

I.5.3.3. Couplage H₂O₂/UV :

C'est le POA qui permet de produire le plus de radicaux hydroxyles par mole de réactif et est largement utilisé pour le traitement des eaux (Legrini *et al.*, 1993). L'irradiation ultraviolette provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui se résulte par la formation de deux radicaux HO[•] (1.15):



Le schéma de réaction basé sur la réaction Haber-Willstätter (1.16-1.18) est le plus accepté.



I.5.4. Procédés photocatalytiques en phase homogène/hétérogène

I.5.4.1. Procédé photoFenton en phase homogène

D'une part, l'oxydation induite par photolyse de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène nécessite un coût d'énergie élevé si le polluant absorbe fortement les radiations UV. D'autre part l'utilisation des sels de Fer (II) (réactif de Fenton) produit la boue inorganique qui peut causer des dommages aux installations de traitement (Sedlack *et al.*, 1991). Dans ce contexte, un couplage de UV/H₂O₂ avec le Fer (II) ou Fer (III) (procédé photofenton) est prometteur. Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H₂O₂ d'agent oxydant, le procédé photofenton est efficace et faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des HO[•] comparé aux systèmes Fe (II)/H₂O₂ ou UV/H₂O₂. La formation des radicaux par photofenton se fait suivant la réaction de Fenton, résumée à la figure 4.

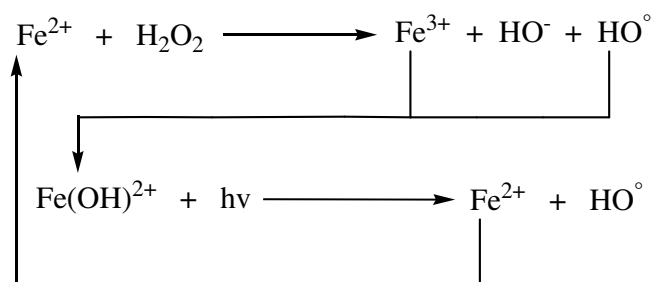


Figure 4 : Réactions de photofenton

Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO° mais aussi au recyclage du catalyseur Fe (II) par réduction de Fe (III), ce qui entraîne l'augmentation des Fe (II) par conséquent l'accélération de la réaction.

I.5.4.2. Procédé photocatalytique au TiO_2 (phase hétérogène)

La photocatalyse au TiO_2 est basée sur une double aptitude du semi-conducteur à adsorber les réactifs et à absorber les photons simultanément. Pour une catalyse hétérogène classique, le processus de réaction peut se décomposer en 5 étapes indépendantes :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du catalyseur,
- Adsorption,
- Réaction photocatalytique dans la phase absorbée,
- Désorption du produit,
- Elimination du produit de la région interfaciale.

En photocatalyse en principe, lorsqu'un semi-conducteur de type chalcogénure (*oxyde* : TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ou *sulfure* : CdS , ZnS , ...) est irradié par des photons d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à celle de la bande d'interdite E_G ($h\nu \geq E_G$), l'absorption de ces derniers crée une excitation à la surface du semi-conducteur. Un électron migre donc de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) qui se résulte par la formation des paires électron-trou positif (e^- / h^+) qui sont des systèmes oxydo-réducteur puissants, capables de dégrader la plupart des composés adsorbés, comme présenté figure 5.

Dans ce cas la principale réaction de création des paires d'oxydo-réduction est :



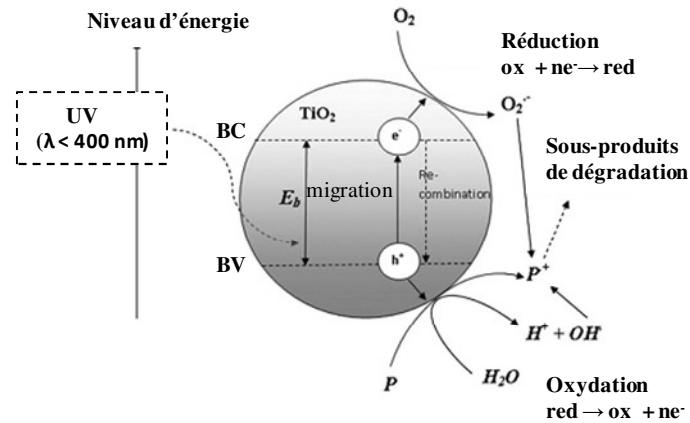


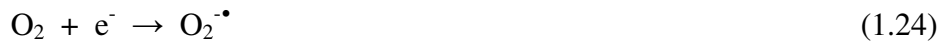
Figure 5. Mécanisme de formation d'une paire électron-trou par photo-excitation du semi-conducteur TiO_2 en présence d'un polluant aqueux (P)

D'autres réactions ont lieu par la suite :

- Bande de valence



- Bande de conduction



Le semi-conducteur le plus performant et le plus couramment utilisé est le TiO_2 de type Degussa P₂₅ dont la forme cristalline est un mélange d'anatase (75%, forte activité photocatalytique) et de rutile (25%). Cependant, certains paramètres tels que la masse du catalyseur, la longueur d'onde des photons émis, la concentration initiale du substrat, la température et le flux radiant influencent la cinétique photocatalytique (Herrmann, 1999). C'est un procédé très efficace et largement utilisé pour le traitement des eaux usées (Chong *et al.*, 2010 ; Kabra *et al.*, 2004 ; Kumar and Davi, 2011 ; Pelaez *et al.*, 2012). Toutefois l'inconvénient majeur de procédé est la désactivation du catalyseur (TiO_2). Ainsi, on se demande s'il est possible de se passer du catalyseur en utilisant seulement les rayonnements UV.

I.6. Ultraviolet (UV) et photochimie

I.6.1. Définition et domaines d'applications des UV

Le rayonnement **ultraviolet** (UV) est un rayonnement électromagnétique caractérisé par une longueur d'onde intermédiaire entre celle de la lumière visible et celle des rayons X (figure 6). Les ultraviolets ont été découverts en 1801 par le physicien allemand J. Wilhelm Ritter qui observa pour la première fois des effets du soleil sur les sels d'argent (AgCl). La gamme UV est habituellement subdivisée en quatre spectres : UV-A, UV-B, UV-C et VUV qui induisent des phototransformations spécifiques vis-à-vis des composés chimiques.

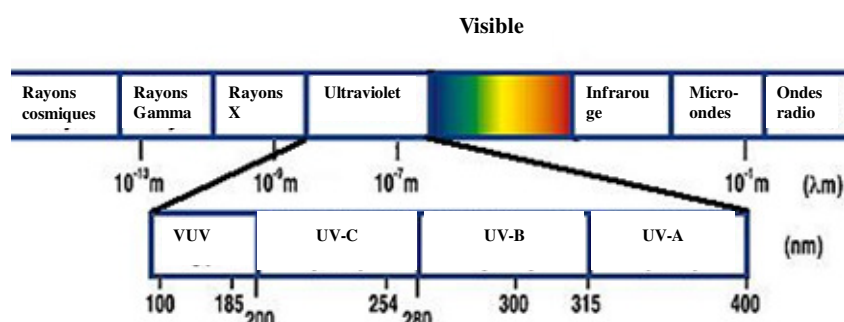


Figure 6. Domaines des spectres électromagnétiques de la lumière et du rayonnement UV

En fonction de la longueur d'onde appliquée, l'effet photochimique se manifeste par différents types de réactions, comme en atteste le tableau IV.

Tableau IV. Régions du spectre électromagnétique UV, énergies correspondantes et applications dans *les Procédés Photochimiques d'Oxydation Avancée* (Litter, 2005).

| Spectres | Longueur d'onde, nm | Energie, kJ.mol ⁻¹ | Types de réactions | Applications |
|----------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| UV-A | 315 - 400 (365*) | 380 - 299 (327*) | Pigmentation de la peau | P.P.O.A |
| UV-B | 280 - 315 | 427 - 380 | Vitamination des aliments | P.O.A |
| UV-C | 200 - 280 (254*, 185**) | 629 - 427 (471*, 646**) | Destructions des micro-organismes | Désinfection et stérilisation |
| UV-V | 100 - 200 (172*) | > 629 (695*) | Formation d'ozone | Autres applications |

En traitement des eaux, l'action du rayonnement UV (UV-C) se manifeste par une perturbation de la structure de l'ADN des micro-organismes en induisant soit à une stérilisation (effet bactériostatique), soit à une destruction (effet bactéricide) de leurs cellules. Une autre voie de destruction de l'ADN par UV-A consiste à produire des radicaux libres qui peuvent endommager le matériel génétique. Le rayonnement solaire peut être utilisé dans certaines applications, mais il faut tenir compte du fait que seulement 3-5% de la lumière UV est présent dans le spectre solaire.

I.6.2. Principes fondamentaux de la photochimie

De manière générale, la photochimie consiste en l'irradiation de la matière par une intensité lumineuse de longueur d'onde convenablement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader, induisant des phototransformations spécifiques vis-à-vis de ces derniers.

D'après la théorie de Planck, chaque absorption correspond à un quantum d'énergie appelé *photon* qui est caractérisé par son énergie (Eq.1) (Silverstein *et al.*, 1991) :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec ΔE = énergie absorbée pour une transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité ; h = constante de Planck ; ν = fréquence ; c = célérité de la lumière et λ = longueur d'onde.

En photochimie, la source lumineuse la plus utilisée est le système de lampe. En plus des lampes classiques notamment les lampes à arcs à vapeur de mercure, d'autres lampes ont récemment été développées pour pallier aux limites des plus anciennes (tableau V) (Braun *et al.*, 1994 ; Vilhunen and Sillanpa, 2010).

Tableau V. Types de lampes utilisées et leurs caractéristiques.

| Lampes | caractéristiques | λ (nm) | Avantages | Inconvénients |
|------------------------------|---|----------------|--|--|
| à incandescence | filament en tungstène porté à haute température par un courant électrique | | Pas de pollution | Perte calorifique |
| lampes et tubes fluorescents | Excitation d'un composé fluorescent déposé sur les parois du tube par décharge électrique | 365 | - | - |
| lampes à excimère | Lampes à vapeur de Xe, Kr fonctionnant sous haute tension (120 kV) | 172 | Robuste et moins cher, écologique, durée de vie élevée | - |
| lampes UV pulsées | sans mercure ; caractéristiques d'émission des corps noirs | | conversion énergie-lumière élevée, pas de pollution | Faible durée de vie comparée aux lampes à arc |
| lampes à arc | basse pression à 40 °C (monochromatique) | 253,7* | Durée de vie élevée, plus utilisées | Source de pollution environnementale, coût énergétique et de nettoyage élevé |
| avec mercure | (* quartz, ** quartz suprasil) | 184,9** | | |
| | moyenne pression à 800 °C (polychromatique) | 360 | | |
| | haute pression à 254 °C (polychromatique) | 254 | | |
| | haute pression à 254 °C (polychromatique) | 436 | | |

En définitive, le choix d'une source de lumière convenable est gouverné par (référence) :

- ✓ une bonne coïncidence entre le spectre d'absorption de la source et celui du composé,
- ✓ le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé,
- ✓ la géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur.

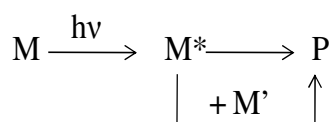
Par ailleurs, il convient de signaler que la désactivation de l'état excité entraîne une dissipation soit par processus radiatif, soit par réactions chimiques. Pour que ces réactions chimiques aient lieu, il faut qu'elles soient plus rapides que les autres processus. En milieu aqueux, les réactions photochimiques semblent plus intéressantes.

I.6.3. Réactions photochimiques en milieu aqueux

Une molécule ne peut être affectée que lorsqu'elle absorbe dans le domaine de l'émission lumineuse, ce qui explique la sélectivité des réactions photochimiques. Ainsi, il résulte de l'interaction entre la matière et l'irradiation lumineuse, deux types de réaction :

➤ réactions photochimiques directes :

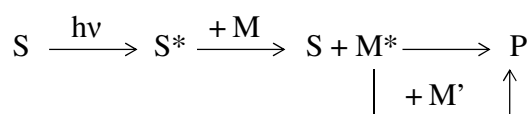
Dans ces types de réactions, une molécule M ayant absorbé les rayonnements électromagnétiques passe à l'état excité M* (instable). Ce dernier peut soit directement former des produits, soit réagir avec d'autres molécules M' pour former à nouveau des produits.



M = molécule
M' = autre molécule
P = Produits
* = état excité

➤ réactions photochimiques indirectes :

Ces réactions mettent en jeu l'excitation des molécules S dites sensibilisateurs, qui s'avèrent plus sensibles aux rayonnements que la molécule à photodégrader M. Par la suite, les sensibilisateurs excités réagissent avec les molécules cibles M pour former les produits finaux.



S = sensibilisateur
M = molécule
M' = autre molécule
P = Produits
* = état excité

En photolyse directe, les sensibilisateurs tels que les molécules d'eau, de dioxygène etc..., sous l'effet d'irradiation forment des espèces tels que l'oxygène singulet, l'anion superoxyde et les radicaux hydroxyles, comme représenté par le schéma réactionnel suivant (Zimina *et al.*, 2000) :



Dans le cas des réactions photochimiques indirectes, les radicaux HO^\bullet sont les acteurs principaux de la dégradation des contaminants dans l'eau. Pour ce qui a trait aux rôles joués dans la dégradation photochimique, Wols *and* Hofman-Caris (2012) ont étudié la dégradation par UV/ H_2O_2 d'une variété de composés organiques d'une matrice (Nieuwegein water) et ont montré qu'une partie de ces composés est éliminée essentiellement par photolyse directe, une partie par les radicaux hydroxyles et enfin une autre partie par les deux combinés. En effet la diversité de leur structure chimique explique la nature différente de leur mode d'élimination. De même, certains auteurs ont montré que la photolyse directe, quoique minoritaire, joue néanmoins un rôle dans la dégradation des composés organiques, et que l'ajout de H_2O_2 précurseurs des radicaux HO^\bullet améliore significativement le rendement (Vilhunen *et al.*, 2010).

I.6.4. Application à la dégradation des polluants organiques

En plus de la désinfection, il est possible d'appliquer la photolyse directe au traitement des eaux et des effluents, sans addition de réactif chimique. En effet, une irradiation de longueur d'onde 254 nm libère un photon correspondant à une énergie de 4,89 eV, nécessaire pour provoquer une rupture homolytique ou hétérolytique dans une molécule. Par exemple la photolyse directe de l'eau permet la génération des radicaux hydroxyles HO^\bullet .

Ainsi, le procédé photochimique est fréquemment utilisé en traitement des eaux comme une barrière efficace contre les micropolluants (Legrini *et al.*, 1993 ; Yuan *et al.*, 2009). Ensuite la combinaison de la photolyse UV et la réaction des radicaux HO^\bullet , garantit l'élimination d'une large gamme des composés (De Laat *et al.*, 1999; Esplugas *et al.*, 2007). Par exemple, les colorants à faible concentrations se décolorent efficacement par photolyse UV directe (254 nm) comme le cas

de la solophenyl Green BLE 155% récemment décrit (Da Silva *and* Faria, 2003). Comparé à d'autres procédés, il a été démontré qu'à concentration moyenne (5-10 mg/L), l'élimination du colorant par la technique photolytique est 2 à 3 fois plus intéressante que par les autres procédés.

Par ailleurs, le NBB, une des molécules cibles de cette étude, a fait l'objet des travaux antérieurs relatifs à son élimination en milieu aqueux par le procédé photochimique. Ball *et al.* (1992) ont étudié la photodégradation du NBB et il en résulte que la décoloration du NBB est accélérée lorsque le peroxyde d'hydrogène est ajouté et retardée en présence du mannitol. Par contre, en mettant dans le milieu un colorant sensible (un «triplet sensitizer dye»), la vitesse de réaction augmente.

En outre, la dégradation par photochimie des tensioactifs en général, et le NP en particulier ne sont pas assez étudiés dans la littérature. Néanmoins, il existe quelques publications sur le sujet, comme par exemple l'étude réalisée par Neamtu et Frimmel (2006b) qui concerne la dégradation du NP sous un simulateur solaire équipé d'une lampe à vapeur de Xe. En effet, il a été montré que la vitesse de dégradation augmente avec le pH du fait de la forte photoréactivité de la molécule déprotonée, mais décroît lorsque la concentration du polluant augmente. Une autre étude menée pour la même molécule concerne la photolyse indirecte par addition de H₂O₂ (Chen *et al.*, 2007). Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons plutôt à l'aspect cinétique de la photodégradation et l'influence de certains inhibiteurs organiques et inorganiques présents dans la matrice avec des conditions expérimentales différentes.

En résumé, la photochimie est une technique simple et propre, d'une mise en œuvre relativement facile et d'entretien relativement léger. En plus, il a été préalablement montré que la photodégradation directe des molécules cibles de notre étude est faisable. Il reste maintenant à essayer d'autres méthodes notamment la sonochimie.

I.7. Ultrasons (US) et Sonochimie

I.7.1. Définition et domaines d'application des US

Situés entre le son (16 Hz à 16 kHz) et les hypersons (> 1 GHz), les ultrasons appartiennent à la gamme de fréquence où le son est imperceptible par l'oreille humaine (>16 kHz) (Mason *et* Lorimer, 1988). Deux principaux paramètres permettent de classer les ultrasons, à savoir la puissance et la fréquence, décrits à la figure 7 :

- suivant l'échelle de **fréquence**, le domaine ultrasonore est divisé entre des *ultrasons de basse fréquence* (16 à 100 kHz), des *ultrasons de haute* (100 kHz à 1000 kHz) et enfin des *ultrasons de très haute fréquence* (supérieure à 1 MHz).

- suivant l'échelle de **puissance**, lorsqu'elle est inférieure à 1 W, ce sont les *ultrasons de faible puissance*. Ici, il n'y a pas d'interaction autre que vibratoire avec la matière et les ultrasons n'induisent pas de modification du milieu qu'ils traversent. Le contrôle non destructif et le diagnostic médical constituent des exemples d'applications de ces types d'ultrasons. Lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10 W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, on est alors dans le domaine des *ultrasons de puissance*. Dans ce cas, par contre, les applications sont destructives.

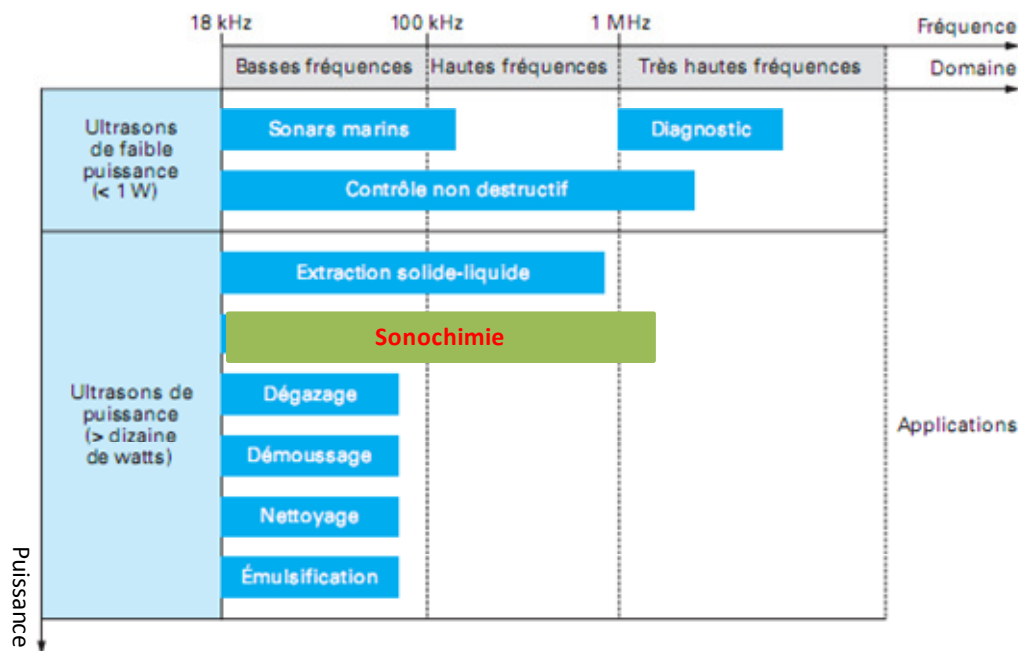


Figure 7. Classification et utilisations des ultrasons (Pétier et al., 2008)

Dans cette étude, il sera donc question d'appliquer les ultrasons pour résoudre certains problèmes environnementaux notamment la contamination chimique des eaux. Ainsi, on fera recours à la sonochimie qui appartient au domaine des ultrasons de puissance. Pour mieux appréhender les phénomènes qui y prennent place, il convient de présenter en détail les principes de base de cette discipline.

I.7.2. Principes fondamentaux

Les ultrasons sont des ondes vibratoires de compression longitudinale dont la propagation induit à la fois une variation spatiale et temporelle de la pression. Les grandeurs physiques qui les

caractérisent sont notamment la fréquence f (hertz ou cycle par seconde), la longueur d'onde λ (m), la vitesse de propagation ou célérité c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), telle que :

$$\lambda = c/f \quad (\text{Eq. 2})$$

et la puissance P (W) qui permet de quantifier l'énergie ultrasonore transmise au milieu soumis aux ultrasons.

Dans l'ensemble, l'onde ultrasonore consiste en une succession répétitive de compression et de raréfaction (Gogate *et al.*, 2003). La fréquence et l'amplitude sont donc les propriétés les plus immédiates qui traduisent l'alternance compression-raréfaction d'une onde de pression. Une forme simplifiée de l'évolution temporelle de la pression $P(t)$ à un point donné d'un milieu élastique (gaz, liquide et solide) est donnée par l'équation (Eq.3) et représentée par la figure 8:

$$P(t) = P_A \sin 2\pi f t \quad (\text{Eq. 3})$$

Où P_A représente l'amplitude de pression maximale, t le temps; f la fréquence.

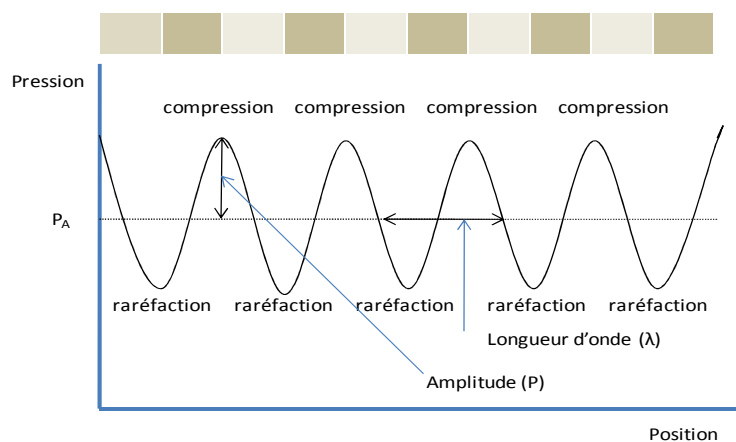


Figure 8. Déplacement d'une onde sonore

Lorsqu'une onde se propage dans un milieu, il en résulte deux formes d'agitation du fluide. Du fait de la compressibilité du liquide, il apparaît un mouvement d'oscillation des éléments de liquide autour de leur position d'équilibre. À cela s'ajoute un mouvement d'ensemble provoqué par la propagation de l'onde. En fonction du milieu et de la nature de propagation, certaines contraintes apparaissent, notamment la contrainte de transmission, de réflexion et d'ondes stationnaires.

Ainsi, lorsqu'on se limite à une dimension dans le sens de propagation, l'impédance acoustique constitue un paramètre très important dans la transmission des ondes, calculée selon :

$$Z = \rho c \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec Z impédance acoustique ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), ρ masse volumique du milieu ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et c vitesse du son dans le milieu ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Dans le cas d'une onde progressive planaire ou sphérique (dimension 2 ou 3), viennent s'ajouter les paramètres tels que la pression acoustique P_A et l'intensité ultrasonore I qui sont liées par l'impédance acoustique Z comme donnée par l'équation suivante :

$$I = P_A^2 / 2Z \quad (\text{Eq. 5})$$

Pour une onde se propageant d'un milieu A vers un milieu B, le coefficient de transmission et de réflexion que nous représentons respectivement par T et R sont donnés par les relations suivantes :

$$T = 2Z_B / (Z_A + Z_B) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$R = (Z_B - Z_A) / (Z_A + Z_B) \quad (\text{Eq. 7})$$

Lorsque les impédances sont proches, alors T est sensiblement égal à 1 et par conséquent la transmission est meilleure. En outre, lorsque l'impédance du second milieu est faible, c'est-à-dire $R < 0$, alors on tend vers une réflexion totale. C'est ce qui explique la non-transmission de l'onde ultrasonore de l'eau vers l'air.

I.7.3. Production des ultrasons

La génération des ultrasons nécessite un convertisseur d'énergie, d'une forme en une autre. Le transducteur est le système le plus indiqué pour transformer l'énergie électrique en ondes mécaniques de la gamme des ultrasons. Les applications des ultrasons étant très diverses, il n'est pas possible de décrire tous les procédés de génération pour chacune d'elle. Néanmoins, on citera les trois grands types de transducteurs couramment rencontrés, notamment le sifflet acoustique (Mason *et* Lorimer, 1988), les transducteurs magnétostrictifs et les transducteurs piézoélectriques. Dans ce travail, on décrira essentiellement les transducteurs destinés à la sonochimie, notamment les transducteurs électromécaniques.

I.7.3.1. Transducteurs électromécaniques

Ce sont les plus répandus des transducteurs utilisés pour la production des ultrasons. Ils fonctionnent soit par magnétostriction soit par piézoélectricité.

Découvert en 1847 par Joule (Briquard, 1983), les transducteurs magnétostrictifs utilisent des matériaux ferromagnétiques (fer, nickel et leurs oxydes ou autres alliages) qui ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe. Un courant alternatif passant

à travers un cylindre ferromagnétique entouré d'un solénoïde induit un champ magnétique qui provoque la contraction et la dilation du matériau. C'est ce qui crée la vibration mécanique à l'origine de l'onde acoustique. L'inconvénient majeur de cet équipement est qu'il ne permet pas de produire des ultrasons allant au-delà de 120 kHz.

L'effet piézoélectrique fut découvert quant à lui par les frères Curie (Pierre et Jacques) en 1880 quand ils constatèrent qu'un cristal en quartz soumis à une contrainte mécanique devient électriquement polarisé (Curie *and* Curie, 1880). Comme en magnétostriction, l'effet inverse existe et fut découvert un an plus tard par Lippman. Les transducteurs piézoélectriques pour produire les ultrasons utilisent donc l'effet inverse. En sonochimie par exemple, les céramiques les plus utilisées sont en titanate et zirconate de plomb (PZT, c'est-à-dire PbTiZrO_3). D'autres matériaux piézoélectriques existent, notamment le quartz, le titanate de barium (BaTiO_3) et le niobiate de lithium (LiNbO_4).

L'avantage de ce type de transducteur est qu'il est capable de délivrer les ondes progressives à des fréquences allant jusqu'au mégahertz. Néanmoins, sa limite est qu'elle opère à une fréquence donnée, caractéristique de la céramique employée.

I.7.3.2. Réacteurs sonochimiques

Nous décrivons ici brièvement les principaux types de sonoréacteurs rencontrés à l'échelle du laboratoire et surtout utilisés pour la dégradation sonochimique des espèces polluantes. Les réacteurs ici présentés fonctionnent en général avec des convertisseurs piézo-électriques. Ils sont préalablement conçus et destinés à d'autres applications industrielles. Les réacteurs sonochimiques sont conçus à base de deux principes différents : les bacs et les sondes.

➤ **Les bacs :** C'est le système le plus répandu car très simple de conception et généralement constitué d'une enveloppe sur les parois de laquelle sont fixés les transducteurs (figure 9). Les diverses configurations de réacteurs basés sur ce concept se différencient essentiellement par leur géométrie.

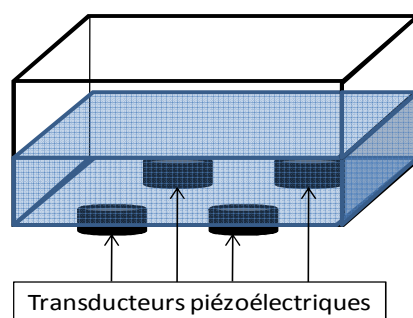


Figure 9 : Schéma d'un bac à ultrasons

➤ **Les sondes :** C'est le système le plus largement utilisé comme réacteur sonochimique, il consiste à immerger l'émetteur dans la solution à traiter. La vibration mécanique émise se propage le long de l'émetteur jusqu'à un embout interchangeable. En fonction de la façon dont l'émetteur est immergé (par-dessus ou par-dessous), le système prend respectivement le nom de sonde à ultrasons (sonotrode) et de cup-horn (figure 10). Le contact est direct ou indirect comme précédemment pour le bac. Un système de double enveloppe pour assurer le contrôle de la température grâce à la circulation d'un fluide est envisageable.

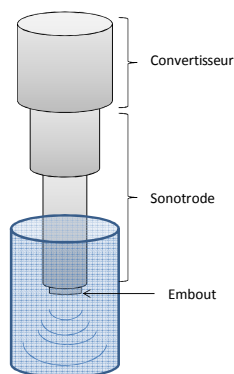


Figure 10. Montage d'une sonde ultrasonore

Tout compte fait, le choix d'un type de réacteur est fonction de l'utilisation qu'on en fera et des objectifs que l'on s'est fixé. Cependant, des discussions plus détaillées des différents types des réacteurs sonochimiques peuvent être trouvées dans certaines références (Gondrexon *and* Gonthier, 1994 ; Pandit *and* Moholkar, 1996; Keil *and* Swamy, 1999; Gogate *et al.*, 2001b).

I.7.4. Cavitation acoustique

Des phénomènes physiques et chimiques peuvent être induits lorsque des ultrasons sont émis dans un milieu liquide, résumés par la figure 11. A priori, la dissipation de l'énergie acoustique dans le liquide peut entraîner l'élévation de la température. En plus, cette dissipation crée un gradient de quantité de mouvement, provoquant un mouvement macroscopique du fluide, appelé courant acoustique. Ensuite le phénomène pouvant apparaître seulement à haute fréquence à la surface du liquide, est la fontaine acoustique. Dans ce cas, les ultrasons sont en effet couramment utilisés à des fins de nébulisation. Enfin le phénomène de cavitation acoustique peut aussi apparaître. Contrairement à la cavitation hydrodynamique, on ne cherche généralement pas à éviter ce phénomène dans la plupart des applications ultrasonores industrielles. Etant donné que nous recherchons dans ce travail les effets chimiques induits pour éliminer les polluants organiques, nous nous focaliserons uniquement sur le cas de la cavitation acoustique.

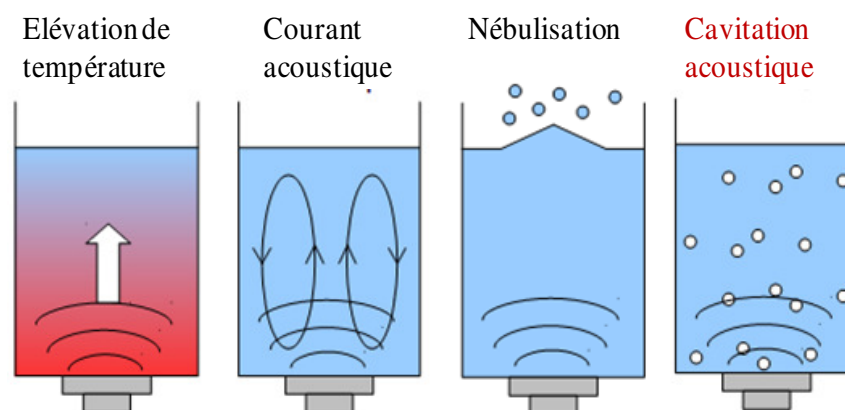


Figure 11. Effets induits par ultrasons

I.7.4.1. Processus de cavitation

D'abord, la propagation de l'onde acoustique de compression génère dans le liquide des oscillations de la pression par rapport à la pression hydrostatique. La variation est de faible amplitude, quelques atmosphères. Elle est toutefois suffisante pour engendrer des ruptures de la cohésion du liquide (la distance moléculaire critique, R pour les molécules d'eau est 10^{-8} m, Vajnhandl *et al.*, 2005) au voisinage de microparticules en suspension. Il se crée des cavités constituées des microbulles : c'est la *naissance* de la bulle de cavitation.

Ensuite, l'intérieur de bulles créées s'équilibre par diffusion de gaz, de composés dissous et par vaporisation du liquide. La bulle pulse en phase avec l'onde incidente. Dans la période de dépression, le volume de la bulle augmente. La bulle se rétracte dans la période de compression. Ces fluctuations s'accompagnent de diffusion de la matière vers l'intérieur dans la phase de compression. La valeur nette des échanges étant proportionnelle à la surface de l'enveloppe de la cavité, la quantité de matière entrante est supérieure à la quantité de matière expulsée. En conséquence, le volume de la bulle s'accroît progressivement à chaque cycle : c'est la *croissance*.

Enfin, lorsque la bulle atteint sa taille de résonance (celle-ci dépend de l'onde incidente) son diamètre augmente brusquement dans la phase de dépression. La phase d'expansion s'achève par un effondrement de la cavité à l'inversion du cycle: c'est l'*implosion*.

Le diamètre de résonance d'une bulle de cavitation dans l'eau est fourni par l'équation suivante (Mason *and* Lorimer, 2002) :

$$D = 6,62/\nu \quad (\text{Eq. 8})$$

D = diamètre de la bulle (m)

ν = fréquence de la pulsation (kHz).

Ce diamètre diminue donc lorsque la fréquence des ultrasons augmente. L'implosion s'accompagne des jets de liquide se déplaçant à une vitesse de 100 m/s (Henglein, 1987). De même, l'effondrement brutale de la bulle de cavitation s'accompagne de l'émission d'un flash lumineux dont le spectre se situe dans le domaine de l'ultraviolet jusqu'à 190 nm : c'est le *phénomène de sonoluminescence*.

En définitive, le phénomène de cavitation acoustique, consiste à trois différentes étapes successives : la naissance, la croissance et l'implosion lorsque la bulle atteint sa taille critique (Suslick, 1990) résumé dans la figure 12.

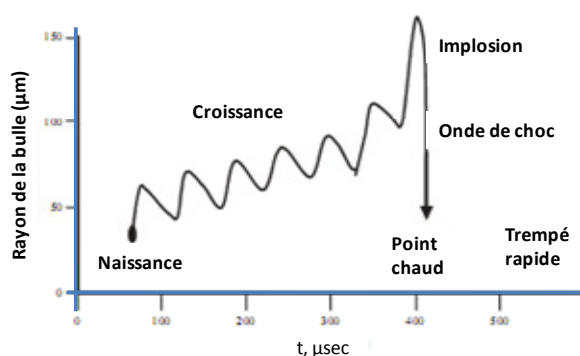


Figure 12. Evolution d'une bulle de cavitation

I.7.4.2. Types de cavitation

On dénombre deux sortes de cavitation acoustique : stable et transitoire (Neppiras, 1980b ; Neppiras, 1984 ; Mason *and* Lorimer, 1987). La cavitation est dite stable lorsqu'une fois créées, les bulles pulsent de façon non linéaire autour d'une taille moyenne pendant plusieurs cycles acoustiques. Elles peuvent ensuite, soit coalescé et dégazer, soit disparaître par dissolution. Par contre, lorsque leur durée de vie est inférieure à un cycle de pression/dépression, ce sont des bulles dites transitoires. Elles apparaissent lorsque la puissance ultrasonore est suffisamment élevée, au dessus de 10 W.cm^{-2} (Mason *and* Lorimer, 1987). Ce sont les paramètres tels que la pression, la température, les gaz dissous, etc, qui déterminent la taille, la durée de vie et le comportement des bulles.

Par ailleurs, la notion de seuil de cavitation se réfère à la valeur de l'intensité acoustique en-dessous de laquelle, il n'y a aucune cavitation (Rochon, 1969). En effet, il a été rapporté qu'aucune réaction n'est observée en-dessous du seuil de cavitation (Floger *and* Barnes, 1968). Elle croit en fonction de la fréquence de l'onde progressive. En conséquence, au-dessus de la puissance maximale, les effets sonochimiques sont atténués (Floger *and* Barnes, 1968). Toutefois, pour tenter d'expliquer les phénomènes engendrés par la cavitation acoustique, certaines théories ont vu le jour.

I.7.4.3. Modèles théoriques

C'est dans l'optique d'expliquer l'origine de la sonoluminescence créée lors de l'effondrement de la bulle que deux théories contradictoires et complémentaires ont été admises : la théorie du point chaud et les théories électriques.

➤ Théorie du point chaud (hot spot) :

Selon Nolting *and* Neppiras, 1950, la bulle de cavitation emmagasinerait une énorme énergie acoustique qui est libérée lors de son implosion. En plus, l'effondrement brutal de la bulle provoque localement une hausse considérable de la température et de la pression (Nolting *and* Neppiras, 1959 ; Suslick, 1983) qui peuvent être évaluées à partir de l'équation déduite des travaux de Lord Rayleigh, (1917):

$$\text{– température maximale} \quad T_{max} = T_0 \left[\frac{Pm}{P} (\gamma - 1) \right] \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\text{– pression maximale} \quad P_{max} = P \left[\frac{Pm}{P} (\gamma - 1) \right]^{\gamma/\gamma - 1} \quad (\text{Eq. 10})$$

T_0 = température du liquide (K),

γ = rapport polytropique des gaz (c_p/c_v : rapport des capacités thermiques massiques à pression et volume constants),

P = pression dans la bulle à son maximum d'expansion, généralement la pression de vapeur du liquide (Pa),

Pm = pression dans le liquide au moment de l'effondrement (Pa).

Dans le cas de l'eau, au stade final de l'implosion, le calcul fait apparaître une température supérieure à 5200 °C et une pression au-dessus de 500 bars (Suslick *et al.*, 1986). La durée de la contraction de la bulle dépend du rayon maximal de la bulle en expansion (R_m). Elle est normalement inférieure au 5^e de la période de vibration.

La durée τ de l'effondrement s'écrit :

$$\tau = 0,915 R_m (\rho/P_m)^{1/2} \quad (\text{Eq. 11})$$

τ = durée de l'effondrement (s),

ρ = masse volumique du liquide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$),

R_m = rayon maximal de la bulle en expansion (m) et

P_m = pression à l'extérieur de la bulle au début de l'effondrement (Pa).

Elle est brève d'environ 1 μ s, provoquant une succession de réchauffement et de refroidissement dans le voisinage avec une vitesse d'une extrême rapidité d'environ 10^{10} K/s.

Selon Flint *and* Suslick (1991) les conditions thermiques qui ont précédé l'effondrement de la bulle de cavitation provoquent l'excitation des molécules qui passent à des niveaux d'énergie très élevée. Et le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons qui sont caractérisés par une énergie correspondante à la transition électronique atteinte lors de l'effondrement. Pour les auteurs ayant décrit la théorie du point chaud, la sonoluminescence a une origine thermique qui se manifeste lors de la recombinaison électron-molécule ionisée. Néanmoins, certains chercheurs ont proposé une autre approche.

➤ Théories électriques

Tous les auteurs tombent d'accord sur la production énorme de la chaleur lors de l'effondrement de la bulle, qui se manifeste par une forte élévation de la température. Toutefois, la compréhension de l'origine de l'émission lumineuse reste très controversée. Un groupe de chercheurs rejettent l'hypothèse selon laquelle les flashes de lumière produits lors de l'implosion de la bulle soient provoqués par une élévation thermique (Margulis, 1969 ; Margulis, 1985). Selon eux, les lois de thermodynamique classique ne sont pas adaptées pour évaluer une telle température du fait des différents niveaux d'énergie accédés par les molécules. De même, ils soutiennent que d'autres aspects comme la déformation de la bulle par l'onde acoustique, l'inhibition de l'implosion par les gaz contenu dans la bulle ou même l'éclatement de la bulle sont omis et mettent en cause l'hypothèse selon laquelle la sonoluminescence ait une origine thermique.

Ainsi, des théories basées sur les phénomènes électriques ont été développées (Margulis, 1990 ; Margulis, 1992 ; Lepoint *and* Mullie, 1994). En effet elles s'appuient sur l'existence de champs électriques locaux intenses liés à des effets d'orientation moléculaire. Ces champs seraient à l'origine de décharges électriques au sein du milieu. Une analogie numérique entre la sonochimie et la chimie du plasma établit par Lepoint *et* Mullie (1994) a conduit à la conclusion selon laquelle l'origine de la cavitation chimique serait une décharge électrique de type couronne causée par un processus de fragmentation.

Plus récemment, en réussissant à créer une unique bulle d'argon dans une solution d'acide sulfurique soumise à l'action d'ondes sonores (18 kHz), Flannigan *et* Suslick (2005) ont obtenu et mesuré le spectre du flash de lumière. Selon leurs mesures, la température locale dans la bulle lors de son implosion atteignait les 15.000 K. Ils rejoignent donc Lepoint *et* Mullie (1994) pour en conclure qu'un plasma s'était bel et bien formé.

I.7.5. Sonochimie des milieux aqueux et zones de réaction

La sonolyse de l'eau est l'une des réactions sonochimiques les plus largement étudiées. La formation et l'évolution de la bulle de cavitation sont les événements essentiels de l'action des ultrasons pour l'environnement. Quand la vapeur d'eau, les gaz dissous et les substances organiques sont exposés aux conditions extrêmes de la bulle de cavitation, la rupture de liaisons a lieu instantanément (Adewuyi, 2001).

Ainsi, la sonolyse génère respectivement les radicaux hydroxyles HO^\bullet et l'atome d'oxygène O^\bullet par dissociation thermique de l'eau et de dioxygène (figure 13, équations 1-4). En présence de l'oxygène moléculaire, les radicaux perhydroxyles sont susceptibles de se former (figure 13, équations 5). En absence de tout soluté, les premiers radicaux formés pourraient se recombinaison pour former H_2O , O^\bullet et O_2 , puis éjectés dans la solution (figure 13, équations 8-10). Ensuite, les radicaux formés sont diffusés dans la solution, en même temps que le peroxyde d'hydrogène libérés à partir de la combinaison des radicaux HO^\bullet et HOO^\bullet (figure 13, équations 11 et 12). D'un autre côté, les radicaux H^\bullet et HO^\bullet réagissent avec les H_2O_2 (figure 13, équations 15 et 16).

Il résulte de la sonolyse de l'eau en présence de l'oxygène deux types de réaction :

- les réactions à privilégier, qui conduisent à la formation des espèces oxydantes telles que HO^\bullet , HOO^\bullet et H_2O_2 , capables dégrader les polluants organiques (figure 13, équations 1, 3, 4, 5, 11, 12 et 13)
- les réactions inhibitrices qui consomment les espèces oxydantes formées, ce qui diminue l'efficacité du système (figure 13, équations 10, 15 et 16).

I.7.6. Zones de réaction sonochimique

La bulle de cavitation est considérée comme un microréacteur et constitue le siège de toutes les réactions sonochimiques (Griffing *and* Sette, 1953 ; Margulis, 1992). Quand la sonolyse aqueuse se déroule en présence de solutés organiques, un certain nombre de processus chimiques dépendant de la nature physique et chimique du soluté peut avoir lieu (Yang *et al.*, 2007). D'après la théorie du point chaud, les réactions sonochimiques peuvent avoir lieu dans trois régions (Adewuyi, 2001) comme le montre la figure 13: (i) à l'intérieur de la bulle de cavitation, (ii) à l'interface bulle-solution et (iii) dans la solution.

Ainsi, pour prédire le comportement d'une molécule dans une solution aqueuse et sa capacité à pénétrer dans une bulle, à réagir à l'interface, ou à rester au cœur de la solution, Heinglein (1991) a étudié le rapport d'hydrophobicité (nombre de groupes hydrophobes sur le nombre de groupes hydrophiles) de plusieurs composés organiques. Il a montré par exemple, pour

un composé comme l'éthanol, qui présente deux sites d'hydrophobicité (atomes de carbone) et un site d'hydrophilie (groupe hydroxyle), son rapport d'hydrophobicité est 2, alors que celui de l'hexanol est 6. Enfin, il en déduit que, lorsque le rapport d'hydrophobicité est faible, la solubilité est plus importante et par conséquent la réaction sonochimique a principalement lieu dans la solution. Par contre lorsque le rapport est élevé, le composé est difficilement soluble en milieu très dilué. Leur volatilité est toutefois assez faible pour les permettre de réagir au cœur de la solution. Dans ce contexte, l'interface constitue un milieu idéal. Seuls les composés volatils dont le rapport d'hydrophobicité est élevé peuvent réagir dans la bulle de cavitation (voir figure 13).

En ce qui concerne la localisation des réactions chimiques, l'objectif ici n'est pas de fournir une liste complète de travaux réalisés, car ce sujet est largement discuté dans la littérature et les auteurs s'accordent sur l'existence des trois zones précédemment décrites (Suslick *and* Hammerton, 1986 ; Henglein *and* Karmann, 1985 ; Adewuyi, 2001). De manière générale, l'on peut retenir essentiellement deux mécanismes de décomposition sonochimique des molécules de substrat, il s'agit de l'action directe (pyrolyse) et de l'action indirecte (attaque radicalaire).

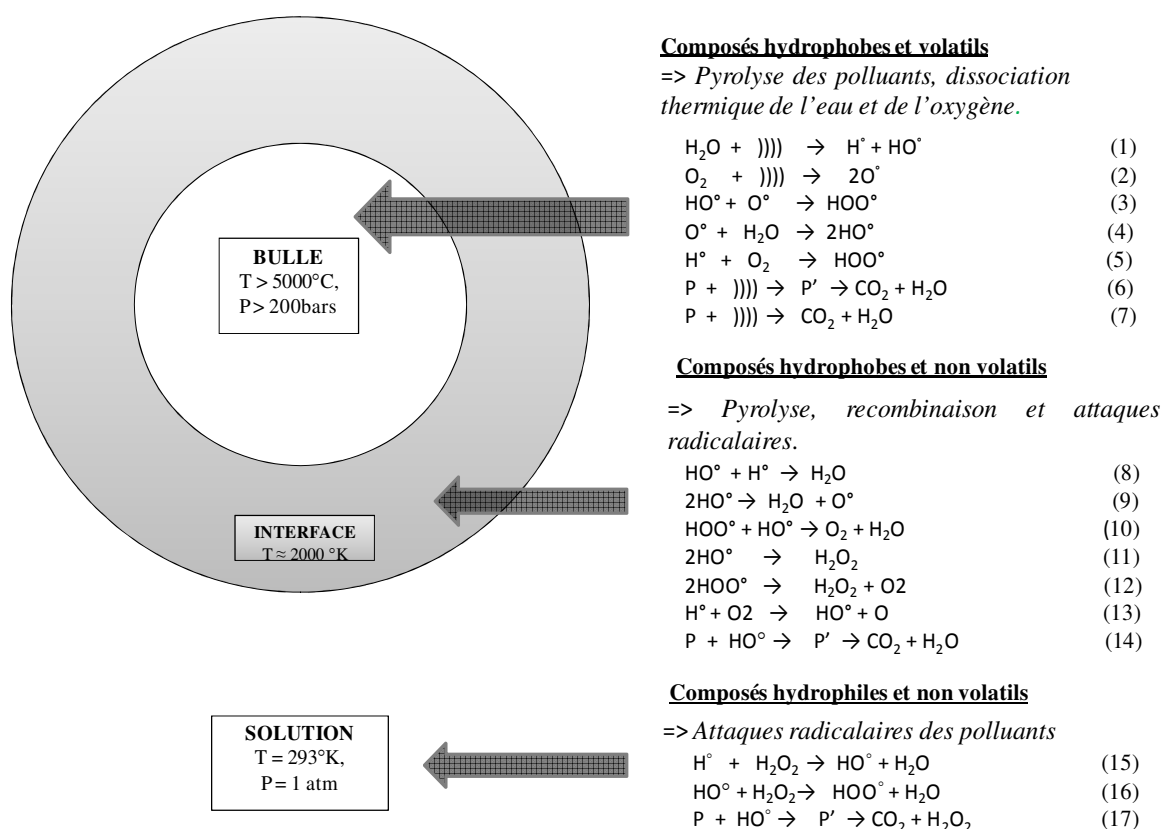


Figure 13 : Bulle de cavitation : zones réactionnelles et réactions de dégradation des polluants

I.7.7. Paramètres influençant les réactions sonochimiques

Les conditions ambiantes du système de réaction peuvent largement influencer sur l'intensité de la cavitation, ce qui affecte directement la vitesse de réaction et / ou le rendement. Ces conditions comprennent quelques paramètres que nous avons regroupés en 3 familles, à savoir les paramètres liés à la technique, les paramètres liés au milieu réactionnel et ceux liés au composé à dégrader. Ici, il ne sera pas question de décrire en détail chacun de ces facteurs, nous nous contenterons juste de les présenter et de les définir.

I.7.7.1. Paramètres liés à la technique

- **Puissance et intensité acoustique**

La puissance ultrasonore affecte la cavitation acoustique en accroissant la population des bulles. Ceci se traduit par une augmentation du nombre de radicaux HO[•] (Henglein, 1987). De nombreux auteurs ont montré que lorsque la puissance délivrée au mélange réactionnel augmente, la vitesse de la réaction croît jusqu'à un maximum, puis, après un optimum, décroît avec une augmentation continue de la puissance (Gutierrez *and* Henglein, 1990).

- **Fréquence**

Bien qu'intervenant de plusieurs façons dans la cavitation ultrasonore (Hua *and* Hoffmann, 1997, Mason *and* Lorimer, 2002), ce paramètre a longtemps été ignoré en raison de l'utilisation préférentielle des ultrasons de basse fréquence. C'est à l'issue des travaux de Pétrier *et al.* (1992) que la fréquence devient l'un des paramètres fondamentaux dans la conception des réacteurs ultrasonores. En effet, ce travail a permis de mettre en évidence une production radicalaire plus importante à haute fréquence qu'à basse fréquence. En plus, ce résultat s'est accompagné de la démonstration d'une meilleure efficacité à haute fréquence pour la dégradation des polluants organiques (Pétrier *et al.*, 1994). Il convient de noter que la suite de la recherche fondamentale menée par l'équipe de Pétrier a montré que les meilleurs effets sonochimiques sont produits dans la plage de 200 à 300 kHz (Jiang *et al.*, 2006).

- **Géométrie du réacteur**

Il convient de bien dimensionner le réacteur en fonction des attentes, de la gamme de concentration des substrats à dégrader, de la hauteur du liquide, etc.... Dans tous les cas, elle conditionne la répartition de l'onde ultrasonore. Elle affecte aussi l'intensité de la cavitation et la distribution du processus de cavitation (Gogate *and* Pandit, 2000).

En plus des paramètres précités liés à la technologie ultrasonore utilisée, il existe d'autres facteurs sur lesquels l'on peut jouer pour améliorer le rendement du procédé, il s'agit des propriétés du liquide du milieu réactionnel.

- **pH**

En sonochimie, le pH joue un rôle très important dans la dégradation des polluants chimiques en milieu aqueux, parce qu'il modifie leurs propriétés physiques par ionisation des groupements fonctionnels. En général à pH acide, un composé hydrophile subit la protonation et par conséquent son hydrophobicité croît (Jiang *et al.*, 2002). Ainsi la forme protonée devient prédominante et dans ces conditions sa dégradation augmente. Par contre en milieu basique, il prend une forme ionique qui accroît sa solubilité donc ralentit sa dégradation. Toutefois, la sonolyse d'une solution aqueuse saturée en air ou en azote, conduit à l'abaissement du pH du milieu. Cette situation peut se justifier par la formation des acides nitreux et nitriques par oxydation du diazote (1.35-1.39) (Virtanen *and* Ellfolk, 1950 ; Pétrier *et al.*, 2008, Moumeni *et al.*, 2012). Le processus de formation de ces acides est représenté par les équations ci-dessous (1.35-1.39).



- **Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques du milieu liquide (pression de vapeur, la tension superficielle, la viscosité, la présence des impuretés gazeux etc...) que lui transmet le composé à dégrader, affectent crucialement les performances du procédé sonochimique. Le processus de cavitation (taille initiale des noyaux produits, début de cavitation et nombre de cavités produites) dépend principalement de ces propriétés. Le début de cavitation peut être défini comme la puissance minimale nécessaire pour que le processus de cavitation soit optimal (Mason, 1990). Bref, les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel influencent fortement la cavitation acoustique et par conséquent les effets chimiques induits qui améliore ou non l'efficacité du procédé pour la dégradation des composés organiques (Gogate, 2002; Gogate *et al.*, 2001b).

I.7.7.2. Paramètres liés au milieu réactionnel

- **Viscosité**

La viscosité affecte le seuil de cavitation. Lorsqu'elle augmente, la puissance nécessaire à l'obtention du seuil de cavitation croît en même temps. En fait, les liquides visqueux requièrent de fortes variations de la pression acoustique pour entrer en cavitation. La dynamique des bulles est amortie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohésion du liquide. Ainsi la faible viscosité du liquide favorise l'efficacité du procédé.

- **Tension superficielle**

La tension superficielle influence aussi la taille des bulles donc le seuil de cavitation. Le choix d'une faible tension de surface est judicieux pour obtenir un bon rendement du procédé (Gogate, 2008).

- **Pression de vapeur et pression statique du liquide**

Une élévation de la pression ambiante de la réaction se traduit généralement par une augmentation globale de l'effet sonochimique (seuil de cavitation, intensité de la cavitation, vitesse réactions chimiques) en raison de la diminution de la pression de vapeur du mélange. La diminution de la pression de vapeur augmente l'intensité de l'implosion, ce qui accroît l'énergie acoustique produite sur la cavitation acoustique (Gogate, 2008 ; Pétrier *et al.*, 2008).

- **Température**

La température est un paramètre important qui a une influence complexe. Il modifie la viscosité du milieu, la concentration en gaz dissous et la pression de vapeur. La plupart des réactions sonochimiques se trouvent donc favorisées par l'abaissement de température (Gaddan *and* Cheung, 2001 ; Sehgal *et al.*, 1981).

- **Gaz dissous**

Une solution soumise aux irradiations ultrasonores nécessite en plus des particules en suspension, des gaz dissous pour démarrer le processus de cavitation. De même, la croissance de la bulle résulte essentiellement des échanges gazeux entre la bulle et la solution. Ainsi, les deux phénomènes, nucléation et cavitation, sont asservis à la teneur en gaz du liquide. Un gaz peu soluble dans le liquide est favorable à l'intensité de cavitation par contre lorsque sa solubilité est élevée, il augmentera la population des bulles qui vont alors coalescer, dégazer et amortir la propagation de l'onde (Pétrier *et al.*, 2008). De même, un gaz qui présente un rapport polytropique faible et une forte conductivité thermique s'opposera à la compression de la cavité avec une température et une

pression plus faibles que celles obtenues pour un gaz de γ élevé et de faible conductivité thermique (gaz rares).

I.7.7.3. Paramètres liés aux polluants à dégrader

Ces sont des propriétés qu'impose le composé à dégrader au milieu réactionnel. Il s'agit :

- **Concentration**

Il semble que l'effet de concentration sur la sonodégradation de composés est directement lié à leurs propriétés physicochimiques et par conséquent aux zones de réaction (figure 13). A forte concentration du composé (non volatile) se dégradant à l'interface où sont concentrés les radicaux HO[•], ces derniers se recombinent faiblement et réagissent fortement avec le composé. Par contre à faible concentration, la probabilité de subir les attaques radicalaires décroît car la recombinaison des radicaux est prédominante (Moumeni *et al.*, 2012) .

- **Hydrophobicité / hydrophilie**

Ces caractères jouent un rôle très déterminant dans la localisation des composés à dégrader par sonolyse. En plus, ces caractères dépendent fortement de la pression de vapeur et de la constante de Henry qui définit la solubilité (Doubla, 1989). En fonction de ces propriétés physiques, les composés organiques peuvent être classés en trois familles : (i) les composés hydrophobes et volatils, (ii) les composés hydrophobes et non volatils, (iii) et enfin les composés hydrophiles. D'après la théorie du "point chaud" la dégradation de ces composés peut respectivement avoir lieu dans trois régions différentes (Adewuyi, 2001) : à l'intérieur de la bulle, à l'interface bulle/solution et dans la solution (voir figure 13). Cependant l'accumulation dans l'une des zones et la dégradation d'un composé dépend fortement de son hydrophobicité (Henglein *and* Kormann, 1985). Plus il est hydrophobe, plus il accède à l'interface zone à forte concentration des radicaux HO[•] et se dégrade alors plus vite (Park *et al.*, 2011).

Lorsque tous ces paramètres sont réussis, il est bien évident que le procédé sonochimique soit très indiqué pour l'élimination des polluants chimiques en milieu aqueux.

I.7.8. Sonodégradation des composés organiques

Ces dernières décennies, à cause d'une nécessité grandissante d'éliminer les contaminants chimiques dans les eaux usées, l'utilisation des ultrasons de puissance a été explorée avec un grand intérêt (Hoffmann *et al.*, 1996; Hua *and* Hoffmann, 1996 ; Hua *and* Hoffmann, 1997; Pétrier *et al.*, 1992, 1998; Pétrier *and* Francony, 1997). Le mode d'élimination et les rendements sont liés aux caractéristiques physicochimiques des composés.

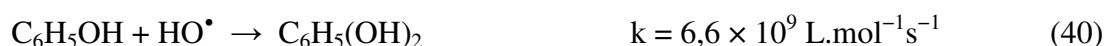
I.7.8.1. Quelques exemples

De manière générale, les ultrasons se montrent bien adaptés à la dégradation des composés volatils et/ou hydrophobes (Colarusso *and* Serpone, 1996 ; Pétrier *et al.*, 1999). Ce type de composés se caractérise par une valeur élevée de la constante de Henry, ce qui leur permet de diffuser facilement dans la bulle où ils sont pyrolysés lors de l'effondrement. C'est l'exemple des organohalogénés volatils, de certains dérivés sulfurés, du benzène, du chlorobenzène, et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Par contre, les composés hydrophiles à faible constante de Henry, notamment les alcools, les pesticides, les tensioactifs, les phénols et les colorants n'ont pas accès à la bulle de cavitation. Dans ce contexte, ils sont dégradés par attaques radicalaires à l'interface et/ou dans la solution.

De nombreux articles font état de la destruction des polluants organiques par sonolyse (Hoffmann *et al.*, 1996 ; Goskonda *et al.*, 2002 ; Vajnhandl *et al.*, 2005 ; Liang *et al.*, 2007 ; Pang *et al.*, 2011). Quelques exemples sont décrits ci-dessous, notamment en lien avec les composés aromatiques, car les plus couramment retrouvés dans les rejets.

Goskonda *et al.* (2002) ont examiné l'utilisation des ultrasons pour minéraliser un certain nombre de polluants organiques. Il a été montré que les composés tels que 4-chlorophénol (4-CP), 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), 4-chloro-3,5-diméthylphénol (4-C-3,5-DMP), 4-fluorophénol (4-FP), 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), 2-amino-4,6-dinitro-toluène (2-ADNT), et 4-amino-2,6-dinitrotoluène (4-ADNT) peuvent être dégradés par ultrasons. La libération des ions Cl^- et NO_3^- est la preuve de la minéralisation totale de ces composés. Cependant, l'ajout du dodecyl sulfate de sodium ou l'acide humique a augmenté légèrement la vitesse de sonodégradation du 4-CP. D'après les auteurs, cette augmentation est due à la présence simultanée des substrats à forte activité de surface qui sont capables de réduire la tension de surface, augmentant ainsi les sites de cavitation.

Pétrier *et al.* (1994) ont conclu que les radicaux HO^\bullet sont impliqués dans la dégradation du phénol et les produits de dégradation ont été identifiés comme l'hydroquinone, le catéchol et le benzoquinone. En plus, ces auteurs ont rapporté que les radicaux HO^\bullet , issus de la dissociation thermique de l'eau lors de l'effondrement de la bulle, subissaient une compétition entre les réactions de recombinaison et la réaction avec le substrat.



Mahamuni *and* Pandit (2006) ont identifié les mêmes produits lors de la dégradation ultrasonore du phénol. Comme résumé, Pang *et al.* 2011 ont suggéré un mécanisme de sonodégradation des composés contenant les noyaux aromatiques ou hétérocycliques, qui implique

les radicaux HO^\bullet , donnant lieu à des produits intermédiaires tels que cités par Pétrier *et al* (1994). Ensuite, une seconde phase des réactions radicalaires conduit à la formation des acides minéraux tels que les acides formique, oxalique, maléique, succinique et propionique qui peuvent éventuellement se convertir en CO_2 et H_2O aboutissant à une minéralisation totale du phénol (Pang *et al.*, 2011), mentionnée figure 14.

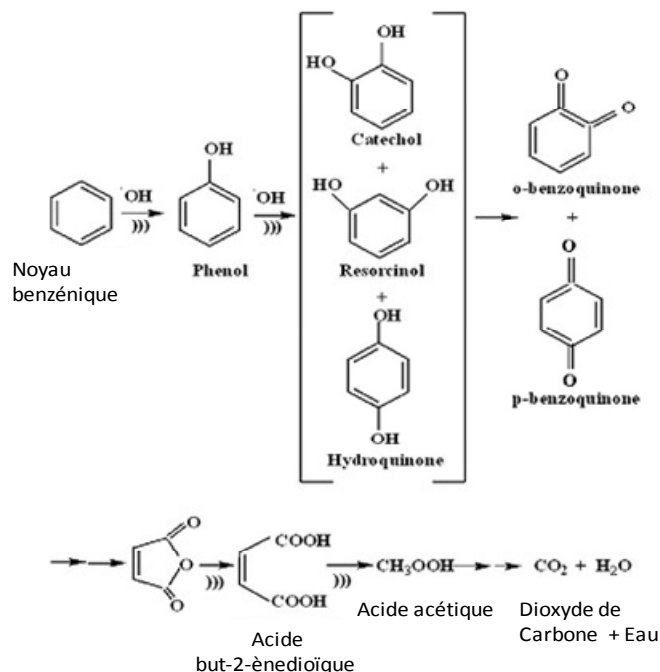


Figure 14 : Mécanisme d'attaque des radicaux HO^\bullet sur le noyau aromatique ou hétérocyclique (Pang *et al.*, 2011).

I.7.8.2. Modèle cinétique de sonodégradation

A priori, s'il est aisé d'utiliser la cinétique de pseudo-premier ordre et celle d'ordre zéro pour décrire la vitesse de sonodégradation des composés organiques, en pratique cette tâche s'avère plus complexe dans la mesure où la vitesse de réaction est affectée par la concentration initiale. Dans ce contexte, la cinétique de pseudo-premier ordre n'est applicable qu'à faible concentration initiale du substrat. Toutefois, l'existence d'une couche interfaciale (gaz/liquide) d'après la théorie du point chaud, offre une hypothèse valable pour adopter une cinétique basée sur un système de catalyse hétérogène où il s'établit un équilibre adsorption et désorption du substrat. Le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (Serpone *et al.*, 1994; Okitsu *et al.*, 2005 et 2009) est généralement appliqué lorsque les hypothèses suivantes sont vérifiées, en lien avec r_1 la vitesse d'adsorption du substrat sur la couche interfaciale.

- La vitesse r_1 est proportionnelle à la concentration initiale du substrat et à $(1 - \theta)$

$$r_1 = k_1 C_i (1 - \theta).$$

où θ correspond au taux d'occupation des sites par le substrat sur la zone interfaciale, K_1 s'exprime en min^{-1} .

- La vitesse de désorption r_{-1} est proportionnelle à θ

$$r_{-1} = k_{-1} \theta$$

Où k_{-1} en $\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$.

$$\text{A l'équilibre quasi-stationnaire :} \quad k_1 C_i (1 - \theta) = r_{-1} = k_{-1} \theta,$$

$$\text{D'où} \quad \theta = \frac{K C_i}{1 + K C_i} \quad K = k_1 / k_{-1}$$

Si le substrat réagit à l'interface, alors la vitesse de réaction peut être représentée par :

$$r = k \theta = \frac{k K C_i}{1 + K C_i} \quad (\text{Eq.1.12})$$

où r est la vitesse initiale de la réaction ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$), k la constante de vitesse ($\text{M} \cdot \text{min}^{-1}$), K la constante d'équilibre (M^{-1}) et C_i la concentration initiale du substrat (M).

Par ailleurs, pour des composés dont la décomposition a lieu simultanément à l'interface et dans la solution, Serpone *et al.* (1994) ainsi que Kidack *and* Ince (2008) ont affecté un second terme K' à l'expression de la vitesse proposée par Langmuir-Hinshelwood, K' représente la vitesse de décomposition du substrat dans la solution et r devient donc :

$$r = \frac{k K C_i}{1 + K C_i} + K' \quad (\text{Eq.1.13})$$

Récemment, Chiha *et al.* (2010) ont conclu que, comparé à la méthode de linéarisation, il est plus approprié d'utiliser les courbes non linéaires afin de déterminer les paramètres du modèle. Ils ont aussi rapporté que la dégradation des composés organiques ayant lieu majoritairement à l'interface de la bulle suivait le modèle cinétique développé par Okitsu *et al.*, (2009).

En conclusion, les avantages de la technique ultrasonore sont nombreux notamment la sécurité, la propreté, la forte pénétrabilité en milieu aqueux, l'efficacité élevée de dégradation des polluants et la conservation de l'énergie sans génération aucune de sous-pollution.

Conclusions

En première conclusion de ce chapitre descriptif de la pollution de l'eau contenant deux types de xénobiotiques organiques, les colorants et les tensioactifs, utilisés conjointement dans plusieurs industries telles que les savonneries, il résulte premièrement que la stabilité des colorants et la toxicité de leurs produits de biodégradation les rend indésirables dans l'environnement. Deuxièmement, il a été prouvé que les tensioactifs notamment les alkylphénols sont caractérisés par une forte activité oestrogénique, ce qui leur confère le statut de perturbateurs endocriniens. En outre, leur présence simultanée dans les eaux usées rend la matrice très complexe et par conséquent leur élimination plus délicate, dans la mesure où l'un peut exercer un effet inhibiteur sur l'autre. La photolyse directe et la sonolyse, présentées en détail, sont deux techniques qui semblent adaptées à cette situation, pour leur capacité à produire in situ les radicaux hydroxyles HO[•].

En conséquence, le suivi des cinétiques de dégradation de deux composés modèles accompagnée d'un examen de l'effet inhibiteur de ces composés organiques mais aussi de molécules inorganiques présentes dans la matrice naturelle sera à la base de cette étude. Dans ce cadre, il est nécessaire de choisir notre matériel, de bien connaître et analyser nos composés cibles ainsi que de mettre au point nos méthodes de travail. Voilà l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 2 :

MATERIEL ET METHODES

| | |
|---|----|
| II.1 Produits chimiques | 69 |
| II.2 Matériel..... | 70 |
| II.3 Caractérisation du réacteur sonochimique | 74 |
| II.4. Protocoles expérimentaux | 76 |
| II.5. Méthodes d'analyse | 79 |

CHAPITRE 2 : MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour la présente étude sera présenté. Les matériels comprendront principalement les réactifs chimiques, les dispositifs de production des ultrasons (générateurs, émetteurs et réacteur ultrasonores) et les ultraviolets (fournisseur de puissance ou générateur, lampes et réacteur). Par la suite, les protocoles expérimentaux seront décrits en détail. Enfin, nous préciserons les méthodes analytiques que nous avons employées.

II.1. Produits chimiques

II.1.1. Réactifs, solvants et éluant

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH et enfin des éluant.

Tableau VI. Produits chimiques utilisés au cours de cette étude

| Composés | formule | pureté | Provenance | utilisation |
|--------------------------------|--|--------|-----------------|--|
| Molécules cibles | | | | |
| 4-Nonylphénol | C ₁₅ H ₂₄ O | 99% | Sigma-Aldrich | Composés cibles |
| Naphtol Blue Black | C ₂₂ H ₁₄ N ₆ O ₉ S ₂ Na ₂ | 80% | Aldrich | |
| Réactifs chimiques | | | | |
| Iodure de potassium | KI | >99% | Acros Organics | Dosimétrie |
| Heptamolybdate d'ammonium | (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₇ .4H ₂ O | 99% | Chimie Plus | Réactifs |
| Bicarbonate de sodium | NaHCO ₃ | >99,5% | Prolabo | |
| Chlorure de sodium | NaCl | 99% | Acros Organics | |
| Sulfate de sodium | Na ₂ SO ₄ | 99% | Prolabo | |
| Phosphate de sodium | Na ₃ PO ₄ | 99% | | |
| Dihydrogénophosphate de sodium | NaH ₂ PO ₄ | 99% | | |
| Hydrogénophosphate de sodium | Na ₂ HPO ₄ | 99% | | |
| Sulfate de fer | FeSO ₄ .7H ₂ O | 99% | Sigma-Aldrich | Réactifs de |
| Peroxyde d'hydrogène | H ₂ O ₂ | 31% | Merk | Fenton |
| Acide/base | | | | |
| Acide chlorhydrique | HCl | 99% | Merck | Variation du pH |
| Acide sulfurique | H ₂ SO ₄ | 95-97% | | |
| Acide phosphorique | H ₃ PO ₄ | 99% | Prolabo | |
| Hydroxyde de sodium | NaOH | 99% | Acros Organics | |
| Solvants et éluant | | | | |
| Eau | H ₂ O | 100% | Bioblock Fisher | préparation de solution et élution pour HPLC |
| Méthanol | CH ₃ OH | 99% | Fluka | |
| Acétonitile | CH ₃ CN | 99% | Acros Organics | |

Tous ces composés sont utilisés sans purification préalable. L'eau ultra-pure, utilisée en tant qu'éluant pour HPLC ainsi que pour la préparation des solutions, est obtenue par purification sur charbon actif puis désionisée sur une colonne échangeuse d'ions (Bioblock Fisher).

II.1.2. Propriétés physico-chimiques de molécules de l'étude

Comme mentionné dans le tableau I et présenté au chapitre I, les molécules cibles de l'étude appartiennent à la famille des colorants et des tensioactifs. Il s'agit respectivement du Naphтол Blue Black et du 4-Nonylphénol, dont les propriétés sont résumées dans les tableaux suivants (tableaux VII et VIII).

Tableau VII. Propriétés physico-chimiques de NBB

| Nom du composé | Naphtol Blue Black |
|------------------------------|--|
| Famille | Colorant azoïque acide |
| Formule brute | C ₂₂ H ₁₄ N ₆ O ₉ S ₂ Na ₂ |
| Masse molaire (g/mol) | 616 |
| Solubilité dans l'eau (mg/L) | 10 000 |
| λ_{\max} (nm) | 618 |
| Analyse | Spectrophotométrie UV-Vis |

Formule du NBB

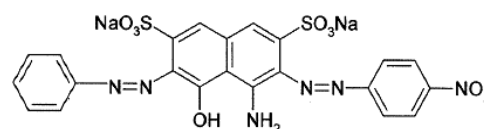
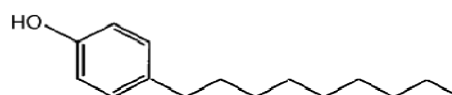


Tableau VIII. Propriétés physico-chimiques de NP (Maguire, 1999)

| Nom du composé | 4-Nonylphénol |
|---|-----------------------------------|
| Formule brute | C ₁₅ H ₂₄ O |
| Masse molaire (g/mol) | 220,60 |
| Densité | 0,937 |
| pKa à 25 °C | 10,70 |
| Pression de vapeur (Pa) | (4,55±0,35) x 10 ⁻³ |
| Solubilité dans l'eau (mg/L) | 5,43 |
| logK _{oe} | 4,20-4,48 |
| Constante de Henry (Pa.m ³ /mol) | 11,02 |
| Analyse | HPLC |

Formule du NP



Suite à la présentation des divers produits chimiques employés dans cette étude, il convient également de passer en revue sur le matériel employé.

II.2. Matériel

Il sera présenté exclusivement dans cette rubrique les réacteurs sonochimique et photochimique ainsi que leur mode de fonctionnement.

II.2.1. Dispositif ultrasonore

Dans ce travail, nous recherchons les effets chimiques induits par cavitation acoustique pour détruire les xénobiotiques mentionnés plus haut. Une partie des expériences est menée dans un réacteur cylindrique de 400 mL, en verre, à double paroi entre lesquelles circule l'eau de refroidissement (Figures 15-17). Les ondes ultrasonores d'une fréquence de 278 kHz et de puissance variable sont émises via un disque en céramique piézo-électrique en titanate zirconate de plomb (diamètre 4,2 cm) fixé à la base du réacteur (diamètre 5 cm). Pour éviter le réchauffement de la céramique qui pourrait provoquer sa dilatation ainsi que sa détérioration, un ventilateur est placé à la base du système. L'alimentation électrique est un générateur de haute fréquence (Radiocoms Systèmes ULV300A). L'impédance de ce générateur est fixée à 50 Ω et réglée par un adaptateur d'impédance.

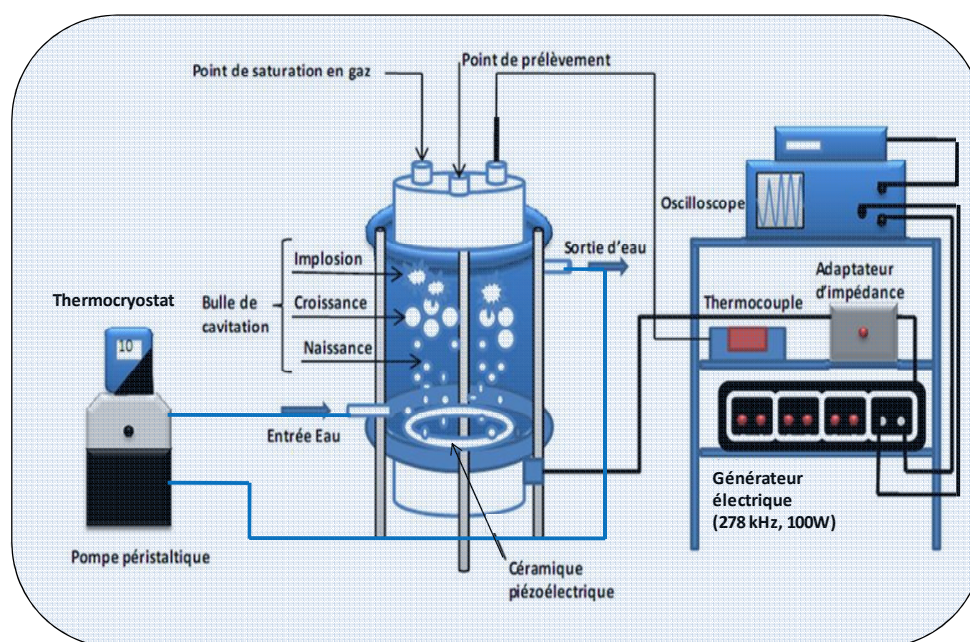


Figure 15. Dispositif de production ultrasonore

La température de la solution est contrôlée par un thermocouple à jonction NiCr-NiAl de 1mm de diamètre (relié à un indicateur digital 380, PMA Prozeb type 9404 380 62001) immergé dans la solution. Cette solution est maintenue à une température constante à 20 ± 1 °C par un cryothermostat (Heto CB 8-30e) afin d'éviter les fluctuations thermiques induites par les ultrasons, qui pourraient influencer les cinétiques de réactions. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été estimée en utilisant la méthode calorimétrique standard (Mason *et al.*, 1992). Les échantillons (1,5 mL) ont été périodiquement prélevés pour analyse.

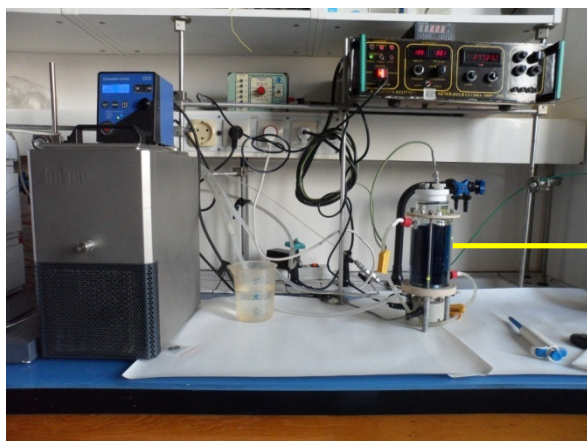


Figure 16. Système ultrasonore

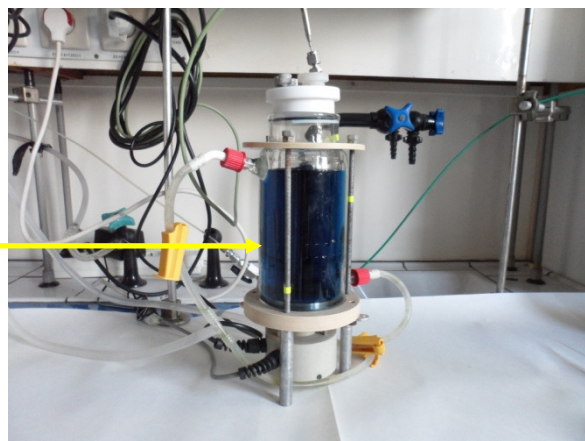


Figure 17. Réacteur sonochimique

II.2.2. Dispositif des ultraviolets

La photolyse directe pour détruire les composés organiques dans cette étude a été mise en œuvre dans un photoréacteur de 400 mL (Figure 20). Le cœur du photoréacteur est une enveloppe à double paroi dans laquelle circule l'eau de refroidissement. Un thermocryostat (Heto CB 8-30e) permet de maintenir la température de la solution à notre convenance. Un système d'agitation de la solution avec un barreau aimanté assure l'homogénéisation du milieu réactionnel. En outre, le photoréacteur est doté d'une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure émettant un rayonnement monochromatique à 254 nm (Pen-ray Lamps Group) (photo 18).



Figure 18. Lampe UV à basse pression de vapeur de mercure (254 nm)

L'intensité de la lampe fournie par le fabricant est de $4,4 \text{ mW cm}^{-2}$ et sa distribution spectrale est donnée par la figure 19. Cette lampe est protégée par un tube en quartz pour éviter tout contact avec la solution.

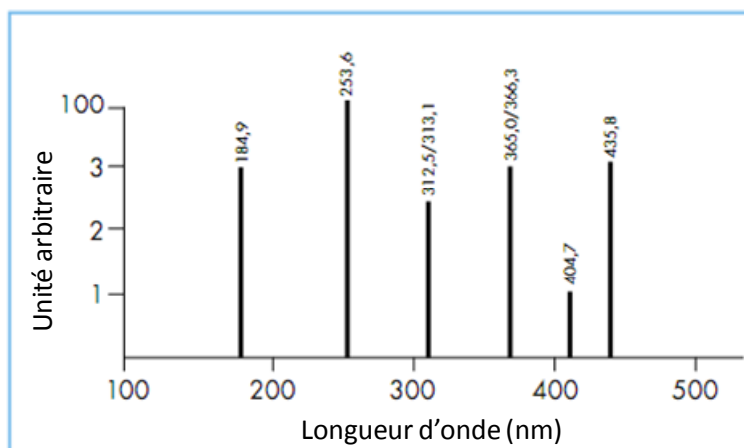


Figure 19 : Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à basse pression Pen-ray Lamps (Reader et al., 1996).

Avant de lancer le traitement, un temps de deux minutes est nécessaire pour que la lampe atteigne l'équilibre.

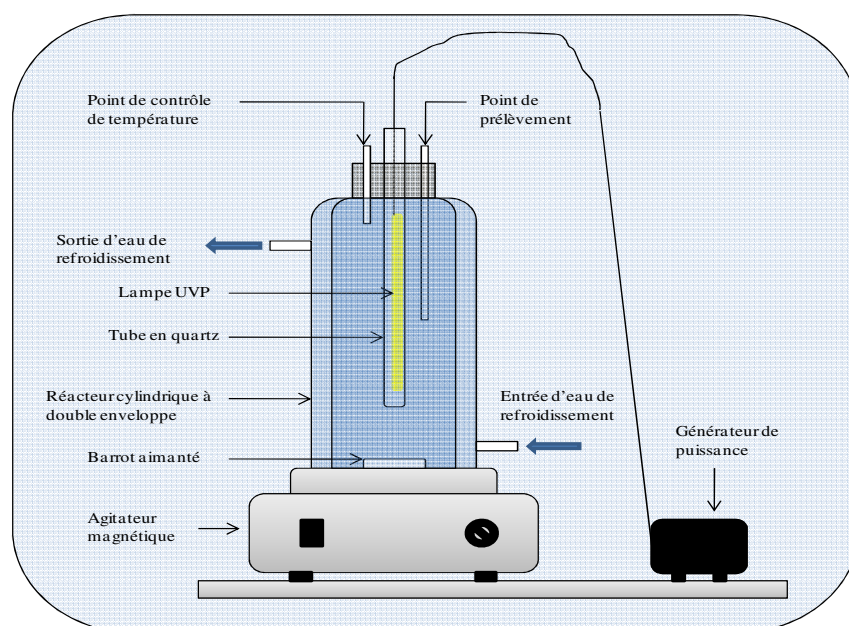


Figure 20 : Schéma du réacteur photochimique

Cependant, la radiation UV à certaines longueurs d'onde peut former de l'ozone à partir du dioxygène. Un débit d'air d'environ 1L/min est fourni pour renouveler en permanence l'atmosphère à l'intérieur du tube et ainsi éliminer l'ozone qui pourrait affecter le rendement photonique. Afin d'éviter l'interférence des UV solaires, un papier aluminium est utilisé pour recouvrir complètement le réacteur. Les échantillons de 1,5 mL pour analyse sont prélevés, à intervalle de temps réguliers, avec une seringue munie d'un capillaire.



Figure 21. Dispositif de production des UV

Après avoir mis en évidence les différents réacteurs appliqués dans cette étude, il est judicieux de présenter les démarches que nous avons suivies.

II.3. Caractérisation du réacteur sonochimique

La puissance ultrasonore fournie par le générateur n'est pas exactement celle qui est dissipée dans le réacteur, du fait de pertes d'énergie notamment sous forme de chaleur. L'énergie dissipée peut être évaluée par des méthodes de mesure standard et nous permettre par la même occasion de caractériser le réacteur. Les méthodes qui nous intéressent ici concernent essentiellement celles qui sont les plus couramment utilisées en sonochimie ; il s'agit des mesures physique (mesure calorimétrique) et chimique (dosimétrie à l'iode).

II.3.1. Puissance acoustique

La dissipation de l'énergie acoustique dans le liquide provoque son réchauffement. Cette élévation de la température est mise à profit pour mesurer la puissance acoustique dissipée dans le liquide : c'est la méthode calorimétrique.

Elle consiste à enregistrer l'augmentation de la température en fonction du temps. La pente $\frac{dT}{dt}$ est déduite de la partie linéaire du graphe $T = f(t)$ et remplacée dans la relation donnant la puissance acoustique dissipée dans le système (Mason *et al.*, 1992) :

$$P = M C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad \text{Eq. II-1}$$

P : puissance acoustique dissipée (W) ;

$\frac{dT}{dt}$: pente de la droite $T = f(t)$ ($K.s^{-1}$);

C_p : capacité calorifique du solvant ($4180 J. kg^{-1}.K^{-1}$) ;

M : masse de la solution utilisée (kg) ;

T : température (K) et t : temps (s)

Pour un système idéal, le réacteur doit être isolé pour prévenir tout transfert de chaleur dans l'environnement. Mais il a été montré qu'un système adiabatique n'est pas nécessaire pour mesurer la puissance calorimétrique (Raso *et al.*, 1999). Pour effectuer la calorimétrie du réacteur, le système de refroidissement n'est pas utilisé et un volume d'eau désionisée correspondant au volume de la solution à dégrader (400 mL) a été soumis aux irradiations ultrasonores. L'évolution de la température est enregistrée pendant la durée où les échanges de chaleur avec le milieu extérieur sont négligeables et où la partie du graphe $T = f(t)$ est linéaire, c'est-à-dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (5 minutes). La puissance calorimétrique est calculée à partir de la relation (Eq. II-1).

Par ailleurs d'autres méthodes de mesure de l'énergie acoustique existent, notamment la radiométrie et l'hydrophone (Luche, 1998). Bien que la calorimétrie ne soit pas la meilleure méthode de mesure de l'énergie ultrasonore, elle reste la plus couramment utilisée car elle est d'une mise en œuvre plus facile et que ses résultats se révèlent néanmoins pertinents (Olson *and* Barbier, 1994).

II.3.2. Mesure des effets chimiques

L'énergie acoustique dissipée dans le système peut être évalué indirectement en quantifiant les espèces chimiques générés et surtout les radicaux HO^\bullet . Ainsi, l'activité chimique est caractérisée via le dosage du peroxyde d'hydrogène qui résultent principalement de la recombinaison des radicaux HO^\bullet et HO_2^\bullet . Il est certes vrai que ceci ne reflète pas la totalité de l'énergie qui entre dans le système, mais les chercheurs s'accordent sur le choix de la dosimétrie chimique pour caractériser l'activité chimique. Comme par exemple dans la sonolyse de l'eau, les radicaux H^\bullet et HO^\bullet se recombinent pour reformer les molécules d'eau. Par conséquent ces radicaux HO^\bullet ne sont pas inventoriés comme espèces générés. En principe les dosimétries utilisées sont notamment (Iida *et al.*, 2005):

- la dosimétrie à l'iode (iodométrie) et la dosimétrie de Fricke pour quantifier H_2O_2 .
- la dosimétrie au téréphtalate et au nitrophénol pour quantifier directement les HO^\bullet .

La dosimétrie la plus couramment employée en sonochimie pour mesurer l'effet chimique est celle utilisant l'iode et, du fait de sa simplicité et de sa robustesse, c'est cette dosimétrie qui sera mise en œuvre dans ce travail.

II.4. Protocoles expérimentaux

Il s'agit ici de décrire dans ce paragraphe la manière dont les solutions modèles sont préparées et la façon dont les courbes d'étalonnage sont obtenues.

II.4.1. Préparation des solutions

Le NBB étant très soluble dans l'eau (10g/L), la préparation de sa solution est réalisée très aisément. A contrario, le 4-Nonylphénol est très peu soluble dans l'eau (5,43 mg/L) et requiert donc beaucoup d'attention. Ainsi, les solutions du NP sont préparées de deux manières dans l'eau désionisée.

Au départ, une masse de l'échantillon pure correspondante à la limite de solubilité est prélevée, puis dissoute dans du méthanol. Toutefois, la plupart des auteurs qui ont travaillé sur le Nonylphénol ont utilisé un solvant autre que l'eau pour dissoudre le NP, tel que le méthanol (Ince *et al.*, 2009). Or pour les techniques basées sur la génération in situ des radicaux HO[•], l'emploi du méthanol pourrait avoir un effet négatif. Pour évaluer l'effet de ce dernier sur l'efficacité de la technique sonochimique, nous avons soumis des solutions du NP (8,1 μM) contenant des concentrations variables du solvant (figure 22).

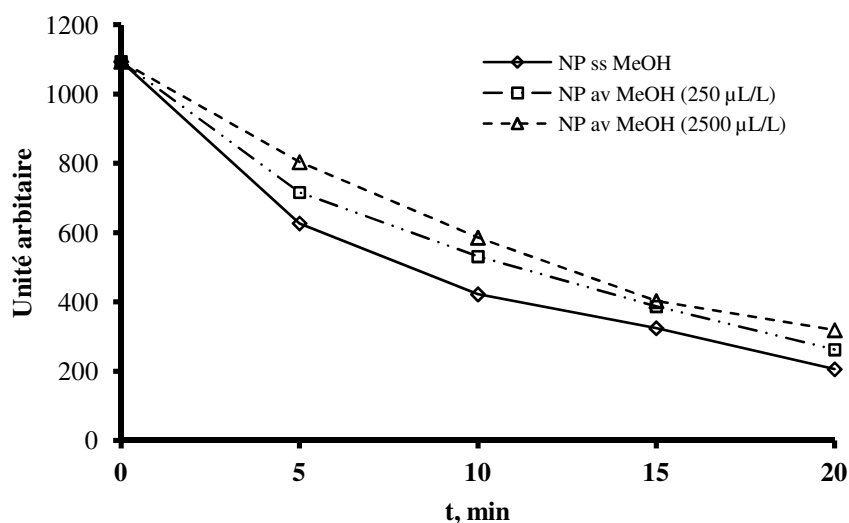


Figure 22. Effet du méthanol sur la sonodégradation du NP (8,1 μM), (f : 278 kHz, P : 100W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Cette figure démontre que la présence du méthanol a un effet inhibiteur sur la sonodégradation du NP. En fait, il est connu comme étant un piègeur des radicaux et par conséquent diminue l'efficacité du procédé.

Dans ce contexte, la voie de dissolution par simple élévation de la température de la solution semble plus intéressante. En effet, la masse de l'échantillon du NP correspondant à sa limite de solubilité est dissoute dans de l'eau désionisée, puis chauffée à une température de 50 °C pour faciliter la dissolution (Ahel *and* Giger, 1993). Après refroidissement, des dilutions successives ont été faites en fonction de nos besoins et les solutions obtenues sont aussitôt utilisées. Ces solutions ne sont pas conservées dans un milieu très froid, car en-dessous de 15°C environ, le NP se dépose sur la paroi de la fiole.

II.4.2. Courbes d'étalonnages

Tout d'abord les premières solutions préparées nous ont permis à partir des dilutions successives de tracer les courbes d'étalonnages.

Pour le NBB, la courbe d'étalonnage reliant la concentration en fonction de l'absorbance lue sur le spectrophotomètre UV-Vis a été tracée (figure 23). L'équation de droite obtenue est :

$$\text{Concentration} = 21.962 * \text{Absorbance} \quad \text{Eq. II-2}$$

L'équation II-2 permet de déduire la valeur de la concentration C correspondant à l'absorbance lue.

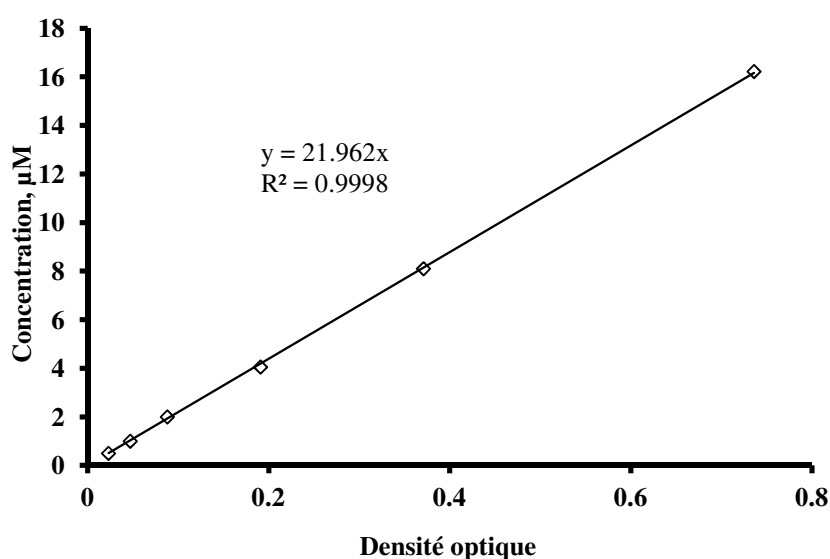


Figure 23. Courbe d'étalonnage du NBB

De même pour le NP, la courbe d'étalonnage concentration en fonction d'aire de pic des chromatogrammes a été tracée (figure II-6). L'équation de droite obtenue est :

$$\text{Concentration} = 8,1 \cdot 10^{-3} * \text{Aire de pic} \quad \text{Eq. II-3}$$

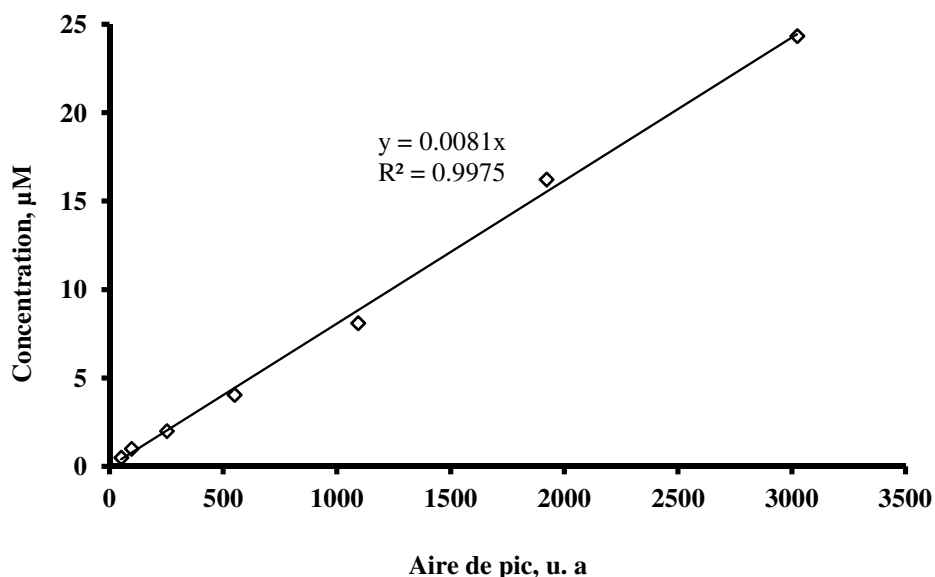


Figure 24. Courbe d'étalonnage du NP

Cependant, dans le souci d'uniformiser les valeurs de départ, nous avons travaillé dans la plupart des cas avec les valeurs relatives (grandeur divisée par la grandeur initiale). Pour les absorbances, on a :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{Abs}{Abs_0} \quad \text{Eq. II-4}$$

Où C et C_0 sont respectivement les concentrations aux instants t et à t_0 , avant traitement et Abs et Abs_0 les valeurs des absorbances à t et à t_0 , avant traitement.

De même pour les aires de pics, on a :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0} \quad \text{Eq. II-5}$$

A et A_0 représentent respectivement les aires de pic des chromatogrammes caractéristiques du composé aux instants t et t_0 , avant traitement.

2.4.3. Procédé photo-fenton

Dans ce procédé, les radiations UV sont couplés au Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$) pour générer davantage de radicaux HO^\bullet . Le protocole employé ici diffère du protocole classique par la manière dont le peroxyde d'hydrogène est apporté à la solution. Cette méthode consiste à injecter progressivement le H_2O_2 dans la solution irradiée contenant déjà le fer II et sous agitation. La vitesse d'injection correspond à la vitesse avec laquelle le H_2O_2 est produit par ultrasons (Torres *et al.*, 2008).

II.5. Méthodes d'analyse

Trois principales techniques analytiques ont été employées dans cette étude, à savoir la chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la spectrophotométrie UV-Vis et la mesure du COT.

II.5.1. Analyse chromatographique par HPLC

La chromatographie est une technique de séparation des différents constituants d'un mélange dont le principe est basé sur la différence d'affinités entre deux phases, l'une mobile (éluant) et l'autre stationnaire. Sous l'influence du double effet, d'entraînement exercée par la phase mobile et de rétention exercée par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes dans la colonne. Ils éluent donc les uns après les autres au sein de la phase mobile et sont ainsi séparés en sortie de la colonne. En fonction de la nature des phases stationnaires et mobiles, on distingue plusieurs types de chromatographie, mais celle qui nous intéresse est la HPLC en phase inverse, mise en pratique dans cette étude pour la quantification du Nonylphénol (NP). Ici, il n'est pas question de décrire le principe et le fonctionnement du HPLC car de nombreux ouvrages présentent en détail cette technique analytique (Willard *et al.*, 1988 ; Rouessac *and* Rouessac 2007).

II.5.1.1. Caractéristique de la chaîne chromatographique utilisée

Notre dispositif est constitué d'une pompe Waters 515 et équipé d'une colonne Supelcosil LC-18 (DI=4,6 mm, L=250 mm, $d_p=5\mu\text{m}$) associée à un détecteur UV-visible (Waters 486). L'injection se fait par l'intermédiaire d'une vanne de type Rheodyne, équipée d'une boucle de 200 μL . L'éluant est un mélange d'acétonitrile et d'eau ultrapure (80/20 v/v) préalablement dégazé dans un bac à ultrasons (Branson 1200) puis filtré à l'aide d'un filtre millipore avant d'être introduit dans le réservoir. Le débit de l'éluant est réglé à 1,2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

La longueur d'onde de détection du NP est fixée à 190 nm. Il en résulte l'obtention des pics de très bonne résolution, avec un temps de rétention de 8,7 min.

II.5.1.2. Détermination chromatographique du NP

Pour la détermination de la concentration du NP, l'analyse de chaque échantillon a été répétée trois fois dans certains cas afin de tester la reproductibilité et la fiabilité du dispositif chromatographique. Par la suite, pour certaines expériences, une analyse s'est révélée suffisante. Dans ce contexte, l'erreur de mesure sur le HPLC a été mise en évidence au préalable et récapitulée dans le tableau IX. En effet, pour deux concentrations choisies (une relativement élevée : 16,2 μM , et une relativement faible : 0,5 μM), cinq analyses ont été réalisées, ce qui nous a permis de calculer la moyenne et d'en déduire les erreurs de mesure. Il en résulte que pour chacune de ces concentrations, l'erreur de mesure ne dépasse pas significativement la limite acceptable de 10%.

Tableau IX. Erreur de mesure sur la HPLC

| Concentration (μM) | élevée | faible |
|---------------------------------|--------|--------|
| | 16,2 | 0,5 |
| Nombre d'essais | 5 | |
| Moyenne d'aire de pic | 1925,8 | 49,7 |
| Ecart-type | 200,8 | 5,1 |
| Erreur (%) | 10,4 | 10,2 |

II.5.2. Analyse spectrophométrique UV-visible

C'est une technique d'analyse dont le principe est basé sur l'absorption de la lumière par la substance traversée. A partir de la loi de Beer Lambert, on peut déduire la concentration du composé à analyser. Le spectrophomètre utilisé est de marque Shimadzu UV mini 1240 doté d'une double lampe, l'une au deutérium pour la zone spectrale comprise entre 190 et 350 nm et l'autre au tungstène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 800 nm (figure 25). Les cuves utilisées sont des cuves de précision (Roth), faites en quartz avec des trajets optiques de 1 cm et un volume de 1,4 mL.



Figure 25. Spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV mini 1240

Avec ce matériel, les principales analyses qui ont été réalisées concernent la détermination de la concentration du NBB et l'analyse iodométrique.

II.5.2.1. Détermination spectrophométrique du NBB

Le naphthol blue black absorbe dans le visible à une longueur d'onde de 618 nm. Son évolution est suivie par la mesure des absorbances et les concentrations sont ainsi déduites de la loi Beer Lambert :

$$A = - \log (I/I_0) = \epsilon_0 C L d \quad \text{Eq. II-6}$$

Où A représente l'absorbance ou densité optique (sans unité);

L est le trajet optique (dans notre cas, $L = 10$ mm) ;

I_0 et I représentent respectivement l'intensité lumineuse émise par la lampe avant traversée de l'échantillon et celle ayant traversé la substance ;

d est le facteur de dilution ;

ϵ_0 correspond au coefficient d'extinction molaire du composé.

II.5.2.2. Méthode iodométrique

Cette méthode a été utilisée pour doser le peroxyde d'hydrogène ainsi que pour évaluer le potentiel d'oxydation de l'iodure de potassium (KI) par les ultrasons. Dans les deux cas, le principe reste le même, seuls les protocoles diffèrent. Cette méthode est fondée sur l'oxydation d'une solution de KI en présence du molybdate comme catalyseur. En effet, les

ions iodure I^- (incolores) s'oxydent et forment dans un excès de KI, les ions tri-iodure I_3^- (jaune, figure 26), qui sont par la suite dosés par spectrophotométrie à 350 nm.

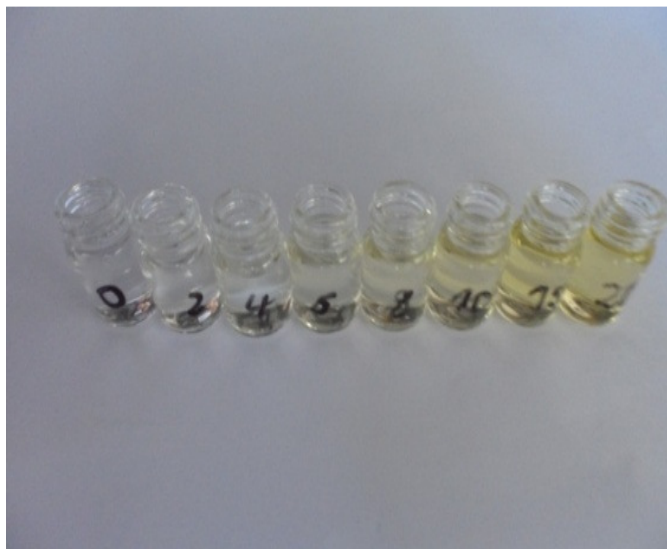


Figure 26. Formation des ions tri-iodures caractérisés par la coloration jaune

➤ **Dosage du peroxyde d'hydrogène :**

Un volume d'eau désionisée est soumis aux ultrasons ($f = 278\text{kHz}$, $V = 400\text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) pendant 30 min et des prélèvements réguliers de $400\text{ }\mu\text{L}$ sont effectués à 3 min d'intervalle. Le dosage est réalisé immédiatement après prélèvement pour éviter la perte de H_2O_2 par décomposition. La réaction a lieu directement dans la cuve spectrophotométrique en quartz de 1 cm de trajet optique dans laquelle $1000\text{ }\mu\text{L}$ d'une solution contenant du KI (1 g/L) + $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (10^{-4} M) sont préalablement introduits et auxquels sont ajoutés immédiatement $400\text{ }\mu\text{L}$ de l'échantillon prélevé. Tout de suite, le mélange est vigoureusement agité et laissé à l'abri de la lumière. L'absorbance est mesurée après 10 minutes afin que la réaction soit globale. La concentration en H_2O_2 est déduite de la loi de Beer-Lambert (Eq. II-6).

Par ailleurs, la mesure de H_2O_2 dans une solution de NBB semble à priori difficile dans la mesure où la coloration jaune des ions I_3^- est masquée par la coloration bleu foncé du NBB. Pour cela, nous avons soumis un mélange de NBB et de KI aux ultrasons pendant 30 min et nous avons suivi l'évolution de chacun des composés par l'intermédiaire du spectre sur toute la gamme du visible (figure 27).

Il en résulte que les pics du NBB et des ions tri-iodures ne se chevauchent pas, et par conséquent, qu'il est donc possible de déterminer le peroxyde d'hydrogène formé dans une solution de NBB.

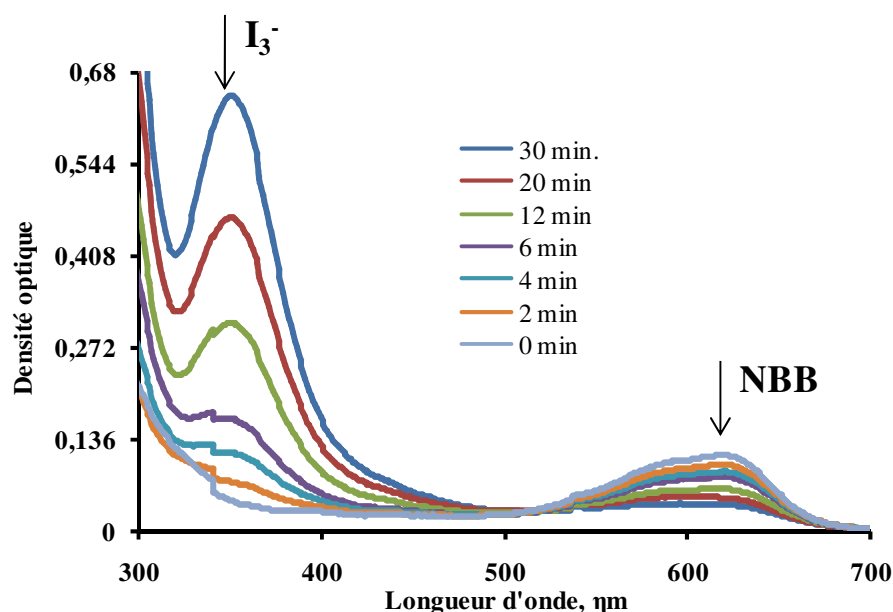


Figure 27. Spectres d'absorption des ions I_3^- ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$) et du NBB ($\lambda_{max} = 618 \text{ nm}$), f : 278 kHz, P : 100W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C.

➤ Détermination du potentiel d'oxydation de KI

Le principe demeure le même que précédemment sauf que dans cette détermination, la solution aqueuse de KI + Mo est directement soumise aux irradiations ultrasonores contrairement au cas précédent où le mélange KI + Mo n'intervient qu'après arrêt complet de l'irradiation ultrasonore. L'objectif est d'évaluer la capacité des ultrasons à travers des entités produites à oxyder les ions iodures. De ce fait, une solution de 400 mL contenant du KI (1 g/L) et du $(NH_4)_6Mo_7O_{27} \cdot 4H_2O$ (10^{-4} M) est soumise directement aux irradiations ultrasonores. Un volume d'environ 1,5 mL est échantillonné à intervalle de temps régulier, et est aussitôt analysé au spectrophotomètre UV-visible.

II.5.3. Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Le COT est l'un des paramètres de la contamination organique le plus couramment utilisé pour évaluer la charge organique des effluents. Il englobe à la fois le Carbone Organique Dissous (COD) et la matière organique particulaire.

II.5.3.1. Principe de la méthode

Il repose sur l'oxydation thermique de toute la matière organique en CO₂ suivi de la mesure de la quantité du CO₂ ainsi produite.

II.5.3.2. Mode opératoire

L'analyse de l'échantillon se déroule en 2 analyses successives.

À la première analyse, l'échantillon est acidifié avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre un pH inférieur à 2 et dégazé afin d'éliminer le CO₂ ainsi formé qui constitue le carbone inorganique CIT (carbonates et bicarbonates). À ce point, l'échantillon contient seulement du carbone organique dissous assimilable au COT.

Pour la seconde analyse, un volume précis d'échantillon (composante du carbone totale CT) est injecté dans le four du COT-mètre, à 680°C, contenant du Pt comme catalyseur. La matière carbonée y est oxydée et libéré sous forme de CO₂. Le gaz vecteur entraîne le flux gazeux de CO₂ produit le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement, puis passe à travers un filtre à hydrogène avant d'être détecté par infrarouge non dispersif (NDIR), qui mesure la concentration en CO₂. La concentration du carbone est déduite de la surface de pic via la courbe de calibration.

Finalement, le COT est déduit de ces 2 analyses par la méthode différentielle : $COT = TC - CIT$.

La détermination du Carbone Organique Total a été réalisée par un COTmètre (Shimadzu TOC-VCSN modèle 5050A) équipé d'un injecteur automatique d'échantillon (Figure 28). La calibration est assurée par une solution de phtalate de sodium. La précision, la limite de détection et le volume injecté sont respectivement de 1,5%, 50 µg/L et 10-150 µL.



Figure 28. COTmètre Shimadzu TOC-VCSN

Au terme de ce chapitre, nous pouvons retenir en plus de la présentation et de la description détaillée du matériel et des méthodes employés, trois points clés nécessaires à l'étude :

- *Premièrement, compte tenu de la faible solubilité du NP et de l'effet néfaste du méthanol sur sa sonodégradation, sa solubilisation dans l'eau désionisée par élévation de la température est la plus recommandée pour cette étude.*
- *Deuxièmement, la façon dont le peroxyde d'hydrogène est apporté à la solution à traiter pour le procédé photo-fenton diffère de la méthode classique et correspond à sa vitesse de production par ultrasons.*
- *Enfin, il a été montré que la présence du NBB n'interfère pas la détermination du peroxyde hydrogène par iodométrie.*

Tous les protocoles étant maintenant établis, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus dans la partie suivante. Elle sera divisée essentiellement en deux chapitres qui correspondent directement aux différentes méthodes présentées précédemment, à savoir la sonochimie et la photochimie.

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET

INTERPRETATIONS

| | |
|--|------------|
| PARTIE 1 : SONOLYSE..... | 87 |
| III.1 Caractérisation du réacteur..... | 88 |
| III.2 Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black..... | 102 |
| III.3 Dégradation sonochimique du nonylphénol..... | 128 |
| III.4 Dégradation sonochimique du mélange NBB/NP..... | 139 |
| PARTIE 2 : PHOTOLYSE ET ETUDE COMPARATIVE DE POA..... | 149 |
| III.5. Dégradation par photolyse directe de deux xénobiotiques | 150 |
| III.6. Etude comparative des procédés sono et photochimiques..... | 165 |
| III.7. Etude comparative des procédés d'oxydation avancée..... | 171 |

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

1^{ère} PARTIE : SONOLYSE : CARACTERISATION DU REACTEUR ET DEGRADATION DE DEUX XENOBIOTIQUES ORGANIQUES

La synthèse bibliographie développée au chapitre I a permis de mettre en évidence le danger que présentent les eaux résiduaires comportant des colorants et des tensioactifs. Le NBB (Naphthol Blue Black) et le NP (Nonylphénol) sont respectivement deux exemples de polluants appartenant à ces deux familles de composés organiques. Si le premier ne s'illustre pas a priori comme un composé toxique, il est cependant très stable dans l'environnement et ses produits de biodégradation sont mutagènes et cancérigènes (Foo and Hameed, 2010). Le nonylphénol quant à lui est non seulement un composé organique très persistant et stable dans l'écosystème, mais il est par ailleurs reconnu comme un perturbateur d'endocrinien notable (Soares et al., 2008 ; Yokota et al., 2001). En outre, la présence simultanée de ces deux types de xénobiotiques dans la matrice aqueuse (telle que rencontrée dans des effluents de savonneries), rend celle-ci très complexe et difficile à épurer. Etant donné la difficulté des techniques classiques à minéraliser complètement les composés organiques récalcitrants, les techniques d'oxydation avancée ont été proposées afin de pallier ce problème. Dans ce contexte, la sonochimie et la photochimie UV directe ont été utilisées dans cette étude.

Ce chapitre porte sur la dégradation sonochimique des deux composés mentionnés précédemment, choisis comme cible des traitements ultrasonore et photochimique. Cependant, l'utilisation d'un appareillage nécessite au préalable une connaissance approfondie de ses caractéristiques. C'est pourquoi il convient dans ce chapitre de faire préalablement une étude fondamentale du procédé sans polluant cible, ce qui nous permettra de mettre en évidence le potentiel du réacteur à produire le peroxyde d'hydrogène via les radicaux hydroxyles, et à oxyder l'iodure de potassium.

Dans la suite, les résultats expérimentaux seront présentés et discutés. Ces données concernent les études cinétiques de la dégradation du NBB et du NP, seuls et en compétition. Nous aborderons également l'influence de différents paramètres opératoires (puissance ultrasonore, concentration des polluants, pH, etc...) et de l'effet de certains ions minéraux (les ions bicarbonates, chlorures, sulfates et phosphates).

III.1. CARACTERISATION DU REACTEUR

Certains phénomènes physiques et chimiques induits lorsqu'un champ ultrasonore traverse un milieu liquide permettent de caractériser le réacteur. Il est vrai que ces effets induits ne reflètent pas exactement l'énergie fournie, mais cette étude permettra néanmoins de caractériser l'activité ultrasonore au sein du réacteur, par une quantification des effets, soit physique, soit chimique. Cette caractérisation se fera respectivement par calorimétrie et par iodométrie.

III.1.1. Calorimétrie

Cette méthode de suivi de l'évolution de la température est employée pour déterminer l'énergie acoustique dissipée dans la solution. Connaissant cette énergie acoustique, il est alors possible de déduire le rendement acoustique à partir de l'énergie électrique utilisée par le générateur. La température mesurée par un thermocouple est enregistrée en fonction du temps (Mason *et al.*, 1992). Ce suivi de température a été réalisé pour des puissances variables, allant de 10 à 100 W, et est illustré par la figure 29a.

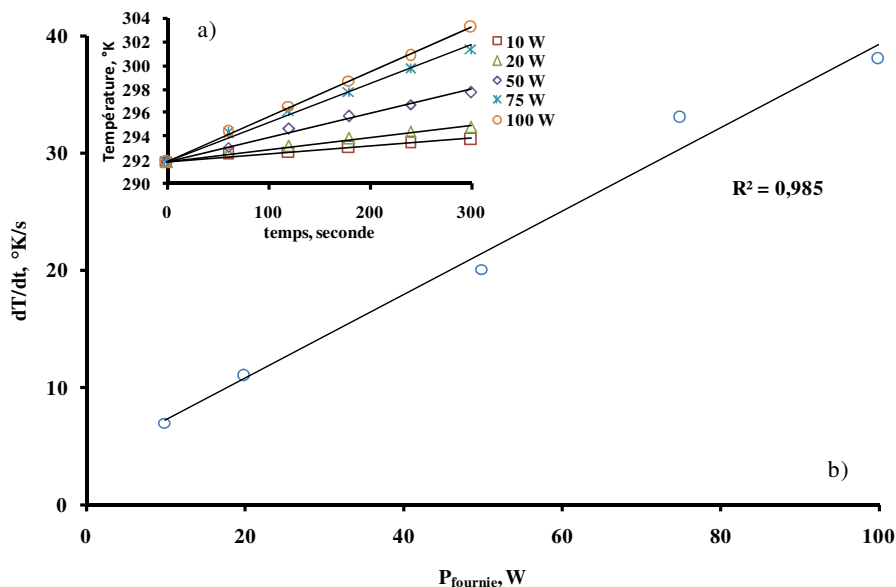


Figure 29a et 29b Détermination du rendement acoustique par le suivi de la température en fonction de temps pour des puissances variables ($f=278\text{kHz}$; $V=400\text{ mL}$).

A partir de ces 5 résultats, la figure 29b est tracée, dont la pente correspond à $\frac{dT/dt}{P_f}$. Cette dernière peut être remplacée dans la relation Eq. 3.1.1 pour obtenir le rendement calorimétrique de la céramique utilisée.

$$\Gamma_{\text{calorimétrique}} = 100 \times \frac{P}{P_f} = 100M * C_p * \left(\frac{dT/dt}{P_f}\right) \quad \text{Eq. 3.1.1}$$

Le rendement déduit de la relation 3.1.1 est de 58,5%, valeur qui est en accord avec la plage donnée dans la littérature, allant de 45 à 70% (Löning *et al.*, 2002). Cela signifie qu'une puissance électrique d'environ 100 W est nécessaire pour dissiper une puissance de 58,5 W.

Par ailleurs, une étude calorimétrique similaire dans des solutions aqueuses de NBB et de NP de même concentration a été faite. Notre but est de voir si la puissance ultrasonore varie selon la zone de réaction. On constate que la différence n'est pas observable en absence ou en présence de chacun de substrats mentionnés. Cela pourrait être dû à la faible concentration des solutés. Par ailleurs, pour des concentrations relativement fortes en substrat, la viscosité du milieu croît et par conséquent, le rendement calorimétrique baisse, sans que cela soit directement lié à la présence du polluant.

Toutefois, outre cette méthode physique, il existe d'autres méthodes de quantification de l'activité ultrasonore, parmi lesquelles les dosimétries sonochimiques. Dans le paragraphe suivant, deux dosimétries fréquemment utilisées en sonochimie ont été appliquées.

III.1.2. Dosimétries sonochimiques

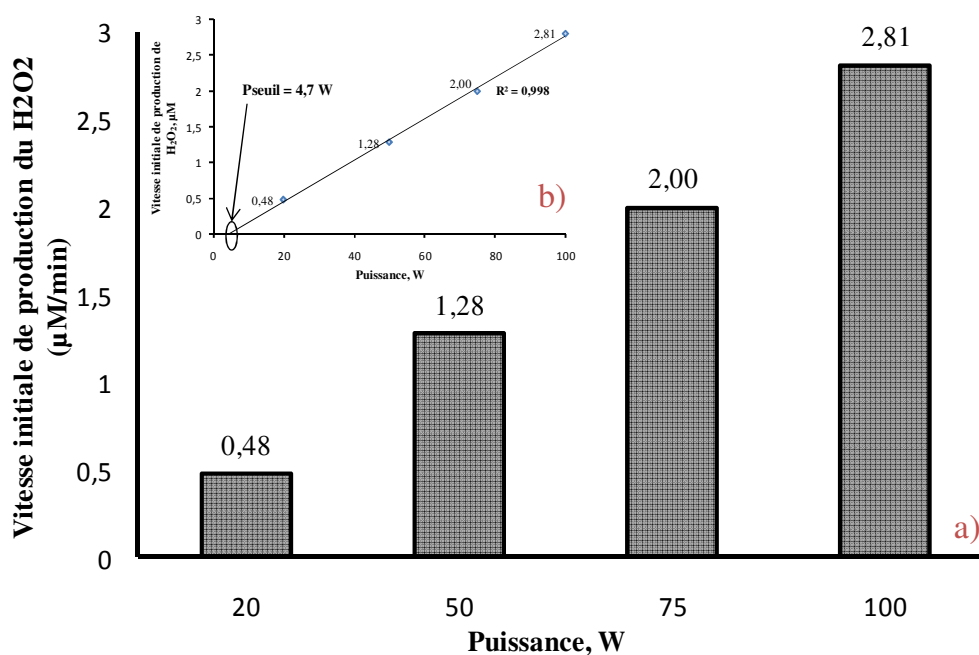
Les deux méthodes mettent principalement en évidence l'activité chimique induite par ultrasons et obéissent au même principe, à savoir l'oxydation des ions Γ^- en Γ_3^- dont la détection est réalisée par spectrophotométrie UV-visible. Cependant, chacune des méthodes possède un objectif bien précis : l'une sert à déterminer le potentiel de production de H_2O_2 précurseurs des espèces produites (HO^\bullet et HOO^\bullet) directement par cavitation et l'autre permet de mesurer la capacité du système à oxyder le KI. Tout au long de cette partie dédiée à la dosimétrie sonochimique, nous mettrons en évidence l'effet de la puissance acoustique comme paramètre fondamental.

III.1.2.1. Potentiel de production de H_2O_2

La moitié du siècle précédent est marquée par l'intérêt qu'ont porté les chercheurs dans le domaine de la sonochimie à la détermination du peroxyde d'hydrogène produit par sonolyse en milieu aqueux. Différentes approches analytiques existent, parmi lesquelles la dosimétrie de Fricke, la fluorométrie, le dosage par thiosulfate et la dosimétrie à l'iode (Mason *et al.*, 1995, Iida *et al.*, 2005). Cette dernière reste la plus largement utilisée (Weissler, 1959). Même si légèrement moins précise que certaines autres méthodes, elle offre

cependant l'avantage d'être plus simple d'utilisation, très rapide et ne nécessite pas une quantité élevée d'échantillon.

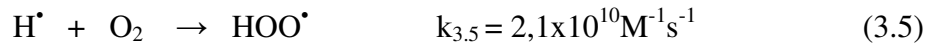
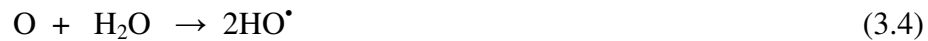
Pour évaluer le potentiel de production du peroxyde d'hydrogène par le réacteur employé dans cette étude, 400 mL d'eau désionisée ont été soumis aux ultrasons, à des puissances variables, allant de 20 à 100 W. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 30a. Cette figure permet d'observer l'évolution de la vitesse initiale de formation de H₂O₂ en fonction de la puissance appliquée.



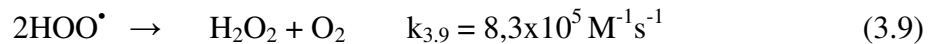
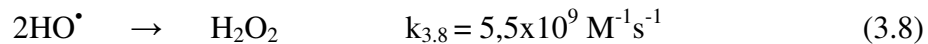
Figures 30a et 30b. Vitesse initiale de production de H₂O₂ en fonction de puissance appliquée et linéarisation (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

En effet les molécules d'eau et d'oxygène subissent la thermolyse à l'intérieur de la bulle de cavitation lors de l'implosion, il en résulte la formation des radicaux HO[•], H[•] et O (3.1 et 3.2) (Lindstrom *and* Lamm, 1951). Les radicaux HO[•] et l'oxygène atomique O réagissent pour former les radicaux hydroperoxydes HO₂[•] (3.3). D'autres sources de formation des radicaux HO[•] à partir de O existent, mais sont cependant négligeables (3.4). Il apparaît que les radicaux H[•] formés sont efficacement piégés par l'excès d'oxygène de l'air dissous pour former les radicaux HO₂[•] comme suggérés par l'équation (3.5). Il convient de noter également la formation de HO[•] à partir de H[•] (3.6 et 3.7).





Ainsi, en absence de tout substrat susceptible de réagir avec les radicaux HO^\bullet et HO_2^\bullet formés, ces derniers se recombinaient préférentiellement à l'interface de la bulle (Henglein *and* Kormann, 1985) pour former essentiellement le H_2O_2 (3.8 et 3.9) qui est représentatif de la concentration en HO^\bullet et HO_2^\bullet produits et diffusés à l'interface. En plus le H_2O_2 est aussi produit par réaction entre HO^\bullet et O (3.10). Le fait que les constantes cinétiques $k_{3,8} \gg k_{3,9}$, traduit tout simplement que la voie de production de H_2O_2 via HO_2^\bullet (3.9) est négligeable comparée à celle formée à partir HO^\bullet (3.8).



Par contre, une large proportion soit 80% des espèces générées par sonolyse se recombinaient à haute température à l'intérieur de la bulle pour former le H_2O , O et O_2 (3.11 à 3.14) (Fischer *et al.*, 1986 ; Jiang *et al.*, 2006). Ces entités n'entrent pas dans le bilan des espèces utiles, car ne servent ni à la formation de H_2O_2 ni à l'oxydation de substrats présents en solution.



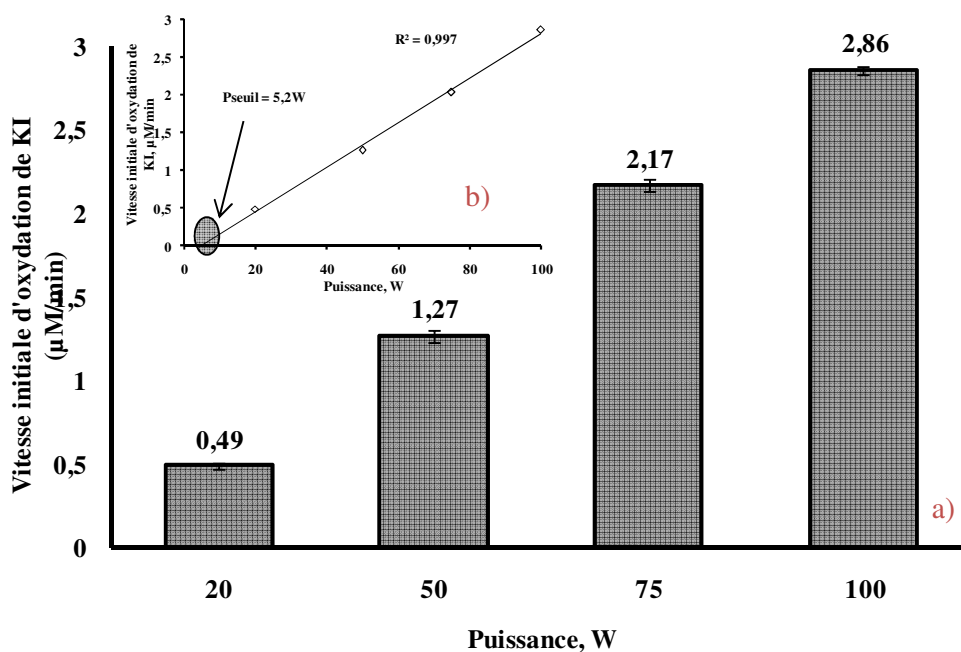
On peut remarquer que la vitesse de production de H_2O_2 croit linéairement en fonction de la puissance appliquée, comme en atteste la figure 30b. Dans ces conditions, il apparait que la puissance seuil est de 4,7 W, valeur en dessous de laquelle aucune activité chimique n'est observée (Mason *and* Lorimer, 1988 ; Luche, 1998). Ce résultat est en accord avec la valeur rapportée par Jiang *et al.* (2002). Dans le même ordre d'idée, Entezari (1994) a montré antérieurement qu'à 30°C et à 900 kHz, le seuil de cavitation est observé à 3 W. En plus,

lorsque la température baisse la puissance seuil augmente, ce qui signifie qu'à 5°C, ainsi leur valeur passe de 3 W à 8 W (Entezari *and* Kruus, 1994).

En sonochimie, il s'est toujours posé le problème de la détermination du pouvoir oxydant des ultrasons (à travers des réactions secondaires des espèces oxydantes générées) sur les substrats. C'est pour cette raison qu'avant d'aborder la partie consacrée à la dégradation des polluants organiques, nous avons jugé utile de faire une investigation sur la capacité du système mis sur pied à oxyder le KI.

III.1.2.2. Potentiel d'oxydation de KI

Considéré comme un outil d'appréciation des effets chimiques induits par ultrasons, l'oxydation de KI est largement pratiquée en sonochimie pour quantifier la capacité des espèces générées à oxyder un substrat (Merouani *et al.*, 2010 ; Hart *and* Henglein, 1985) . Dans ce contexte, 400 mL d'une solution de KI (1g/L) ont été soumis aux irradiations ultrasonores et l'oxydation de KI a été suivie par mesure spectrophotométrique. L'évolution de la vitesse initiale d'oxydation de KI en fonction de la puissance appliquée est présentée par la figure 31a.



Figures 31a et 31b. Vitesse initiale d'oxydation de KI en fonction de puissance appliquée et linéarisation (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Les résultats montrent très clairement que l'augmentation de la puissance a un impact sur l'oxydation de KI (Figure 31a). Ainsi, comme en atteste la Figure 31b, la vitesse initiale croît linéairement en fonction de la puissance. Ceci a permis de déduire une puissance seuil,

évaluée à 5,2 W (Jiang *et al.*, 2002). En fait les espèces oxydantes produites lorsque l'eau désionisée est irradiée réagissent aussitôt avec les ions iodures Γ pour former les ions tri-iodures, caractérisés par la coloration jaune (détection par spectrophotomètre UV-visible). Pour la première fois en 1959, Weissler a mis en évidence l'oxydation de KI par ultrasons en suggérant dans la même occasion un schéma réactionnel (Weissler, 1959). Un mécanisme plus complet impliquant les radicaux HO^\bullet et O^\bullet (en présence de O_2) a été proposé Hart et Henglein (1985). Ceux-ci suggèrent que ces espèces oxydent d'abord les ions iodures Γ pour former I_2 (3.15 et 3.16) et ce dernier réagit à son tour avec les ions Γ (en excès) pour former les ions I_3^- (3.17).



Par contre, les radicaux HOO^\bullet ne réagissent pas avec les ions Γ . Cependant, ils se recombinent de préférence pour former le peroxyde d'hydrogène (3.9). De plus, en absence de catalyseur, les ions Γ réagissent très lentement avec le H_2O_2 et cette réaction est négligeable comparée à leur oxydation par les radicaux HO^\bullet . Par ailleurs, le KI est très soluble dans l'eau, par conséquent son oxydation a principalement lieu au voisinage de l'interface et au cœur de la solution. C'est donc une fraction de ces espèces précitées non recombinées qui assurent exclusivement l'oxydation de KI que nous pouvons résumer en deux étapes essentielles :

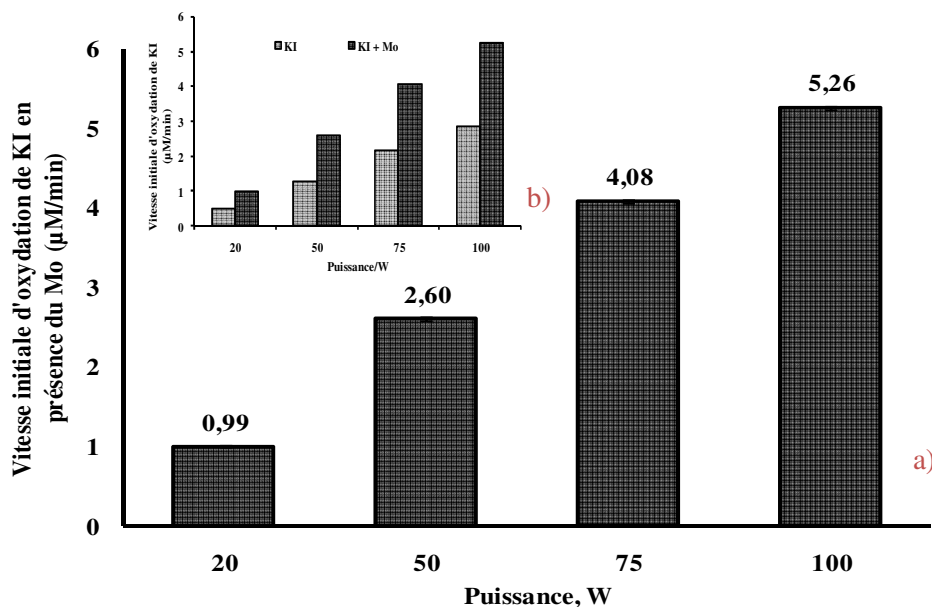
- Oxydation des ions Γ par les espèces oxydantes : $\text{Ox} + \Gamma \rightarrow \frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{Red}$
- Combinaison de l'iode et les ions iodures : $\text{I}_2 + \Gamma \rightarrow \text{I}_3^-$

Ainsi, nous avons précédemment mentionné que l'oxydation de KI par le H_2O_2 accumulé lors de l'irradiation ultrasonore est très lente. Cependant l'emploi d'un catalyseur convenable serait très intéressant pour activer l'oxydation de KI par H_2O_2 et permettre tout de suite d'avoir une idée précise de la capacité globale du réacteur ultrasonore employé à oxyder le KI.

III.1.2.3. Potentiel d'oxydation de KI en présence du molybdate

Pour cette caractérisation de l'activité ultrasonore, nous avons ajouté le molybdate (de concentration 10^{-4} M) à la solution de KI (1 g/L), le tout a été soumis aux irradiations ultrasonores pour des puissances variables dans une gamme allant de 20 à 100 W. La figure 32a illustre ainsi l'évolution de la vitesse initiale de l'oxydation de KI en fonction de la puissance.

Par ailleurs, on constate que l'ajout du molybdate améliore nettement l'oxydation de KI, dont la vitesse initiale est pratiquement doublée pour notre gamme de puissance, comme en atteste la figure 32b. Ainsi, pour une même puissance, cette valeur passe de 1,27 à 2,60 $\mu\text{M}/\text{min}$ et de 2,86 à 5,26 $\mu\text{M}/\text{min}$ respectivement à 50W et à 100W, pour ne citer que ces deux exemples de puissance (Figure 32b).



Figures 32a et 32b. Vitesse initiale d'oxydation de KI/Molybdate en fonction de puissance appliquée et comparaison sans molybdate (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Nous avons montré au paragraphe I.3 dans un premier temps que le KI est oxydé par les espèces non recombinaées et dans un second temps la formation de H_2O_2 par recombinaison des radicaux HOO^\bullet et une fraction des radicaux HO^\bullet a lieu (3.8 à 3.10). Or le H_2O_2 réagit très lentement avec le KI. Néanmoins, l'ajout du molybdate permet d'activer le H_2O_2 et par conséquent, cet ajout facilite l'oxydation de KI (figure 33). Par conséquent, on obtient un maximum d'oxydation de KI, orchestré premièrement par les espèces oxydantes générées et deuxièmement, par les espèces secondaires (H_2O_2) activées par le molybdate (Arias *et al.*, 1990).

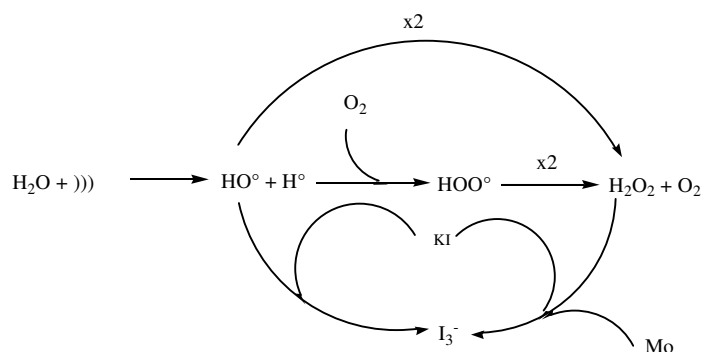


Figure 33. Schéma réactionnel de formation de H₂O₂ et d'oxydation de KI en absence et en présence de molybdate.

Ce résultat est en accord avec les travaux publiés par Hart et Henglein (1985). Ces auteurs ont soumis aux ultrasons une solution de KI (0,1M) saturée par un mélange variable de O₂ et Ar en absence et en présence du molybdate d'ammonium (5.10⁻⁴M). Ils ont donc montré que l'oxydation des ions I en I₂ est plus importante en présence du molybdate d'ammonium qu'en son absence. En outre, le tétrachlorure de carbone permet aussi d'accélérer l'oxydation de KI donnant par exemple lieu à une augmentation de facteur cinq (Weissler *et al.*, 1950). D'après Suslick *et al.* (1981) par contre le CCl₄ diminue fortement la reproductibilité des ultrasons, ce qui serait néfaste pour la dégradation d'un composé récalcitrant qui nécessite plus d'espèces oxydantes.

Par ailleurs, le mécanisme d'oxydation de KI par le H₂O₂ en présence de molybdate et en milieu acide a été décrit dans la littérature (Smith *and* Kilford, 1976 ; Ghirm *and* Thompson, 1988 et Copper *and* Koubek, 1999). Sauf omission de notre part, aucun travail de recherche n'a précisément proposé un mécanisme plausible de l'oxydation de KI par effet secondaire des ultrasons et catalysée par le molybdate. Cependant, au vu des conditions opératoires de notre étude (pH=5,4) et des résultats obtenus, le mécanisme originellement proposé par Smith et Kilford (1976) serait le mieux adapté à notre contexte. De plus, en s'appuyant sur les travaux de Lévêque *et al.* (2011) sur la bromation des composés aromatiques par ultrasons et catalysée par le molybdate, nous avons proposé un mécanisme similaire, résumé à la figure 34.

L'ion molybdate réagit avec le H₂O₂ pour former l'ion peroxomolybdate, qui réagit ensuite avec l'ion iodure en milieu acide et donne à travers un intermédiaire (complexe molybdate) l'acide hypoiodeux. Ce dernier forme par réaction avec les ions iodures le diiode dont la présence dans un excès des ions iodures produit les ions triiodures (Figure 34).

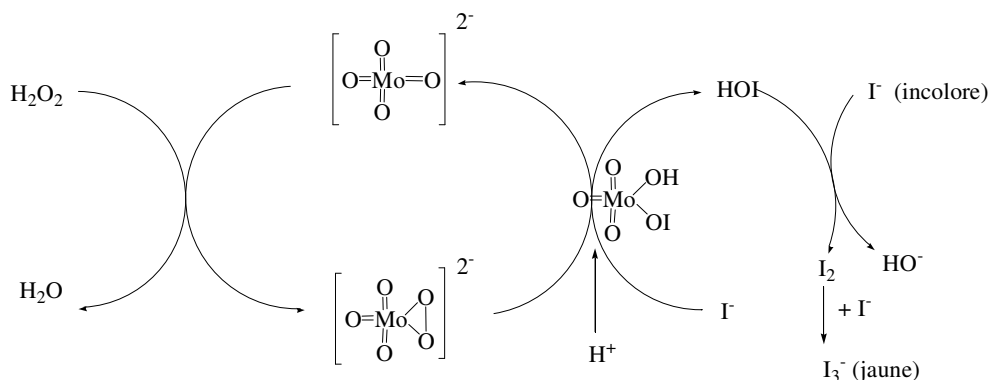


Figure 34. Schéma réactionnel d'oxydation de KI par ultrasons en présence de molybdate.

Malgré les nombreuses publications sur l'oxydation de KI, le débat est loin d'être clos surtout dans un domaine tel que la sonochimie dont l'intérêt est grandissant. Par exemple, bien que la détermination de H_2O_2 (oxydation ex-situ de KI) et l'oxydation de KI (oxydation in-situ) par les effets sonochimiques obéissent toutes deux au même principe (à savoir l'oxydation des ions I^- donnant lieu aux ions I_3^- , cf chapitre II, paragraphe 5.2.2), les résultats expérimentaux réalisés dans ces conditions, semblent loin d'être similaires. Cette différence est clairement observable sur la figure 35, qui présente les vitesses initiales obtenues avec ces deux méthodes.

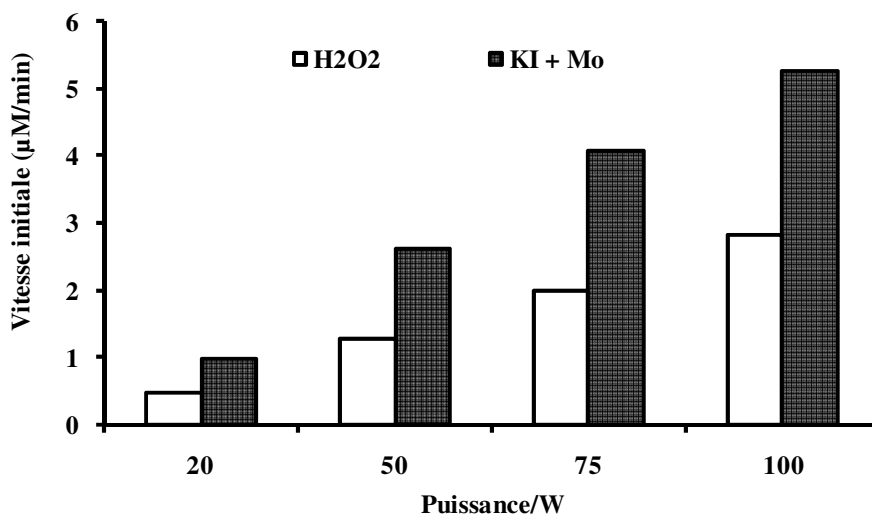
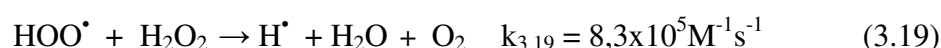
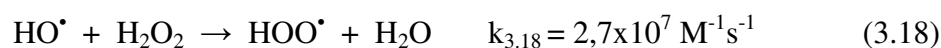


Figure 35. Vitesses initiales de production de H_2O_2 et d'oxydation de KI en présence de molybdate, selon la puissance appliquée (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

En réalité, l'oxydation de KI en présence de molybdate met en évidence l'activité chimique de la majorité des espèces qui sont produites par effet ultrasonore, incluant à la fois celles qui ont agi directement sur le KI d'une part, et d'autre part celles qui se sont

recombinées. Par contre, en absence de tout substrat l'irradiation de l'eau désionisée, conduit à la recombinaison des radicaux (HO^\bullet et HOO^\bullet) puis la formation de H_2O_2 qui s'accumule progressivement. Lorsque la concentration de H_2O_2 atteint une certaine valeur, des effets inhibiteurs prennent place, ce qui conduit essentiellement à la consommation à la fois du H_2O_2 accumulé et des radicaux susceptibles de former à nouveau le H_2O_2 (Mark *et al.*, 1998). Il s'agit notamment de la réaction entre les radicaux HO^\bullet , HOO^\bullet et H_2O_2 (3.14 et 3.18 à 3.21). De plus, la présence du diazote (milieu saturé en air) conduit à la formation de l'acide nitreux puis de l'acide nitrique par réaction avec le H_2O_2 (3.20 et 3.21) (Moumeni *et al.*, 2012).

Par contre en présence du molybdate, le H_2O_2 est activé et, par conséquent, les réactions inhibitrices (3.14 et 3.18-3.21) n'ont pas lieu, d'où l'oxydation optimale de KI. C'est ce qui explique que nous n'avons pas autant de H_2O_2 formé que de KI oxydé en présence de Mo (figure 35).



Dans la même logique, Nam *et al.* (2003) ont sonifié trois solutions dont les conditions initiales sont différentes : une en absence de H_2O_2 initial et deux en présence de H_2O_2 initial de concentration respective 30 et 60 μM . Pour le premier cas (eau ultra-pure seule), le H_2O_2 produit par ultrasons s'accumule suivant une parabole, passant de 0 à 69 μM en 15 min. Le non linéarité de la production de H_2O_2 est dû au piégeage des radicaux HO^\bullet par ce dernier (3.18) et sa pyrolyse à l'intérieur de la bulle. Pour les deux derniers cas, l'augmentation de H_2O_2 reste faible et les deux courbes sont presque parallèles, ce qui renforce l'hypothèse selon laquelle le H_2O_2 initial piège les radicaux HO^\bullet formés.

III.1.3. Effet de puissance sur l'oxydation de KI

Les figures 30 à 32 mettent clairement en évidence l'évolution des vitesses initiales de formation de H_2O_2 et d'oxydation de KI en fonction de la puissance. Il en résulte que l'augmentation de la puissance a un impact sur la production de H_2O_2 et sur l'oxydation de KI, dont la vitesse initiale croît linéairement en fonction de la puissance. Il est bien noté dans la littérature que l'augmentation de la puissance affecte la cavitation en augmentant la population des bulles, ce qui se traduit par l'amélioration de la quantité des HO^\bullet et HOO^\bullet qui

sont des intermédiaires pour la formation de H₂O₂ (Henglein, 1987). Ainsi, à 100W le système utilisé est capable de générer le peroxyde d'hydrogène à une vitesse de 2,81 µM/min, une quantité relativement suffisante pour détruire les polluants récalcitrants. Dans les mêmes conditions une oxydation maximale de KI est atteinte en présence du Mo, soit une vitesse de 5,26 µM/min.

On peut retenir de cette étude que le système utilisé est capable de produire 1,74 µM de H₂O₂ par heure et par unité de puissance à 278 kHz. Il peut également oxyder le KI à une vitesse de 1,68 µM.h⁻¹.W⁻¹. De plus, l'ajout d'un catalyseur à l'instar de molybdate améliore le rendement d'un facteur proche de 2, soit 3,24 µM.h⁻¹.W⁻¹ (figure 35). Pour mieux situer ces résultats par rapport aux données rencontrées dans la littérature, nous avons fait une étude comparative à partir de quelques travaux antérieurs, que nous avons récapitulés dans le tableau X.

Tableau X : Etude comparative de l'efficacité de quelques systèmes d'oxydation de KI.

| Auteurs | P _m , W | Fréquence, kHz | KI, wt% | Saturation | Vitesse, µM.h ⁻¹ .W ⁻¹ | Volume, mL | P _m /V, W.mL ⁻¹ |
|----------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|------------|---|--------------------|--|
| Entezari et Kruus, 1994 | 39,4 25,1 | 20 900 | 3,5 | air | 0,07 2,2 | KI 150 | 0,27 0,17 |
| Seymour et al. 1997 | 396 | 640 | 0,4 1,2 3,5 | air | 2,4 3,4 4,8 | KI 600 | 0,66 |
| Notre travail | 100 | 278 | 0,4 | air | 1,7 3,2 | KI KI+Mo 400 | 0,25 |

Il ressort que la vitesse obtenue est relativement moins élevée que celles réalisées par les deux autres. Par contre, quand on regarde les conditions expérimentales, notre système est plus efficace, dans la mesure où nous n'avons utilisé en termes de pourcentage massique de KI que 0,4 wt% alors que cette concentration est plus élevée pour ces auteurs soit 3,5 wt% et une fréquence de 278kHz qui est largement inférieure à celle utilisée par les autres (640 et 900 kHz). Ceci est en accord avec la littérature qui mentionne que les meilleurs effets sonochimiques sont obtenus lorsque la fréquence se situe dans la gamme de 200 à 400 kHz (Pétier *and* Francony, 1997 ; Torres *et al.*, 2008 ; Jiang *et al.*, 2006).

Dès lors que la quantité de H₂O₂ produit par unité de puissance est connue, il devient alors possible de prévoir l'énergie convenable pour détruire une quantité de polluant bien

précise. De même, il est ainsi possible de modéliser un système dont la variable judicieuse pourrait être la puissance, en fonction de la charge du polluant à éliminer.

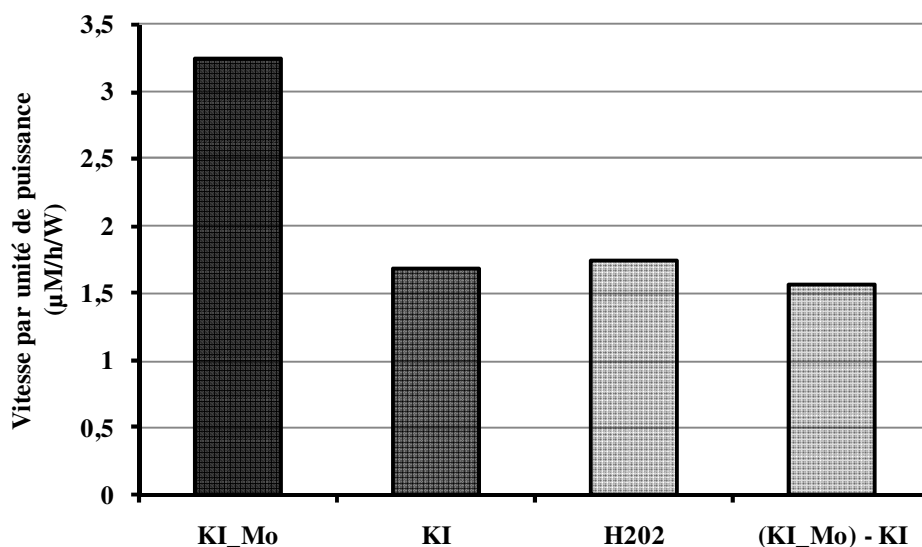


Figure 36. Vitesses par unité de puissance d'oxydation de KI (KI seul et KI/Mo) et de production de H₂O₂ (f : 278 kHz, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Par ailleurs, il ressort des données de la figure 36 que la différence entre la vitesse d'oxydation de KI par unité de puissance en présence et en absence du molybdate vaut sensiblement la vitesse de formation de H₂O₂ qui n'est autre que la vitesse d'oxydation de KI par l'eau ultrasonifiée. Ceci justifie l'hypothèse selon laquelle la formation H₂O₂ a lieu à l'interface bulle-solution. Vu son caractère hydrophile, l'iodure de potassium n'a pas accès à cette partie de la bulle donc que ce soit en présence ou en absence de KI, ce serait la même quantité des radicaux HO[•] qui vont se recombinaison pour former le H₂O₂. Une observation sur ce point a été faite par Hart et Henglein, (1985). Pour ces auteurs, la différence de rendement entre les solutions irradiées en présence et en absence du catalyseur (molybdate) est à peu près égale au rendement de la production de H₂O₂ dans l'eau pure irradiée.

III.1.4. Effet de concentration sur l'oxydation de KI

L'effet de la concentration de KI sur la vitesse de formation des ions tri-iodures pendant la sonification à 278 kHz est représenté par la figure 37. Les données illustrées par cette figure indiquent que la vitesse initiale d'oxydation de KI en absence et en présence du molybdate croît graduellement avec la concentration initiale de KI, jusqu'à atteindre un maximum observable pour une valeur de concentration de KI d'environ 0,01 M. D'après Merouani *et al.* (2010), ce comportement peut être dû à la variation de certaines propriétés

physico-chimiques lorsque la concentration de KI augmente. La tension de surface et la force ionique de la phase aqueuse par exemple augmentent à cette occasion alors que la pression de vapeur diminue. Ces facteurs contribuent à l'implosion plus violente de la bulle de cavitation correspondant à la production d'espèces oxydantes plus nombreuses, et par conséquent plus d'oxydation de KI.

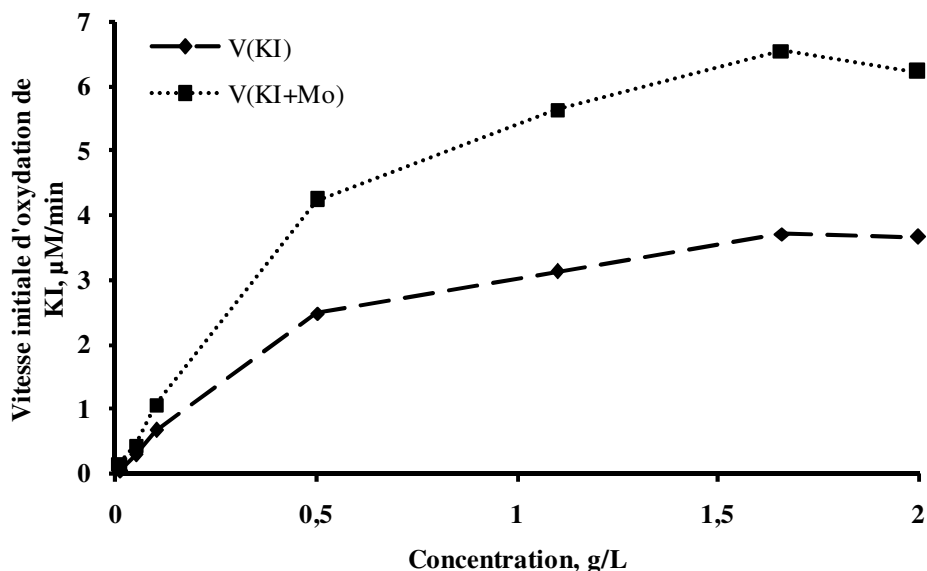


Figure 37. Effet de la concentration de KI sur la vitesse initiale d'oxydation de KI en présence et en absence de Molybdate ($f = 278 \text{ kHz}$, $P = 100 \text{ W}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Gutierrez *et al.* (1991), ayant travaillé à une fréquence de 1 MHz, pensent que le rendement de l'oxydation de KI n'est pas lié à sa concentration. Toutefois, le comportement observé ici sur l'oxydation de KI en fonction de sa concentration est en accord avec les données de la littérature (Naidu *et al.*, 1997 ; Shirgaonkar *and* Pandit, 1997 ; Hart *and* Henglein, 1985).

III.1.5. Effet du molybdate sur l'oxydation de KI (mesure ex-situ)

Il a été montré au paragraphe I.3 que l'oxydation de KI in situ en absence du catalyseur est assurée par les espèces oxydantes générées par ultrasons, accompagnée de la recombinaison des espèces HO^\bullet et HOO^\bullet à l'interface pour former le H_2O_2 . Ceci signifie qu'après arrêt de la sonification, il doit rester dans la solution du H_2O_2 . Pour mettre au clair cette hypothèse, nous avons soumis aux ultrasons une solution aqueuse de KI dont nous mesurons l'absorbance pendant des intervalles de temps réguliers. Après lecture de l'absorbance A_1 , nous ajoutons dans ce même échantillon des quantités variables du Mo et

nous mesurons à nouveau l'absorbance, que nous notons A_2 . La différence $A_2 - A_1$ nous permet de déduire la concentration ΔC de H_2O_2 illustrée par le tableau XI.

Tableau XI : Effet de la concentration du molybdate sur l'oxydation de KI après arrêt de l'irradiation ($f = 278 \text{ kHz}$, $P = 100 \text{ W}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

| Mo (mM) | 0,1 | 1 | 10 |
|---------|-------|------------------------------|-------|
| t, min | | ΔC (μM) | |
| 0 | 0 | 0,34 | 2,38 |
| 5 | 3,86 | 7,8 | 7,65 |
| 10 | 5,83 | 14,58 | 8,07 |
| 15 | 16,82 | 17,31 | 11,82 |
| 20 | 16,93 | 22,27 | 18,44 |

En réalité, l'ajout du molybdate a permis de mettre en évidence la présence de H_2O_2 dans une solution de KI après sonification, mais en faible quantité. Dans ce contexte, le H_2O_2 ne saurait s'accumuler puisqu'il est consommé in situ par réaction de piégeage des radicaux (HO^\bullet et HOO^\bullet) et des nitrites d'où la faible détection de H_2O_2 (3.18 - 3.21). Par ailleurs, on se rend compte d'après les données du tableau XI que la détection de H_2O_2 atteint un maximum pour une concentration du Mo de 1 mM, et diminue à 10 mM. Nous pouvons déduire qu'une forte concentration du Mo est néfaste pour la détermination de H_2O_2 .

Conclusion partielle

D'abord, la mesure des effets physiques et chimiques induits par ultrasons a permis de mettre en évidence un rendement calorimétrique de 58,5%. Ce bon rendement explique la forte activité chimique enregistrée, soit une production de H_2O_2 avec une vitesse de $1,74 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$ d'une part et d'autre part l'oxydation de KI avec la vitesse est de $1,68 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$. Par ailleurs, l'ajout de molybdate comme catalyseur d'activation de H_2O_2 a eu pour conséquence une augmentation de l'oxydation de KI qui est passée à $3,24 \mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$. Enfin, les concentrations de KI et du molybdate ont un effet sur l'oxydation de KI qui augmente jusqu'aux maximum de 10^{-2}M et 10^{-3}M respectivement. Ces caractéristiques constituent donc un fort potentiel pour la dégradation des xénobiotiques ciblés dans cette étude.

III.2. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU NAPHTOL BLUE BLACK

Le Naphtol Blue Black est un exemple typique de colorant azoïque, hydrophile, utilisé dans diverses industries notamment les savonneries. Bien qu'aucune littérature n'existe sur sa carcinogénèse, il reste cependant une source de pollution non négligeable et ses produits de dégradation génèrent des composés aromatiques, mutagènes et cancérigènes. Ses propriétés physico-chimiques ont déjà été présentées en détail au chapitre II. Malgré le fait qu'il ne présente pas une très forte charge organique, il constitue néanmoins une pollution visuelle remarquable. Nous nous intéresserons donc au suivi des cinétiques de sonodégradation de ce composé ainsi qu'à l'influence de la puissance et de la concentration initiale sur cette cinétique. Le taux d'utilisation du peroxyde d'hydrogène sera également étudié. Puis, l'effet de pH et l'influence de l'ajout d'ions minéraux seront présentés et discutés.

III.2.1. Cinétiques de décoloration sonochimique du NBB

Plusieurs modèles sont utilisés pour décrire la cinétique de disparition des composés organique par sonochimie. Cependant, il n'existe pas une règle applicable à tous les composés. C'est en fonction du comportement de ce dernier lors de sa dégradation que l'on peut envisager le modèle cinétique.

III.2.1.1. Effet de concentration et modèle cinétique

Des solutions de concentrations variables de NBB, dans la gamme de 0,50 à 16,2 $\mu\text{mol/L}$, ont été soumises à sonolyse à 278 kHz. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 38.

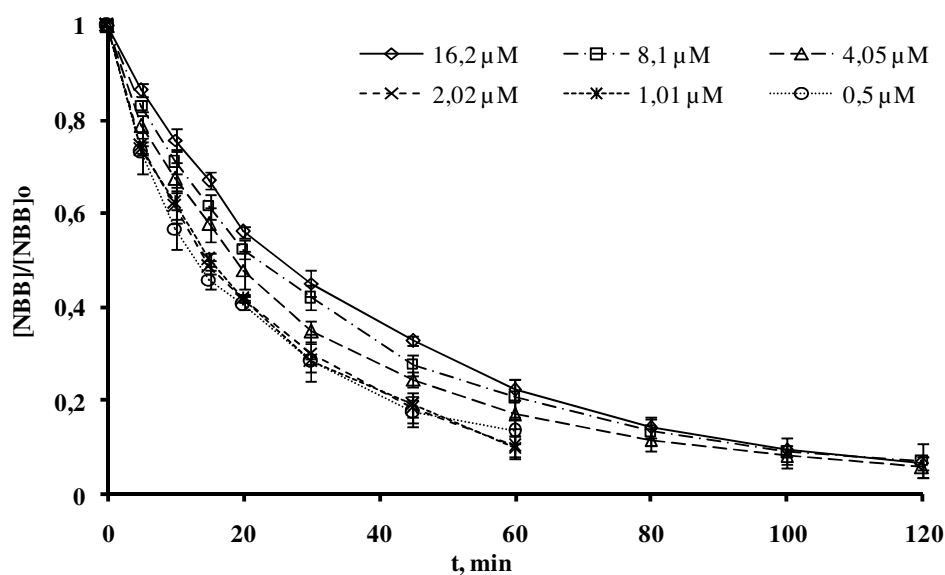


Figure 38. Cinétique de sono-dégradation du NBB
(f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Il ressort de la figure 38 que les différentes concentrations initiales diminuent exponentiellement en fonction du temps d'irradiation. Cette diminution peut s'exprimer par l'équation (Eq. 3.1) et donc s'apparente à une cinétique de premier ordre.

$$C = C_0 \times e^{-kt} \quad \text{Eq 3.1}$$

C_0 = la concentration initiale de NBB ;

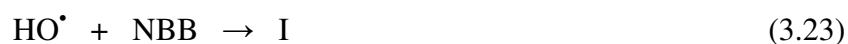
C = la concentration après un temps t d'irradiation ;

k = la constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre.

Tableau XII : Constante de vitesse de réaction en fonction de la concentration (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

| C, μM | 0,50 | 1,01 | 2,02 | 4,05 | 8,10 | 16,22 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| K, $\text{min}^{-1}(10^{-2})$ | 4,90 | 4,50 | 4,60 | 3,70 | 3,20 | 2,80 |

Par ailleurs, on peut remarquer que la constante de vitesse décroît lorsque la concentration du NBB augmente, passant de $0,049 \text{ min}^{-1}$ pour une concentration de $0,5 \mu\text{M}$ à $0,028 \text{ min}^{-1}$ pour $16,2 \mu\text{M}$ de NBB (Tableau XII). Ceci signifie que la dégradation est plus importante à faible concentration. En effet selon les estimations, la majorité des radicaux HO^\bullet générés par sonolyse lors de l'implosion de la bulle à haute température se recombinent (Henglein *and* Kormann, 1985) (3.8). Néanmoins, une quantité importante s'échappe et réagit avec les molécules de NBB dans le cœur de la solution (3.23). En effet, la forte solubilité du NBB et son caractère hydrophile justifient sa dégradation au sein de la solution. La rupture des groupements azo de la molécule de NBB lors de la réaction avec le radical HO^\bullet produit plusieurs intermédiaires organiques (3.24). A une concentration relativement forte du composé, les intermédiaires formés entrent en concurrence avec le composé parent et donc ralentissent l'ensemble du processus de dégradation.



III.2.1.2. Modèle cinétique

Une gamme de concentration ($0,50 - 97,32 \mu\text{mol/L}$) a été étudiée et les résultats obtenus montrent que la vitesse initiale de décoloration sonochimique V_i décroît avec la concentration C_i de NBB (figure 38).

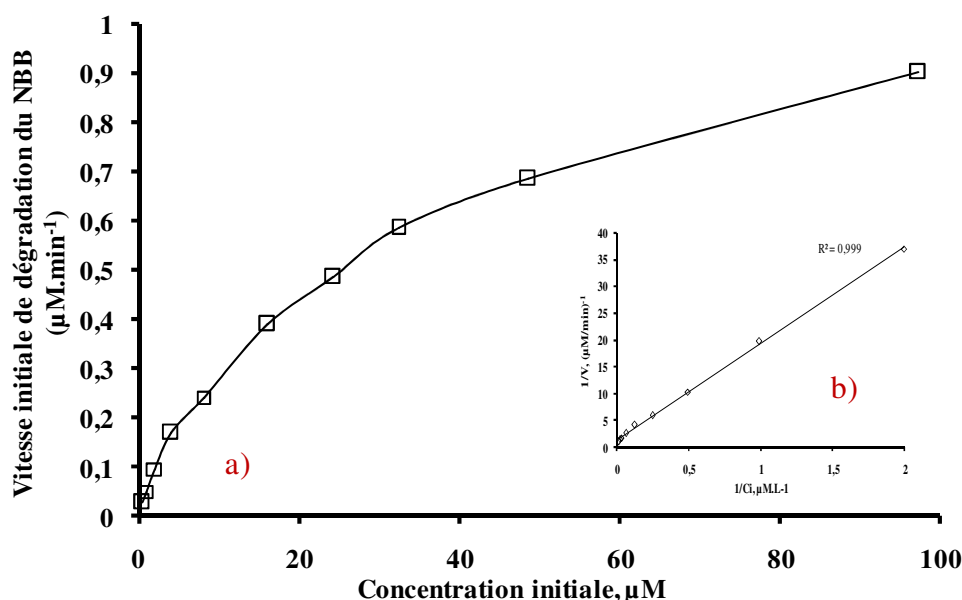
Cependant, le modèle cinétique de 1^{er} ordre d'une telle réaction établi par plusieurs auteurs fait l'objet de controverse. Ainsi, certains ont défendu que la dégradation sonochimique des composés n'obéit pas à la cinétique de 1^{er} ordre (Torres *et al.*, 2008 ; Serpone *et al.*, 1994). Pour vérifier notre hypothèse selon laquelle la dégradation sonochimique du NBB serait une cinétique de 1^{er} ordre, nous avons tracé les vitesses initiales obtenues pour chacune des concentrations initiales en fonction de cette concentration initiale, ce qui correspond à la figure 39a. Puis ces résultats ont été analysés en appliquant les cinq formes linéaires différentes proposées par Okitsu *et al.* (2005). Seules les résultats de la forme 1, décrit par les équations Eq. 3.2 et Eq 3.3, sont présentés ici car il s'agit de la forme la mieux adaptée, avec un coefficient de régression plus élevé ($R^2 = 0,999$).

$$V_i = \frac{k'K C_i}{1 + K C_i} \quad \text{Eq. 3.2}$$

dont la forme linéarisée est la suivante

$$\frac{1}{V_i} = \frac{1}{k'K C_i} + \frac{1}{k'} \quad \text{Eq. 3.3}$$

Avec V_i est la vitesse initiale, C_i la concentration initiale, k' et K représentent respectivement la constante de vitesse et la constante d'équilibre.



Figures 39a et 39b. Vitesse initiale de décoloration du NBB en fonction de la concentration initiale du NBB (a) et Modèle linéaire de la cinétique type Langmuir (b)
(f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Les valeurs respectives de k' et K , déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la Figure 39-b, sont $0,73 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ et $7,62 \cdot 10^{-2} \mu\text{M}^{-1}$. Ce modèle cinétique s'apparente au type de Langmuir, donc de premier ordre. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature (Luo *and* Hepel, 2001).

Par ailleurs, on admet que les molécules de NBB sont disposées de manière concentrique au voisinage de l'interface sans toutefois s'adsorber sur cette dernière, compte tenu du caractère hydrophile de la molécule cible. Ainsi, il s'établit un gradient de concentration entre la couche limite et le cœur de la solution (Figure 40). Pour cette raison, sa décoloration a principalement lieu dans la solution.

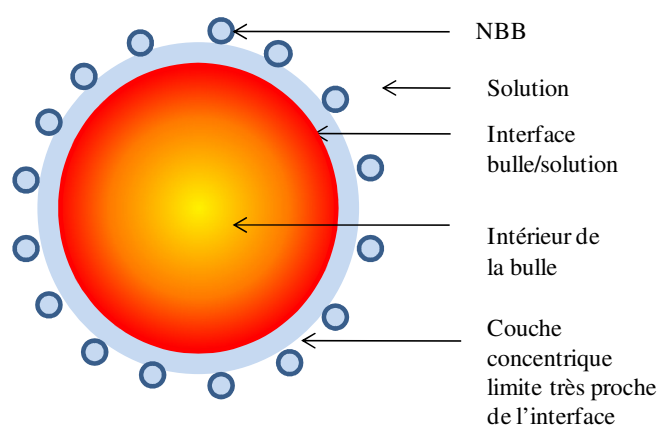


Figure 40. Disposition concentrique des molécules de NBB au voisinage de l'interface.

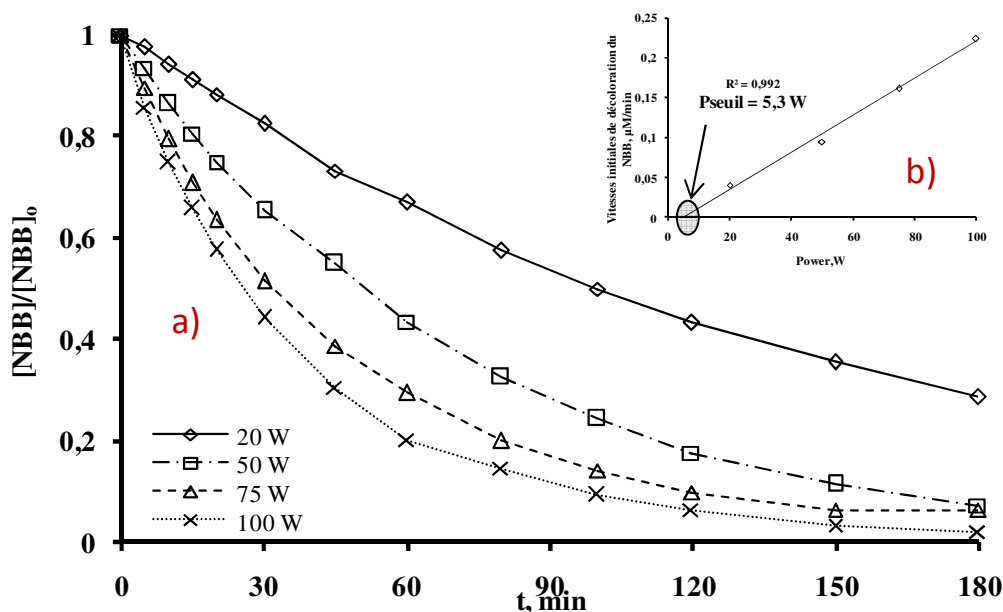
On peut conclure que le modèle utilisé s'inspire de celui de Langmuir et est très proche du modèle cinétique d'Okitsu (Okitsu *et al.* 2005). La différence en est que dans notre cas, nous excluons toute adsorption du substrat sur la couche interfaciale principale, mais plutôt une disposition concentrique des molécules à proximité de l'interface bulle/solution comparable à une couche secondaire et implantée dans la solution.

III.2.2. Effet de la puissance

D'un point de vue coût énergétique, la puissance est l'un des critères les plus importants pour déterminer le choix d'une technique de traitement des eaux. En sonochimie, elle constitue également l'un des paramètres fondamentaux et responsables de l'activation moléculaire.

A cet effet, à une fréquence opératoire de 278 kHz, différentes puissances ultrasonores (20, 50, 75 et 100 W) ont été appliquées à une solution de $8,1 \mu\text{M}$ de NBB. L'effet de puissance sur la décoloration du NBB est illustré par la figure 41. Les données de cette figure

indiquent que la concentration relative de NBB décroît en fonction du temps d'exposition aux irradiations (Figure 41a).



Figures 41a et 41b. Effet de la puissance sur la sonodégradation du NBB ($[NBB]_0$: $8,1 \mu M$, f : 278 kHz , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ C$).

En outre, pour la gamme de puissance étudiée, la vitesse de décoloration sonochimique du NBB croît linéairement avec la puissance appliquée (Figure 41b). Par ailleurs, la relation linéaire qui existe entre la constante de vitesse de dégradation sonochimique et la puissance a été présentée dans la littérature (Hung *et al.*, 2000).

De manière générale, nous pouvons expliquer l'effet de la puissance à travers l'activité de cavitation. En fait, l'activité de la cavitation est améliorée par l'augmentation des radicaux HO^\bullet , résultant de la multiplication des bulles de cavitation (Henglein, 1987). Ainsi, la croissance du nombre des radicaux HO^\bullet aura un impact direct sur le degré de conversion du NBB dont le mécanisme s'opère exclusivement par attaque radicalaire du fait de son caractère hydrophile (Jiang *et al.*, 2006). Il convient de noter que la tendance reste la même à forte ou à faible concentration initiale de NBB comme en atteste la figure 42 pour les faibles concentrations : l'effet est toujours plus accentué lorsque la puissance augmente.

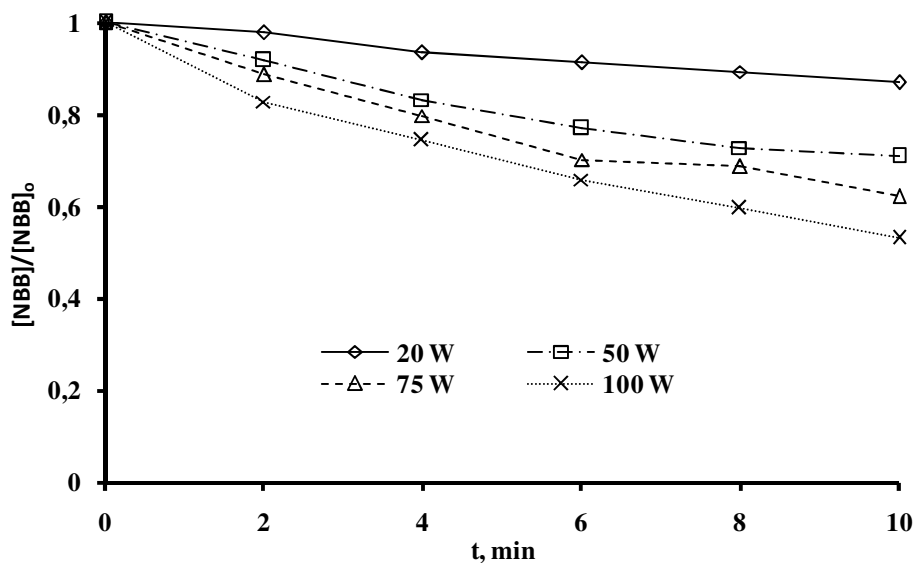


Figure 42. Effet de la puissance sur la sonodégradation du NBB à faible concentration ($[NBB]_0$: $0,5 \mu\text{M}$, f : 278 kHz , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Toutefois, la gamme de puissance étudiée se situe principalement dans l'intervalle entre le seuil de cavitation et la valeur de la puissance maximale. Par ailleurs, il a été rapporté qu'aucune réaction n'est observée en dessous du seuil de cavitation, tandis qu'au-dessus de la puissance maximale, les effets sonochimiques sont atténués (Floger *and* Barnes, 1968). Effectivement la puissance seuil obtenu dans cette étude ($P_{\text{seuil}} = 5,3 \text{ W}$; figure 41b) est en parfait accord avec la valeur trouvée dans la littérature (Jiang *et al.*, 2002) qui notent une valeur d'environ 5 W . Henglein et Gutierrez (1990) ont étudié l'effet de puissance sur l'oxydation de KI à 20 kHz . Ils ont montré que le meilleur rendement est atteint à une puissance maximale de 100W au-dessus de laquelle le rendement diminue fortement. C'est d'ailleurs cette observation qui a orienté notre choix pour ce qui est de la valeur opératoire de puissance. Ainsi, dans la suite de ce travail, la puissance opératoire sera fixée à 100W .

III.2.3. Effet de pH sur la sonodégradation du NBB

En sonochimie, le pH joue un rôle très important dans la dégradation des polluants chimiques, parce qu'il modifie leurs propriétés physiques par ionisation des groupements fonctionnels. Cependant, certains colorants, notamment les indicateurs colorés, changent de couleur en fonction du pH du milieu.

Préalablement à toute étude de l'influence du pH sur le traitement sonochimique du NBB, dans l'objectif d'étudier la stabilité de la coloration du NBB, nous avons suivi les spectres UV-visible de ce colorant à différents pH, pour une concentration de $8.1 \mu\text{M}$. Dans

cette logique, les spectres de la figure 43 montrent que la variation du pH ne déplace pas la bande d'absorption du NBB qui se situe autour de 618 nm. De même, il n'y a pas de modification de l'amplitude du signal. Il en ressort que si le pH s'avère influencer la sonodégradation du NBB, cette influence ne sera pas due à une variation de sa coloration.

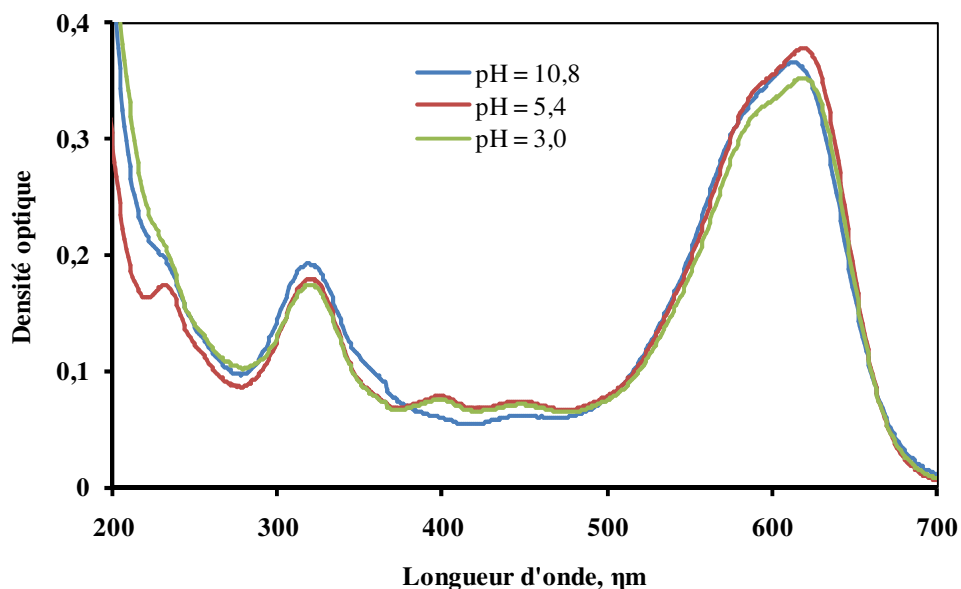


Figure 43. Effet du pH sur la stabilité de la coloration du NBB (8,1µM).

En général à pH acide, un composé hydrophile subit une protonation et par conséquent son hydrophobicité augmente. Cette forme protonée devient prédominante, et dans ces conditions, sa dégradation augmente. A contrario, en milieu basique, il prend une forme ionique qui accroît sa solubilité, donc ralenti sa dégradation (Jiang *et al.*, 2002). Partant du fait que la concentration a un effet négatif sur la sonodégradation du NBB, nous nous sommes posé la question de savoir si la concentration peut avoir une influence sur l'effet pH. Aussi, l'effet du pH a été étudié à deux concentrations différentes du polluant.

III.2.3.1. A forte concentration du NBB

La figure 44 illustre clairement l'effet du pH sur la sono-décoloration du NBB pour une concentration de 8,1 µM. Il en ressort que la décoloration est plus accentuée lorsque le pH est acide. Ainsi, la conversion respecte l'ordre suivant, expliqué précédemment : **pH 3 > pH 5,4 > pH 10,8**.

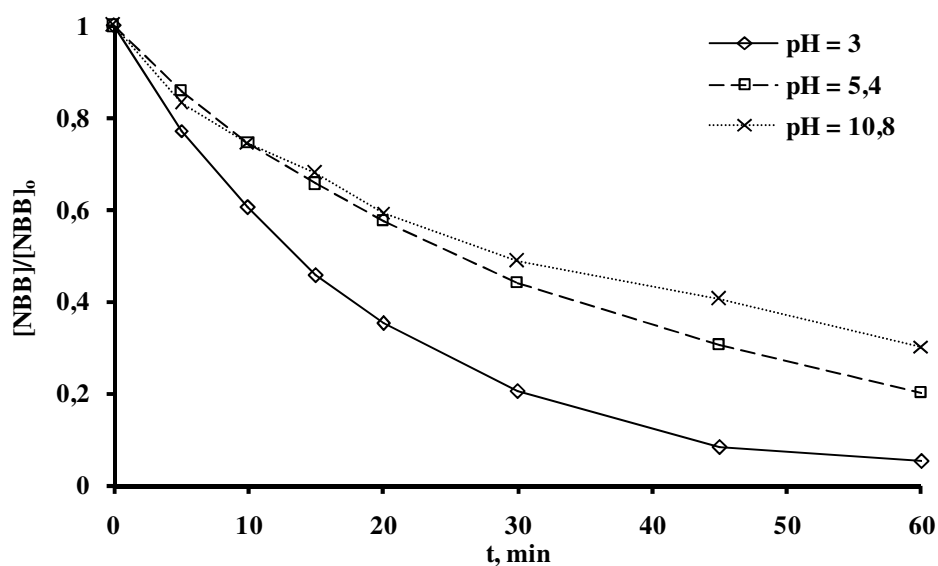


Figure 44. Influence du pH à forte concentration de NBB ($[NBB]_0$: $8,1 \mu\text{M}$, f : 278 kHz , P : 100 W ; V : 400 mL et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Par ailleurs, la taille de la molécule du NBB et la présence des nombreux groupements fonctionnels (deux sulfonates, une amine et un hydroxyle fixé sur le naphthalène) rendent la mise en exergue de l'effet du pH sur sa dégradation un peu plus complexe. De même le manque d'information sur son pK_a ne permet pas de prévoir avec aisance sa forme structurale en fonction du pH du milieu. Toutefois, la forte solubilité du NBB prévoit sa décoloration au cœur de la solution. A pH 3, les groupements sulfonates subissent la protonation augmentant ainsi l'hydrophobicité du composé. Dans ces conditions, le NBB est plus proche de l'interface bulle-solution, ce qui permet que sa décoloration ait lieu au voisinage de la l'interface bulle-solution, améliorant ainsi son taux de conversion. A pH 10,8 la molécule du NBB passe sous une forme déprotonée et ionique, il devient cependant plus hydrophile et se décolore moins rapidement qu'en milieu acide.

III.2.3.2. A faible concentration du NBB

Des essais de décoloration sous ultrasons ont été mis en œuvre à faible concentration en NBB ($0,5 \text{ M}$). Contrairement à ce qui est attendu, pour cette faible concentration, l'ordre de conversion en fonction du pH est le suivant **pH 10,8 > pH 3 > pH 5,4** comme en témoigne la figure 45.

L'effet acide (à pH 3) sur la décoloration du composé reste sans modification par rapport aux plus fortes concentrations. Par contre, l'abattement le plus important est noté à pH 10,8. Ce comportement pourrait s'expliquer des deux manières suivantes :

- Premièrement, en milieu basique, il y a davantage d'ions HO^- dont la présence est favorable à la production des radicaux HO^\bullet .

- Deuxièmement, à faible concentration du NBB et en milieu basique, le dioxyde de carbone dissous dans l'eau se bicarbonate par réaction avec l'anion HO^- (3.25). En outre, le pH à 10,8 de la solution étant supérieur de 10,3, qui est la valeur du pK_a du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, le HCO_3^- formé reste en équilibre avec le CO_3^{2-} (3.26). Ces ions HCO_3^- et CO_3^{2-} réagissent alors avec les radicaux HO^\bullet pour former les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (3.27 et 3.28). Les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formés sont des radicaux relativement stables et mobiles. Ces propriétés favorisent leur réaction avec le NBB, augmentant ainsi son taux de décoloration (3.29).

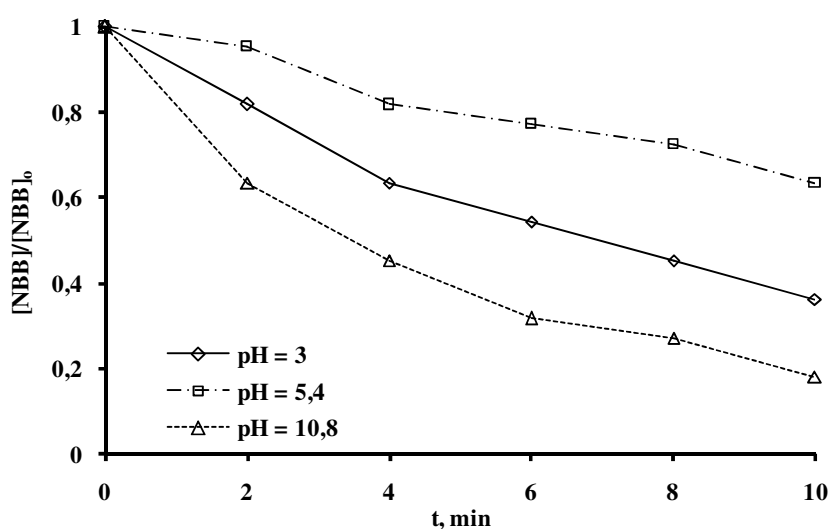
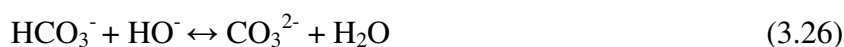


Figure 45. Influence du pH à faible concentration de NBB ($[\text{NBB}]_0$: $0,5 \mu\text{M}$, f : 278 kHz , P : 100 W ; V : 400 mL et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).



Ce raisonnement sera également développé dans les prochains paragraphes, présentant les effets des ions bicarbonates sur la sonodégradation du NBB.

Dans l'ensemble, la formation de ces deux radicaux (HO^\bullet et $\text{CO}_3^{\bullet-}$) à pH = 10,8 a un impact positif sur la dégradation du NBB à faible concentration ($0,5 \mu\text{M}$). Par ailleurs, la

question sur la production de H_2O_2 a été largement discutée au paragraphe 1.2.1, mais une autre question demeure, celle de l'utilisation de ces entités dans la dégradation du NBB.

III.2.4. Taux d'utilisation de H_2O_2 par NBB

Lorsqu'on soumet une solution aqueuse de NBB ($8,1 \mu M$) aux ultrasons à 278 kHz, sa concentration initiale décroît exponentiellement en fonction du temps selon une cinétique apparente de premier ordre. Un taux d'abattement de plus de 95% est atteint après 2h de traitement ultrasonore (figures 46 et 48). La figure 46 présente également la formation de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, on peut observer que la formation de H_2O_2 est légèrement diminuée en présence du NBB par rapport à une sonification sans NBB ($\Delta[H_2O_2] \approx 7,42 \mu M$ à 30 min).

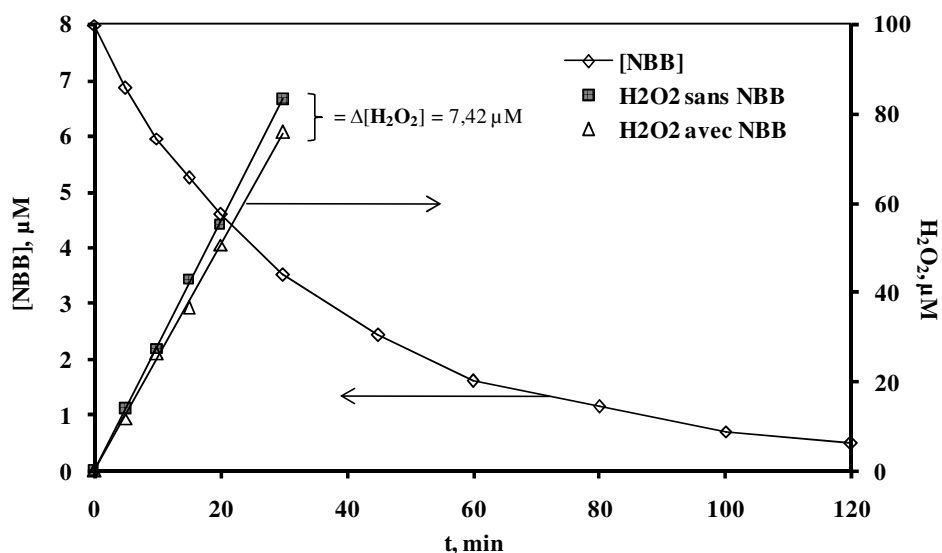


Figure 46. Production de H_2O_2 en présence et en absence du NBB ($[NBB]_0 : 8,1 \mu M$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ C$).

En réalité, pendant la sonolyse de l'eau désionisée, les radicaux HO^\bullet formés se recombinaient en H_2O_2 . En présence de NBB, cette recombinaison subit une compétition avec une réaction de dégradation du NBB. Dans ce contexte, il résulte une diminution de H_2O_2 qui correspond à la quantité de radicaux HO^\bullet utilisés pour la dégradation du NBB. Les deux droites de la figure 46 étant proches, on en déduit une faible utilisation de H_2O_2 qui pourrait a priori se justifier par la faible concentration du polluant présent en solution. Pour étayer cette justification, des suivis de la production de peroxyde d'hydrogène ont été effectués, à forte concentration du NBB. Néanmoins, même pour des concentrations élevées en NBB, l'utilisation de H_2O_2 reste faible comme en atteste la figure 47.

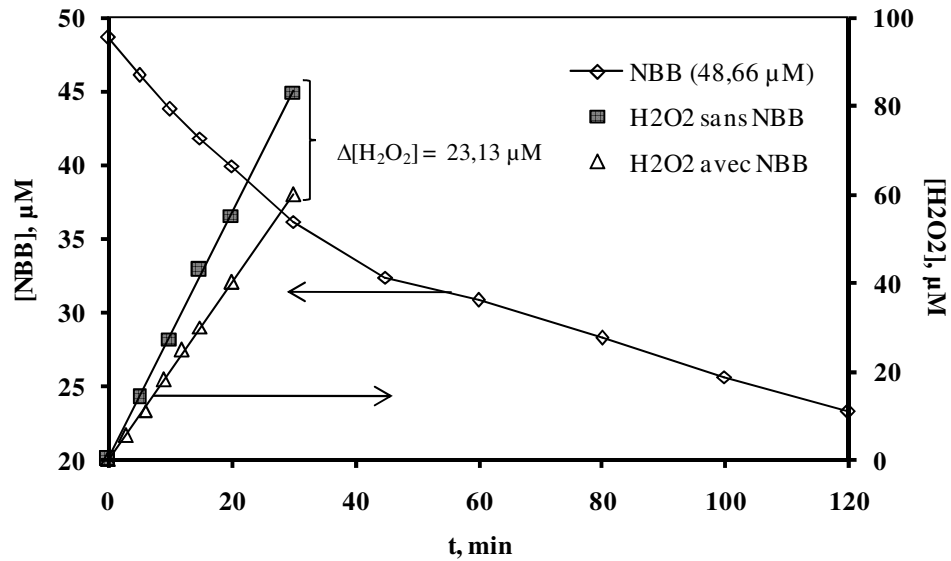


Figure 47. Production de H₂O₂ en présence et en absence du NBB ([NBB]₀: 48,66 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

La faible utilisation du peroxyde d'hydrogène n'est donc pas liée à la concentration initiale en colorant. Il est donc nécessaire d'envisager une autre justification, basée sur les propriétés physico-chimiques du NBB. Ainsi, du fait de sa forte solubilité, le NBB se trouve au cœur de la solution, il en résulte qu'une très faible quantité des HO[•] est susceptible de dégrader le NBB. Ces radicaux ont du préalablement échapper à la recombinaison, d'où une faible utilisation de H₂O₂ pour la dégradation du NBB (Figure 48).

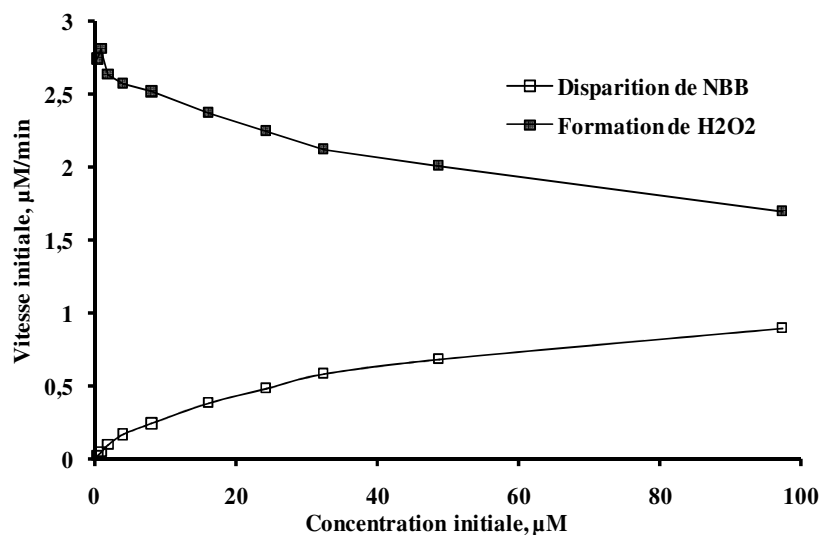


Figure 48. Production concurrente de H₂O₂ et décoloration du NBB en fonction de la concentration du NBB (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

Par ailleurs la consommation de H_2O_2 par le NBB est aussi observable lorsque la puissance appliquée varie, ce qui a été étudié par l'intermédiaire des figures 41. Quelle que soit la puissance appliquée, la moyenne du taux d'utilisation de H_2O_2 ne dépasse pas 8% pour une concentration de $8,1 \mu M$ après 30 min de traitement. En parallèle à cette donnée, la vitesse de disparition du NBB augmente linéairement avec la puissance. Ainsi, elle est multipliée par 5, passant de $0,04 \mu M/min$ pour 20 W à $0,20 \mu M/min$ pour 100 W (figure 41b). Des observations similaires ont été faites antérieurement par certains auteurs (Méndez-Arriaga *et al.*, 2008 et Hartmann *et al.*, 2008). En eau désionisée, les résultats conduisent à la figure 49.

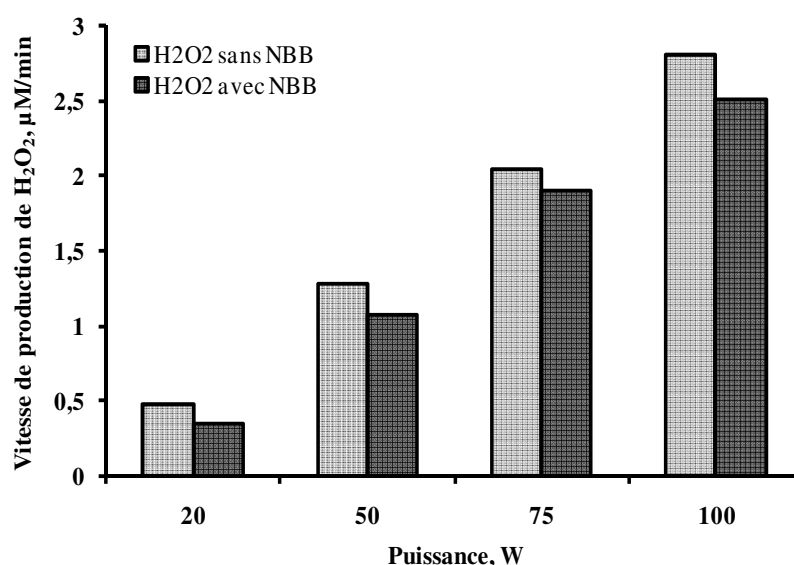


Figure 49. Effet de la puissance sur le vitesse de production de H_2O_2 en absence et en présence du NBB ($[NBB]_0 : 8,1 \mu M$, $f : 278 kHz$, $V : 400 mL$ et $T : 20 \pm 1^\circ C$).

En faisant le rapport de la vitesse de disparition du NBB sur la vitesse de formation de H_2O_2 , on a estimé que le taux de capture de HO^\bullet par le NBB est inférieur à 8%. Ce rapport diminue légèrement lorsque la puissance augmente et reste peu significatif comme on peut l'observer sur la figure 50.

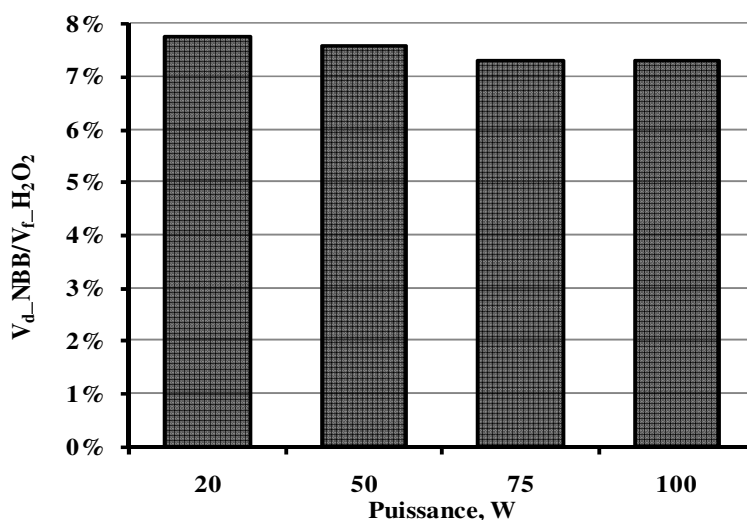


Figure 50. Rapport de la vitesse de disparition (V_d) du NBB ($8,1 \mu\text{M}$) sur la vitesse de formation (V_f) de H_2O_2 en absence du NBB en fonction de la puissance appliquée (f : 278 kHz, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Ce résultat conforte finalement notre hypothèse selon laquelle le NBB est détruit par attaques radicalaires des HO^\bullet non recombinés au sein de la solution. La sonochimie constitue une excellente source de production in situ des radicaux HO^\bullet qui sont conservés dans la solution sous forme de H_2O_2 . La vitesse de réaction du NBB avec les HO^\bullet est très faible par rapport à leur vitesse de recombinaison d'où le faible taux d'utilisation de H_2O_2 observé (figure 48).

III.2.5. Effet des ions inorganiques à forte et faible concentration du NBB

Dans la plupart des eaux résiduaires et naturelles, les études physico-chimiques ont révélé la présence permanente des ions minéraux qui en font naturellement partie intégrante. Cependant, leur teneur dépend essentiellement de la nature de l'effluent et de l'environnement où le prélèvement a été réalisé. Les minéraux principalement rencontrés sont notamment les ions HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , et PO_4^{3-} . Dans cette étude, nous allons traiter de l'effet de ces ions inorganiques sur la dégradation de NBB, en mettant plus particulièrement l'accent sur les ions bicarbonates et les ions phosphates.

III.2.5.1. Cas des ions bicarbonates

De manière générale, les ions HCO_3^- sont perçus comme un obstacle à l'efficacité des procédés d'oxydation avancée, dans la mesure où ils sont considérés comme des inhibiteurs des radicaux HO^\bullet (Pignatello *et al.*, 2006 et Neppolian *et al.*, 2002). Or ces procédés et notamment la sonochimie sont basés sur la génération des radicaux HO^\bullet qui sont alors piégés

en présence de bicarbonates et ne peuvent réagir avec leur cible. Toutefois, leur rôle dans le traitement de ces effluents par sonochimie reste encore ambigu (Chen *et al.*, 1997) car certains travaux dans la littérature soulignent leur effet accélérateur sur la sonodégradation des polluants récalcitrants, à faible concentration (Chiha *et al.*, 2011 et Guzman-Duque *et al.*, 2011).

III.2.5.1.1. Effet des HCO_3^- sur la production de H_2O_2

Par ailleurs, la figure 51 montre l'effet des ions HCO_3^- sur la production in situ de H_2O_2 en absence et en présence du NBB. On observe une diminution forte (plus de 70%) de la vitesse de production de H_2O_2 , qui passe de 2,81 à 0,84 $\mu\text{M}/\text{min}$ lorsque des ions HCO_3^- (2,97 mM) sont ajoutés à l'eau pure. Cet abaissement est une conséquence directe de l'inhibition des radicaux HO^\bullet par les ions HCO_3^- (3.25).

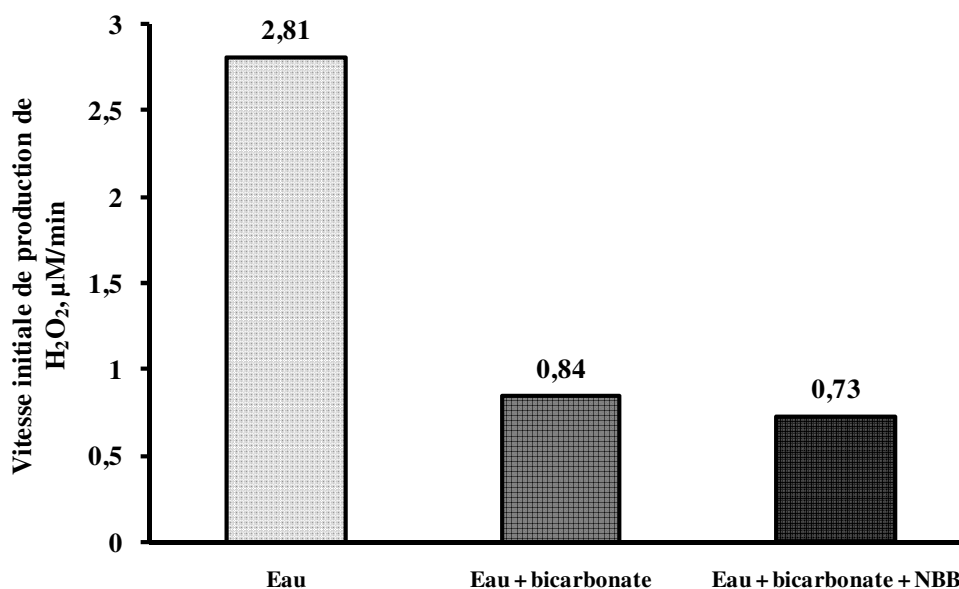


Figure 51. Effet de HCO_3^- (2,97mM) sur la vitesse de production de H_2O_2 en absence et en présence du NBB ($[\text{NBB}]_0 : 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

L'ajout du NBB dans la solution a également augmenté la compétition et par conséquent la vitesse de formation de H_2O_2 diminue à nouveau passant de 0,84 à 0,73 $\mu\text{M}/\text{min}$ (Figure 51). En fin de compte, la production de H_2O_2 a subi l'effet simultané des ions bicarbonates et du NBB induisant une diminution totale de sa vitesse de 2,08 $\mu\text{M}/\text{min}$, soit 74% de sa valeur initiale. Ainsi, il est donc fortement prévisible que la présence des ions HCO_3^- va conséquemment affecter la dégradation du NBB, puisqu'ils inhibent les HO^\bullet qui sont les principaux acteurs de la dégradation du NBB dans la solution (3.23).

III.2.5.1.2. Effet des HCO_3^- sur la sonodégradation du NBB

Pour mieux comprendre l'influence des bicarbonates en milieu aqueux, des solutions de NBB, dans une large gamme de concentrations initiales, allant de 0,5 à 48,66 μM , ont été soumises aux ultrasons à 278 kHz, en présence et en absence d'ions bicarbonates. La concentration du NaHCO_3 employé est de 250 mg/L (soit 2,97 mM), valeur qui représente à la fois sa valeur optimale d'après la littérature (Guzman-Duque *et al.*, 2011 ; Minero *et al.*, 2008) et sa teneur couramment rencontrée dans le milieu naturel. A partir de chaque cinétique, la valeur de la vitesse initiale de dégradation est calculée, et les résultats ainsi obtenus sont présentés à la figure 52.

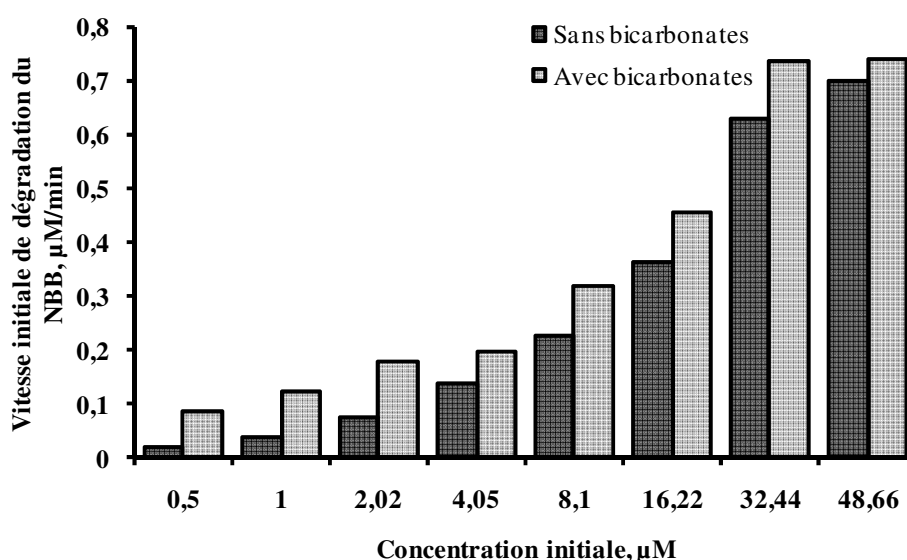


Figure 52. Effet des ions HCO_3^- (2,97mM) sur la vitesse de sonodégradation du NBB en fonction de sa concentration initiale (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

La figure 52 illustre très clairement l'évolution de la vitesse de décoloration en absence et en présence des ions HCO_3^- en fonction de la concentration du NBB. Il apparaît que la présence des ions HCO_3^- affecte positivement la vitesse de décoloration de NBB pour de faibles concentrations en polluant. Le rapport entre vitesse initiale avec bicarbonates et vitesse initiale sans bicarbonates est tracé en fonction de la concentration initiale en NBB dans la figure 53.

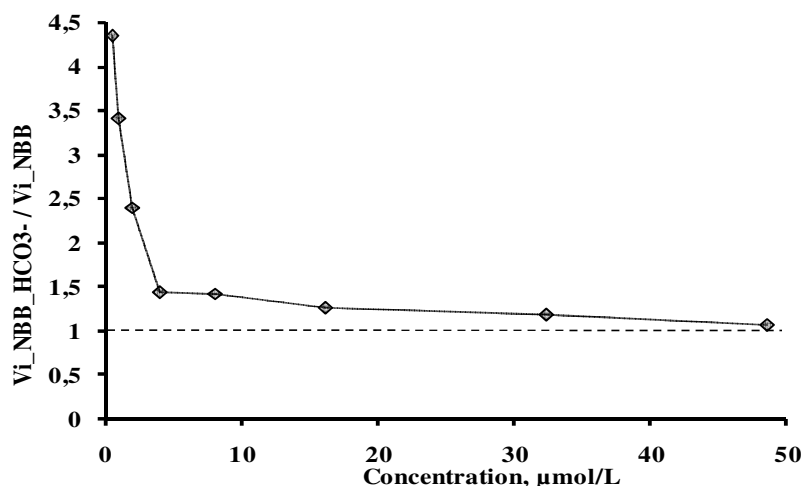


Figure 53. Effet des ions HCO_3^- (2,97mM) sur le rapport des vitesses initiales de sonodégradation (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

A la concentration de 0,5 μM par exemple, la sonodégradation est 4,35 fois plus rapide en présence des ions HCO_3^- qu'en absence (figure 53). Plus la concentration en polluant augmente, plus l'effet des ions HCO_3^- diminue et tend à se stabiliser à partir de 32,44 μM , ce qui correspond à un rapport de 1.

Ceci s'explique par le fait que les ions bicarbonates réagissent avec les radicaux HO^\bullet dans la solution et il se forme des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (3.26) qui vont diffuser. Quoique moins réactifs que les radicaux HO^\bullet , les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ sont néanmoins de puissants oxydants (1,59 V/ENH à pH 7 ; Huie *et al.*, 1991) et sont plus stables et plus mobiles. Ces caractéristiques permettent aux radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ de réagir avec le NBB (hydrophile) au cœur de la solution et d'augmenter ainsi sa vitesse de décoloration à faible concentration. Quand la concentration du NBB est élevée, la concurrence à réagir avec les radicaux HO^\bullet s'accroît et la probabilité pour que les HCO_3^- piègent les HO^\bullet diminue, ce qui conduit à une diminution globale de la quantité des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ et finalement, la vitesse de dégradation de NBB décroît. Ce résultat est en accord avec certains travaux récents, pour lesquels l'effet néfaste des ions bicarbonates pour des concentrations élevées du polluant a également été montré (Merouania *et al.*, 2010).

III.2.5.1.3. Modification du modèle cinétique de sonodégradation du NBB par les HCO_3^-

La présence des ions HCO_3^- modifie la cinétique de sonodégradation du NBB établie précédemment en absence de ces ions (figure 38). Cette situation nous amène à adopter un

modèle cinétique plus adapté, type Langmuir basé sur un système de catalyse hétérogène où la dégradation du NBB a lieu :

- au niveau d'une couche secondaire très proche de l'interface par les radicaux HO[•] et
- dans la solution par les radicaux CO₃^{•-} qui ont remplacé les radicaux HO[•].

Un tel modèle cinétique est traduit par l'équation non linéaire Eq. 3.4, proposée par Serpone *et al.*, (1994) et repris par la suite par Chiha *et al.*, (2010) et Kidak *and* Ince (2008).

$$V_i = \frac{kKc_i}{1+Kc_i} + V_0 \quad \text{Eq. 3.4}$$

V_i = vitesse initiale de dégradation du NBB (mol.L⁻¹.min⁻¹),

C_i = concentration initiale du NBB (mol.L⁻¹),

k et K représentent respectivement la constante de vitesse (mol.L⁻¹ min⁻¹) et la constante d'équilibre (mol⁻¹.L),

V_0 =vitesse de dégradation du NBB en solution par les radicaux CO₃^{•-} (mol.L⁻¹.min⁻¹).

Les paramètres V_0 , k et K respectivement égal à $7,66.10^{-2} \mu\text{M}.\text{min}^{-1}$; $1,1 \mu\text{M}.\text{min}^{-1}$ et $3,6.10^{-2} \mu\text{M}^{-1}$ sont estimés par la méthode d'optimisation de Newton-Raphson (figure 54).

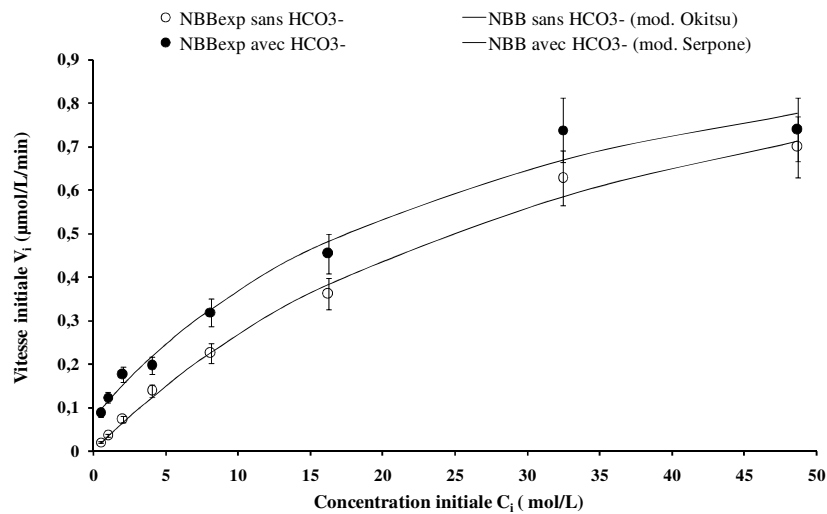


Figure 54. Application du modèle cinétique de Serpone sur les cinétiques de sonodégradation du NBB en présence des ions HCO₃⁻ (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Cependant, nous avons comparé à la littérature, la valeur de V_0 que nous avons obtenue dans cette étude (tableau XIII).

Tableau XIII. Application de la cinétique de Serpone : étude comparative

| Auteurs | Réacteur | Composé | concentration (μM) | V_0 ($\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$) | Acteur |
|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|---------------------------------|---|--------------------------|
| Serpone <i>et al.</i> , 1994 | 20 kHz, 50W et 100 mL | 4-chlorophénol | 18,2 – 394,0 | $0,25 \pm 0,03$ | HO^\bullet |
| Kidak <i>and</i> Ince, 2008 | 300 kHz, 25W et 100 mL | phénol | 125 – 50.000 | $0,560 \pm 0,004$ | HO^\bullet |
| Chiha <i>et al.</i> , 2010 | 300 kHz, 60W et 300 mL | Rhodamine B | 0 - 1000 | $0,0322 \pm 0,027$ | HO^\bullet |
| Présente étude, 2013 | 278 kHz, 100W et 400 mL | Naphtol Blue Black | 0,5 – 97,3 | $0,077 \pm 0,050$ | $\text{CO}_3^{\bullet-}$ |

Pour mieux expliquer l'impact des ions bicarbonates, nous nous proposons d'appliquer le modèle non linéaire de Langmuir pour une solution sans bicarbonates. Certes le modèle non linéaire est moins adapté comparé au modèle linéaire appliqué au paragraphe 3.2.1.2 du même chapitre. Néanmoins, il nous permet de faire une comparaison avec le modèle non linéaire de Serpone pour une solution contenant les ions bicarbonates. En fait le décalage observé entre les deux courbes sur la figure 54 explique fortement l'apparition du terme V_0 dans l'équation Eq. 3.4.

III.2.5.1.4. Effet synergique des HCO_3^- et de la puissance sur la sonodégradation du NBB

Des essais ont été mis en œuvre, afin de voir si une synergie existe entre l'effet bénéfique des bicarbonates à faible concentration en polluant et l'effet bénéfique de la puissance, présentée préalablement. Dans cet objectif, la figure 55 présente les résultats obtenus.

L'effet de la puissance en présence des ions bicarbonates montre que plus la puissance croît, plus il se crée les radicaux HO^\bullet et dans ces conditions, plus il y aura plus des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ qui vont améliorer le taux de conversion du NBB (Figure 55). En outre, le transfert de masse est amélioré lorsque la puissance augmente et cette amélioration se manifeste par une augmentation de la vitesse de dégradation du NBB.

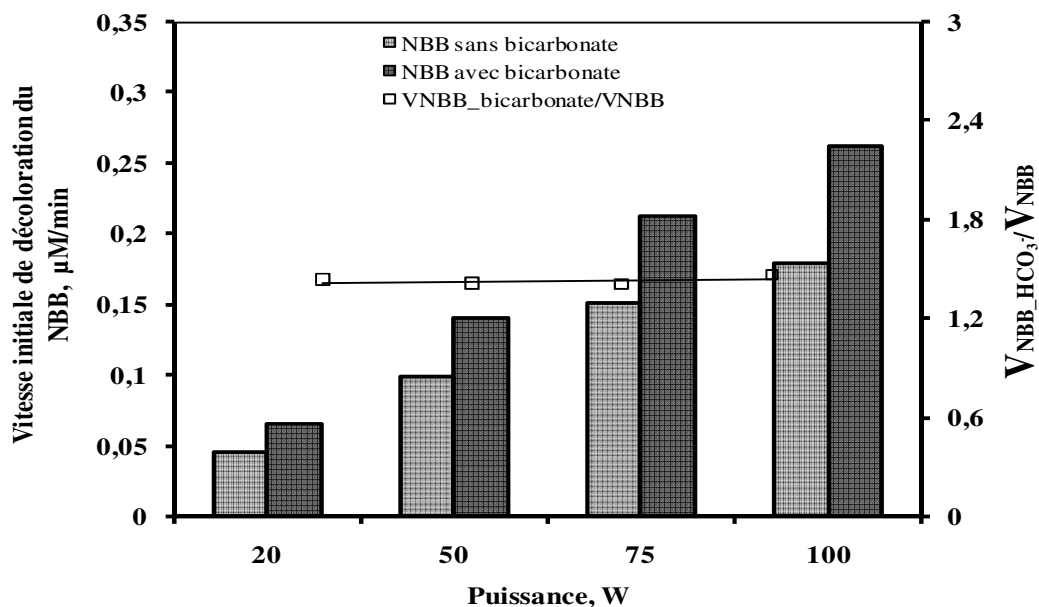


Figure 55. Effet combiné des ions HCO_3^- et de la puissance sur la vitesse initiale de sonodégradation du NBB ($[\text{NBB}]_0 : 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Par ailleurs, la figure 55 présente également le rapport des vitesses de décoloration du NBB en présence et en absence des ions bicarbonates. On remarque que le rapport reste constant quelle que soit la puissance utilisée, faisant preuve de la régularité et de la fiabilité du système. En d'autres termes, la dégradation du NBB est étroitement liée à l'activité chimique qui lui-même est fortement dépendant de la puissance appliquée. Il convient de signaler que l'action des bicarbonates ne s'oppose pas à l'effet positif de la puissance, bien au contraire il se produit un effet complémentaire sur la dégradation du NBB comme par exemple le rapport des vitesses en présence et en absence des ions HCO_3^- qui est toujours supérieur à 1 ($\approx 1,43$) quelle que soit la puissance (Figure 55, carré vide). Au vu des résultats positifs obtenus en présence d'ions bicarbonates, l'objectif du paragraphe suivant est d'évaluer l'effet d'autres ions inorganiques sur la sonodégradation du NBB.

III.2.5.2. Cas des autres ions inorganiques (SO_4^{2-} , Cl^- et PO_4^{3-})

En plus du fait qu'ils soient naturellement présents dans les ressources en eau, ces anions sont également introduits dans les cycles naturels par les activités agricoles, domestiques et industrielles. Cependant, leur effet sur l'efficacité de la technique sonochimique demeure controversé. Ainsi, plus de travaux de recherche sont nécessaires pour identifier leur rôle exact dans la dégradation sonochimique des micropolluants organiques.

III.2.5.2.1. Cas des sels minéraux

L'élimination par sonochimie du NBB dans l'eau déminéralisée peut sensiblement différer de celle de l'eau naturelle contenant divers composés organiques et inorganiques. Afin de simuler ces conditions, certains ions de concentration identique tels que les ions HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- et PO_4^{3-} ($\approx 3 \text{ mM}$) ont été ajoutés séparément à la solution de NBB ($8,1 \mu\text{M}$) qui est par la suite soumise aux irradiations ultrasonores à 278 kHz pendant 60 min .

La figure 56 montre l'effet des ions inorganiques sur l'élimination sonochimique du NBB. Il en ressort que la présence des ions chlorure, sulfate et bicarbonate affecte positivement la cinétique de sonodégradation du polluant contrairement aux ions PO_4^{3-} dont l'effet est néfaste est visible après 15 min . L'effet le plus important est obtenu en présence des HCO_3^- , alors qu'il n'y a pas de différence significative entre l'effet de Cl^- et celle de SO_4^{2-} .

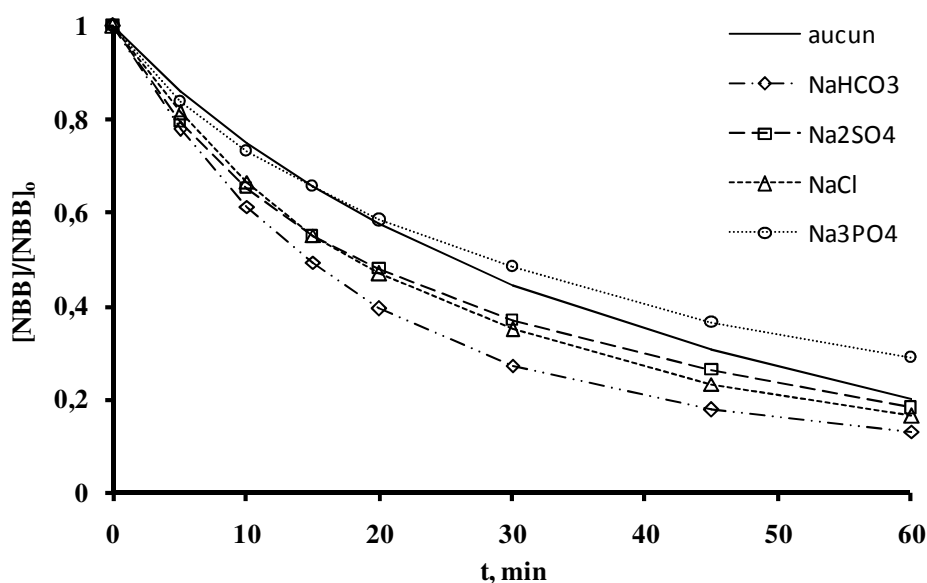


Figure 56. Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NBB à concentration relativement forte ($[\text{NBB}]_0 : 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Si la plupart des travaux antérieurs reconnaissent l'effet inhibiteur des ions inorganiques sur l'efficacité des POA, d'autres par contre ont montré leur effet positif en sonochimie. Plusieurs arguments sont avancés dans la littérature pour expliquer l'effet accélérateur de ces ions lors de la sonolyse des polluants. D'abord le phénomène de relargage qui refoule les polluants organiques vers l'interface bulle-solution où leur dégradation est beaucoup plus favorable (Pétrier *et al.*, 2010 ; Seymour *et al.* 1997). Ensuite, leur présence dans la solution provoque la réduction de la pression de vapeur et une augmentation de la tension de surface favorisant ainsi un effondrement plus violent de la bulle de cavitation

(Seymour *et al.* 1997 ; Goel *et al.*, 2004 ; Merouani *et al.*, 2010). Du point de vue chimique, l'action radicalaire n'est pas à écarter, car ces ions sont des piègeurs des radicaux dont la réaction avec les HO[•] conduit à la formation de leur homologue X[•] (X[•] = CO₃^{•-}, Cl₂^{•-}, SO₄^{•-} et PO₄^{2•-}). Ces radicaux sont connus pour leur pouvoir oxydant relativement intéressant (E° Cl₂^{•-}/2Cl⁻ = 2,09 V), capable de dégrader les polluants organiques (Neta *et al.*, 1988 ; Ross *et al.*, 1979).



Par contre, l'action des radicaux PO₄^{2•-} est masquée par la basicité du milieu qui est défavorable à la dégradation du NBB à concentration relativement élevée (8,1 μM) comme nous l'avons montré au paragraphe 3.2.3.1 (figure 44). Aussi, des essais ont été entrepris pour des concentrations faibles en polluant organiques (0,5 μM) dont les résultats sont exposés à la figure 57.

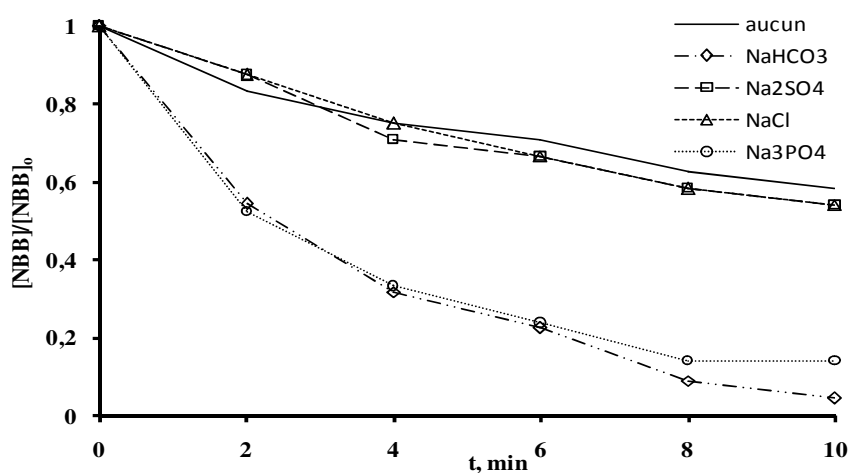


Figure 57. Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NBB à concentration relativement faible ([NBB]₀ : 0,5 μM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

Pour des solutions de faible concentration du NBB (0,5 μM) contenant du NaCl ou Na₂SO₄, la figure 57 montre que la vitesse d'élimination du NBB n'est pas affectée de façon

significative. Par contre la présence de NaHCO_3 ou de Na_3PO_4 induit une augmentation considérable de la décoloration du NBB. En effet, nous avons montré au paragraphe 3.2.5.1.2 que l'ajout de $\text{CO}_3^{\bullet-}$ se traduit par une amélioration de la vitesse de disparition du polluant à faible concentration. Par ailleurs, l'influence positive de Na_3PO_4 n'est pas forcément due à l'action des $\text{PO}_4^{2-\bullet}$. En effet, il est également possible d'envisager un effet de la basicité du milieu ($\text{pH}=10$) comme développé au paragraphe 3.2.3.2, où deux phénomènes favorables à un taux de conversion plus élevé du NBB entrent en jeu, à savoir l'action des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formés à partir du CO_2 dissous et celle des radicaux HO^{\bullet} produits via les ions HO^- (forte concentration en milieu basique).

III.2.5.2.2. Effet des ions SO_4^{2-} , Cl^- et PO_4^{3-} en milieu acide

Afin d'avoir une idée exacte sur l'apport des ions SO_4^{2-} , Cl^- et PO_4^{3-} dans la sonodégradation du NBB, les solutions de NBB (8,1 et 0,5 μM) contenant les acides de ces ions de même pH (fixé à 3) ont été soumises au traitement sonochimique à 278 kHz. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 58 et 59 respectivement.

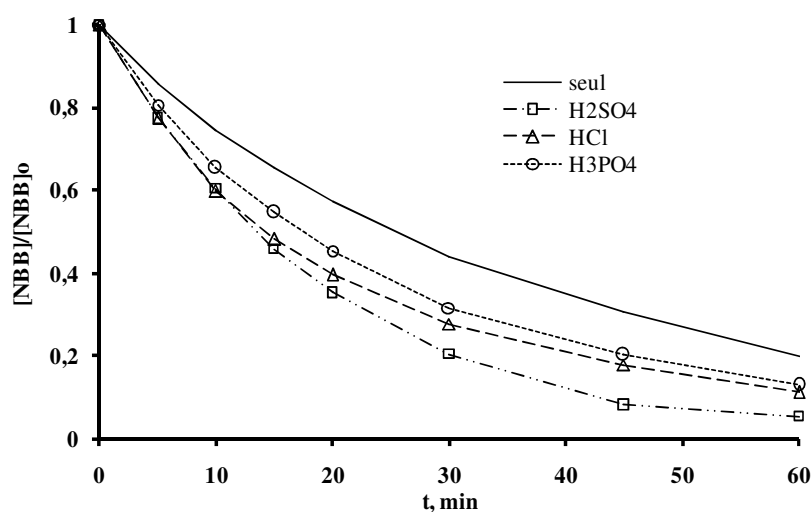


Figure 58. Effet des ions inorganiques en milieu acide sur la sonodégradation du NBB ($\text{pH} = 3$; $[\text{NBB}]_0 : 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Toutes les trois solutions étant de même acidité ($\text{pH} = 3$), la différence viendrait certainement de l'action des anions. Cependant, nous n'aurons forcément pas les mêmes anions que précédemment car ils prennent des formes plus ou moins protonées en fonction de l'acidité du milieu. Les formes prédominantes sont respectivement les ions SO_4^{2-} , Cl^- et H_2PO_4^- . D'après la figure 58, l'ordre de conversion en fonction de l'action de radicaux est le suivant : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_3\text{PO}_4$, ce qui correspond respectivement aux radicaux

suivants : $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ obtenu par réaction avec les radicaux HO^{\cdot} (3.30, 3.31, 3.34 et 3.35).



Même si une période de latence de quelques minutes, correspondant à l'atteinte de l'équilibre, est observée, l'ordre d'action des radicaux reste le même à faible concentration du NBB ($0,5 \mu\text{M}$) (figure 59).

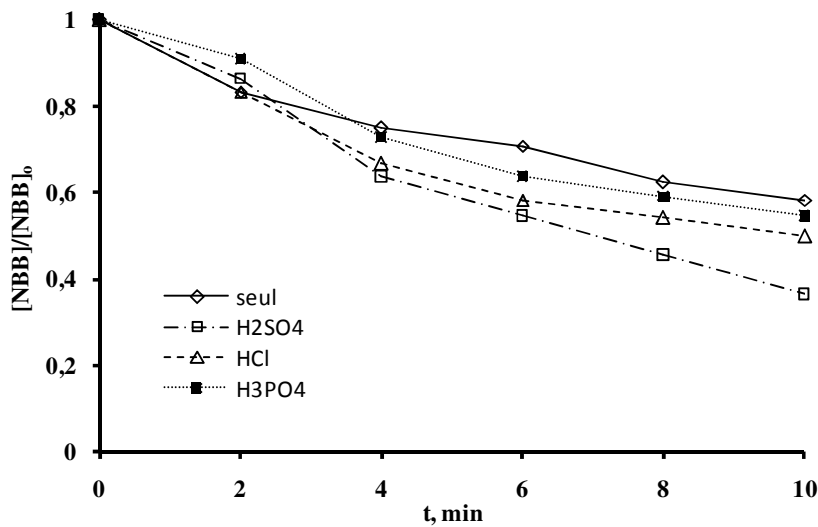


Figure 59. Effet des ions inorganiques en milieu acide sur la sonodégradation du NBB ($\text{pH} = 3$; $[\text{NBB}]_0 : 0,5 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Par ailleurs, le pouvoir oxydant des différents radicaux formés pourrait également expliquer cette augmentation de la vitesse de disparition du NBB. D'après les données de la littérature, l'ordre de réactivité des radicaux est: $\text{SO}_4^{\cdot-} > \text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot} > \text{Cl}_2^{\cdot-}$, ce qui correspond à l'ordre de leur potentiel d'oxydation.

III.2.5.3. Cas particulier des ions phosphates

L'effet des ions phosphates sur la dégradation du NBB constitue la préoccupation de cette partie. Aussi, nous avons soumis des solutions du NBB ($8,1 \mu\text{M}$) pour des pH compris entre 3 et 10 aux ultrasons à 278 kHz, pour une puissance de 100 W. Le pH de la solution a été ajusté par ajout de H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 et Na_3PO_4 (3 mM).

Les résultats de ces expériences sont récapitulés dans la figure 60 qui montre l'évolution de la constante de vitesse selon les zones de pH étudiées. L'effet de ces ions est bien observable et particulièrement accentué à pH 3,1 et 8 avec des maxima de 0,039 et 0,038

min^{-1} respectivement. En fonction de pH de la solution, les ions phosphates prennent des formes protonées variables notamment H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} .

Cependant, les ions phosphates sont connus pour leur effet inhibiteur des radicaux OH^\bullet conduisant à la formation des radicaux phosphates (3.32, 3.34 - 3.36). Il a été rapporté qu'en solution et en absence de tout substrat, la durée de vie des radicaux phosphates est de l'ordre de plusieurs millisecondes (Rosso *et al.*, 1960) et peuvent exister sous trois formes acide/base ($\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$, $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ et $\text{PO}_4^{2-\bullet}$) correspondant à trois zones de pH 3-4, 7-9 et 12 respectivement (Jiang *et al.* 2002 ; Maruthamutu et Nita, 1977) qui sont mentionnées sur la figure 60. Il a été mentionné dans la littérature que ces radicaux réagissent avec des composés organiques et inorganiques soit par abstraction d'hydrogène ou par transfert d'électron augmentant ainsi l'efficacité selon l'ordre suivant : $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet > \text{HPO}_4^{\bullet-} > \text{PO}_4^{2-\bullet}$ (Maruthamutu et Nita, 1978).

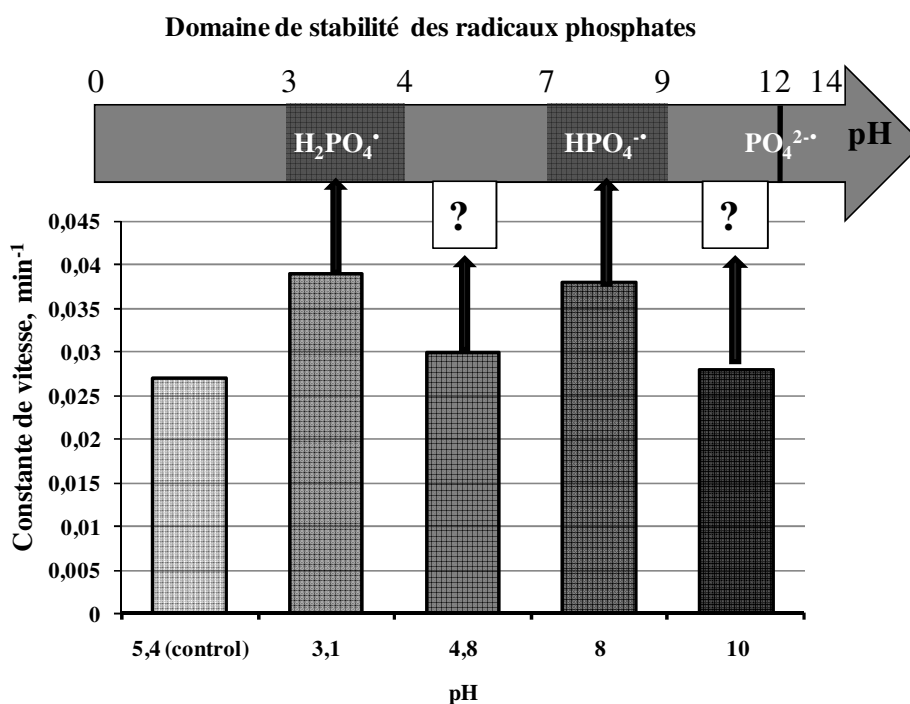


Figure 60. Effet des ions phosphates sur la sonodécoloration du NBB selon le pH ($[\text{NBB}]_0$: $8,1 \mu\text{M}$, f : 278 kHz , P : 100 W , V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

On constate tout d'abord que les valeurs de pH 3,1 et 8, pour lesquelles les constantes de vitesse sont les plus élevées, appartiennent aux domaines de stabilité des radicaux $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$, $\text{HPO}_4^{\bullet-}$ définies par Maruthamutu *and* Nita, (1977) respectivement 3-4 et 7-9. Ce sont donc ces radicaux qui ont amélioré la dégradation du NBB. En outre, à pH 4,8 les ions HPO_4^{2-} sont prédominants, mais ce pH ne correspond à aucun intervalle où l'existence des radicaux

$\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ est favorable. Dans ces conditions de pH, les radicaux $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ se forment, mais sont cependant très instables et donc défavorables à une amélioration du taux de sonodégradation du NBB. Cela explique la faible constante de vitesse ($K = 0,03 \text{ min}^{-1}$) à pH 4,8.

Enfin, à pH 10, les ions HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont prédominants. Deux effets néfastes prennent place à la fois. Il s'agit de l'effet du pH (basique) qui est non seulement défavorable à la sonodégradation du NBB, mais aussi à cette valeur précise de pH, aucune forme des radicaux phosphates ne peut exister, ce qui explique la faible constante de vitesse.

Au final, les ions phosphates par l'intermédiaire de leurs radicaux peuvent avoir un effet positif sur l'élimination sonochimique du NBB, mais cet effet positif dépend fortement du pH d'existence de ces radicaux.

III.2.6. Minéralisation de NBB

La seule décoloration ne suffit pour parler réellement de la dégradation du NBB. Aussi, le degré de minéralisation par ultrasons du NBB ($97,32 \mu\text{mol/L}$) est évalué par la mesure du Carbone Organique Total (COT). Ceci est réalisé dans les conditions opératoires suivantes : 278 kHz, 100 W de puissance électrique, à pH naturel et en présence de l'air comme gaz de saturation. La figure 61 montre une élimination du COT de 19,85% au bout de 360 min de traitement.

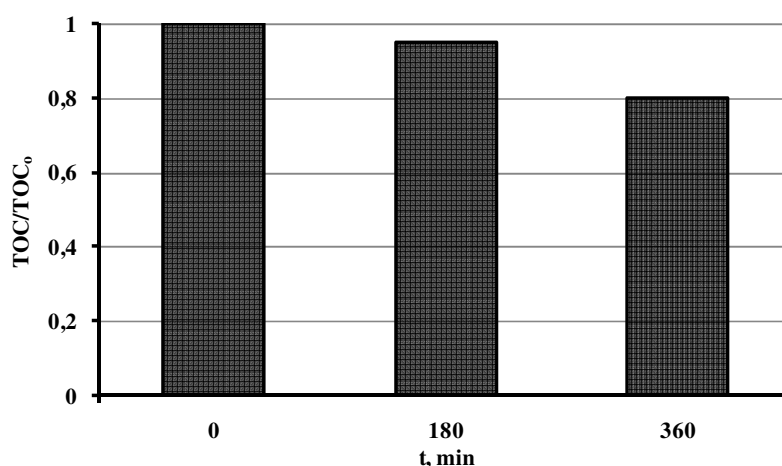


Figure 61. Evolution du COT du NBB en fonction du temps de traitement aux ultrasons ($[\text{NBB}]_0 : 97,32 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Le faible taux conversion du COT obtenu confirme que l'action des ultrasons sur le micropolluant conduit aux intermédiaires organiques très hydrophiles et peu volatils, qui migrent au cœur de la solution où ils se dégradent difficilement par attaque des radicaux HO^\bullet

(Guzman-Duque *et al.*, 2011). Pour le même polluant, Stock *et al.* (2000) ont étudié sa sonodégradation dans des conditions opératoires différentes : 640 kHz, 240 W de puissance électrique, V = 500 mL et Co = 50 µM. Les auteurs ont obtenu après un temps d'irradiation ultrasonore de 720 min un taux d'élimination du COT de 35%.

Conclusion partielle

Au terme de cette partie consacrée à la dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black, il ressort premièrement que ce polluant à une concentration initiale de 8,1 µM est dégradé après 180 min de traitement. Par ailleurs, la vitesse de décoloration augmente en fonction de la concentration du polluant. Dans ce contexte, il a été vérifié que le modèle cinétique du premier ordre de type Langmuir est le plus adapté.

Deuxièmement, la décoloration est accélérée à pH acide à moyennes et fortes concentrations initiales en NBB et retardée à pH basique. Par contre le scénario est inversé à faible concentration en micropolluant.

L'effet des bicarbonates a été largement étudié : la présence de bicarbonates (250 mg/L) permet d'accélérer la réaction de sonodégradation, pour de faibles concentrations initiales en micropolluant. A titre d'exemple, la cinétique initiale est améliorée d'un facteur 4,3 lorsque la concentration initiale de NBB vaut 0,5 µM. Les radicaux bicarbonates sont à la base de cette accélération.

En outre, l'effet d'autres ions inorganiques sur la l'élimination sonochimique du NBB a été caractérisé. Ainsi, l'ajout de sels de chlorure et de sulfate a un effet légèrement positif. Quant à l'ajout de sels de phosphates, son effet positif est fortement lié au pH et aux domaines de prédominance des radicaux correspondants.

Enfin, de nombreux sous-produits se forment pendant la sonolyse du Naphtol Blue Black, ce qui affecte la minéralisation du composé cible.

III.3. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU NONYLPHENOL

Le nonylphénol (NP) et ses dérivés éthoxylés (NPEOs) représentent à eux seuls plus de 80% de la production des alkylphénols éthoxylés rencontrés sur le marché. Ils sont reconnus comme substances dangereuses prioritaires et ont fait l'objet d'une limitation et d'un suivi sévère par les législations (Directive Européenne 2003/53/CE du 18/06/2003). Des informations plus détaillées sur sa stabilité, sa toxicité et ses activités oestrogéniques peuvent être retrouvées au paragraphe 1.2.4 du chapitre I. Dès lors, la nécessité d'éliminer cette substance dans les eaux résiduaires devient impérative. Bien que la littérature concernant le traitement des effluents industriels contaminés par les colorants et les pesticides soit abondante, on trouve très peu des travaux qui s'intéressent en détail à l'élimination sonochimique du NP, qui constitue un sous-produit plus toxique que les composés parents (NPEOs).

Dans cette partie, les performances de traitement ont été évaluées à travers différents paramètres comme la concentration du NP, la puissance ultrasonore, le pH du milieu et les effets des ions inorganiques.

III.3.1. Cinétique de dégradation sonochimique du NP

La cinétique chimique est l'étude de la vitesse de réactions chimiques. En traitement des eaux, elle est l'un des aspects les plus étudiés pour évaluer un procédé car elle permet de renseigner sur la rapidité avec laquelle les polluants sont éliminés de l'eau. En sonochimie par exemple la vitesse de dégradation d'un composé est étroitement liée à sa zone de dégradation (intérieur de la bulle, interface bulle-solution et solution). De plus, l'accès aux différentes zones dépend fortement des propriétés physico-chimiques du composé. Toutefois, en tant que tensioactif, les proportions relatives du NP dans les différentes zones peuvent dépendre également de la concentration initiale du NP (Warr *et al.*, 1984).

Dans ce contexte, il a été montré dans la partie précédente que, du fait de son caractère hydrophile, la dégradation sonochimique du NBB a lieu dans la solution suivant une cinétique de premier ordre. Dans cette partie, nos études concernent le nonylphénol, un composé de caractéristique différente du NBB. Ainsi, nous nous baserons sur des modèles existants (Serpone *et al.*, 1994 ; Kidack *and* Ince, 2008 ; Okitsu *et al.*, 1995 ; Chiha *et al.*, 2010) pour étudier sa cinétique de sonodégradation. Cependant, il est important de noter que Ince *et al.* (2009) ont montré que le modèle cinétique de dégradation du NP à 20 kHz est pseudo-premier ordre pour des concentrations $C_0 > 20 \mu\text{M}$. A notre connaissance, aucun autre travail de type

cinétique n'est effectué à des concentrations $C_0 < 20 \mu\text{M}$ du NP. Pour compléter ces informations, nous nous sommes intéressés à la gamme de concentration comprise entre 0,50 et 24,32 μM (limite de solubilité).

III.3.1.1. Effet de concentration

La figure 62 présente le profil de l'évolution de la concentration relative en fonction du temps d'irradiation ultrasonore dans la gamme allant de 0,50 à 24,32 μM .

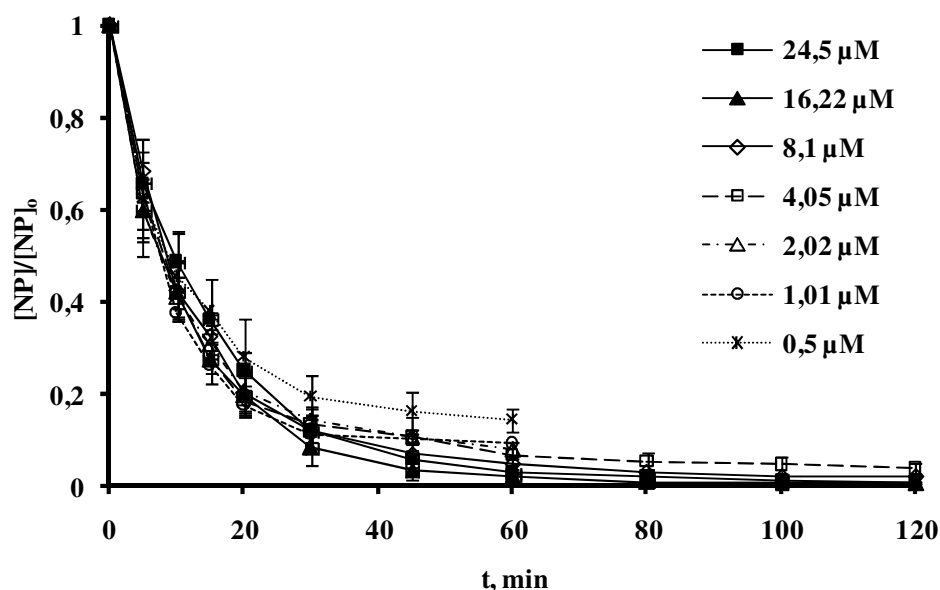


Figure 62. Cinétique de sonodégradation du NP
(f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Nous avons observé que le NP se dégrade plus rapidement pendant les 30 premières minutes avec au minimum 80% de taux d'abattement pour les différentes concentrations, et disparaît totalement au bout de 120 min. On observe à partir de 30 min de traitement une stabilisation des courbes. Ceci montrerait la difficulté des ultrasons à minéraliser les solutions très fortement diluées. Par ailleurs, on constate que les concentrations du NP restants en solution après traitement, que ce soit à 0,50 μM ou à 24,32 μM , sont presque identiques et correspondent à la limite de détection du HPLC.

III.3.1.2. Modèle cinétique

Une description des profils montre que la disparition du NP est une pseudo-cinétique d'ordre un. En effet, les constantes de vitesse ont été estimées en utilisant la forme intégrée de l'équation de la cinétique de 1^{er} ordre :

$$\ln ([\text{NP}]/[\text{NP}]_0) = -k_{\text{app}} \cdot t \quad \text{Eq. 3.5}$$

où k_{app} est la constante de vitesse apparente (min^{-1}), t le temps d'irradiation ultrasonore (min), $[\text{NP}]$ et $[\text{NP}]_0$ représentent la concentration de NP à l'instant t et t_0 respectivement (μM).

Les données et les constantes de vitesse calculées sont présentées à la figure 63.

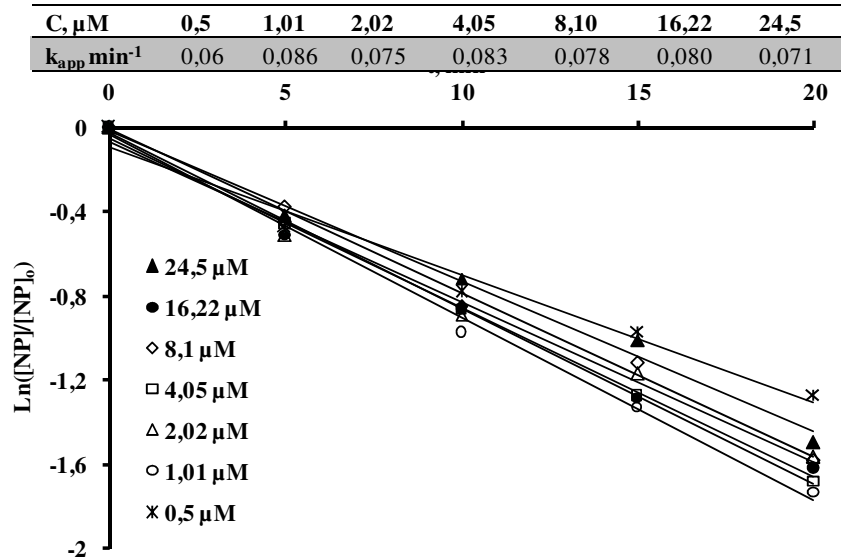


Figure 63. Calculs des constantes cinétiques de sonodégradation du NP
(f : 278 kHz, P :100 W, V :400 mL, T :20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$).

En effet, le NP est non seulement un composé hydrophobe et non volatil, mais aussi doté des propriétés tensioactives avec une structure bipolaire (queue hydrophobe et tête hydrophile). Ces caractéristiques sont favorables à son adsorption sur la couche interfaciale gas/liquide de la bulle comme expliqué à la figure 64, où la densité des radicaux OH^{\bullet} est plus élevée (Gutierrez *et al.*, 1991). Par conséquent, sa dégradation a principalement lieu à l'interface par deux voies essentielles, qui sont l'attaque radicalaire et la pyrolyse au sein de la bulle de cavitation (Vinodgopal *et al.*, 2001 ; Yim *et al.* 2003).

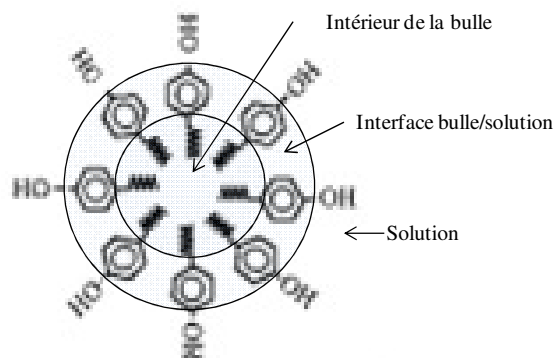


Figure 64. Adsorption des molécules de NP à l'interface bulle/solution

Par ailleurs, la vitesse de dégradation de NP croît lorsque sa concentration augmente comme le montre la figure 65. A faible concentration, on observe une relation linéaire ($R^2 = 0,998$) entre la vitesse et la concentration faisant penser à une cinétique de premier ordre. Mais cette linéarité n'est pas respectée lorsque la concentration dépasse un certain seuil ($C > 16,22 \mu\text{M}$).

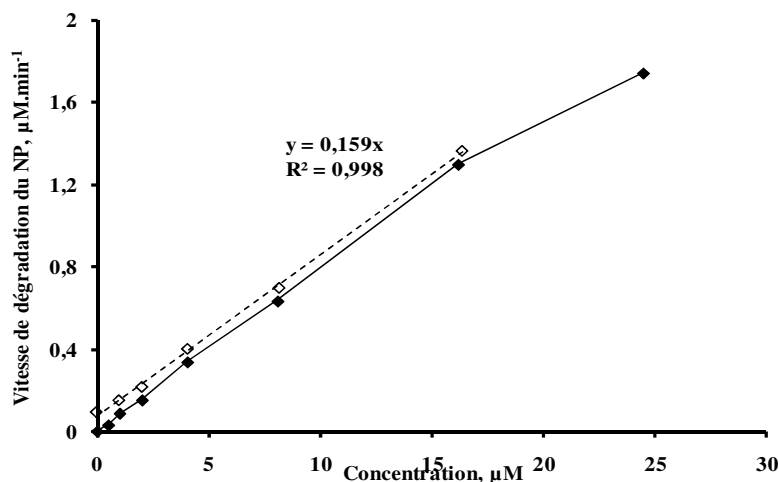


Figure 65 : Vitesse de dégradation du NP en fonction de la concentration initiale

(f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C).

Par rapport aux travaux de Ince *et al.*, (2009) menés à 20 kHz, il faut noter que la taille de la bulle de cavitation est inversement proportionnelle à la fréquence ($D = 6,62/\text{fréquence}$), ce qui implique forcément que la bulle est plus petite à 278 kHz (haute fréquence) comparée à 20 kHz où elle est relativement plus grande. De plus, l'interface de la bulle de cavitation constitue un potentiel site d'adsorption qui reste constant tout au long de l'opération (Okitsu *et al.*, 2005). Cette situation conduit à une saturation plus rapide de la surface de la bulle même à faible concentration de l'adsorbat. Cependant l'avantage d'un tel système (278 kHz et 100 W) repose sur la présence d'un grand nombre de bulles et l'implosion plus violente, d'où une dégradation plus rapide du polluant. La diminution de la vitesse de dégradation à 16,22 μM pourrait donc s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption et la compétition plus élevée au niveau de l'interface (Vinodgopal *et al.*, 2001). Cependant, il est prématuré de prédire ce comportement, nous avons besoin d'élargir la gamme de concentration et de pousser les études pour confirmer.

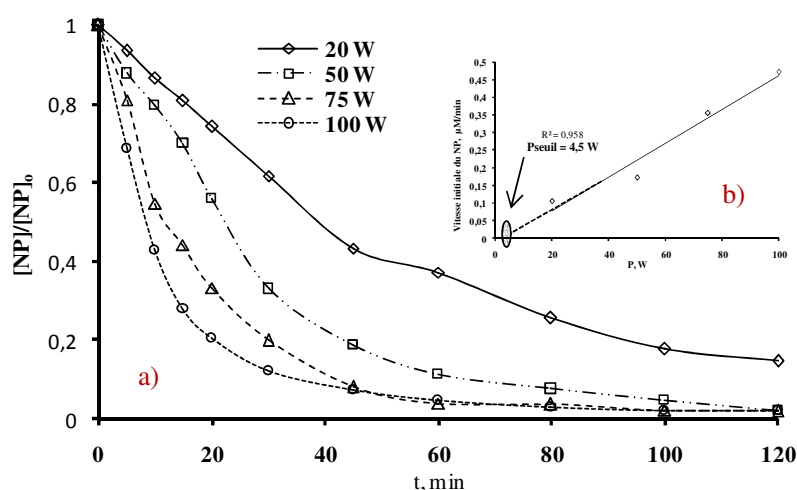
Il résulte après examen des profils de disparition du NP dans la gamme de concentrations étudiées que la sonodégradation du NP s'effectue selon une cinétique de

pseudo- ordre premier. Maintenant que la cinétique de sonodégradation du NP à la gamme de concentration étudiée est établie, nous allons nous intéresser à l'influence de la puissance.

III.3.2. Effet de la puissance

Des études détaillées de l'effet de la puissance acoustique sur la dégradation sonochimique des composés organiques sont mentionnées dans plusieurs publications (Guzman-Duque *et al.*, 2011 ; Torres *et al.*, 2008 ; Hamdoui and Naffrechoux, 2008). La figure 66 illustre la concentration du NP en fonction du temps à puissance variable.

Il apparait que la concentration relative de NP décroît en fonction du temps de traitement (figure 66a). Une description quantitative des profils montre que la vitesse de dégradation croît linéairement lorsque la puissance augmente (Figure 66b). Comme par exemple, la vitesse de dégradation passe de 0,17 $\mu\text{M}/\text{min}$ à 0,47 $\mu\text{M}/\text{min}$ respectivement à 20 W et à 100 W. En outre le seuil de cavitation est estimé à 4,5 W (Jiang *et al.*, 2006).



Figures 66a et 66b. Effet de la puissance sur la sonodégradation du NP

($[NP]_0$: 8,1 μM , f : 278 kHz, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Cette élévation de la vitesse peut s'expliquer par la croissance du nombre de bulles qui résulte de l'augmentation de l'amplitude acoustique (Henglein, 1987). Cette dernière en effet provoque une élévation de la température, une implosion plus rapide et plus violente des bulles de cavitation qui sont plus petites et très nombreuses, donnant lieu à une forte concentration des radicaux HO^\bullet à l'interface de la bulle (Gutierrez *et al.*, 1991).

Cependant, une compétition a lieu à ce niveau, il s'agit d'une part de la réaction de recombinaison des radicaux HO^\bullet et d'autre part de la dégradation du NP. Sur cet aspect, on observe une augmentation de la production de H_2O_2 lorsque la puissance croît, que ce soit en présence ou en absence du polluant (Figure 67). Cette tendance montrant l'implication de la

puissance acoustique sur la production des radicaux HO[•] en accord avec la littérature (Méndez-Arriaga *et al.*, 2008 ; Moumeni *et al.*, 2012).

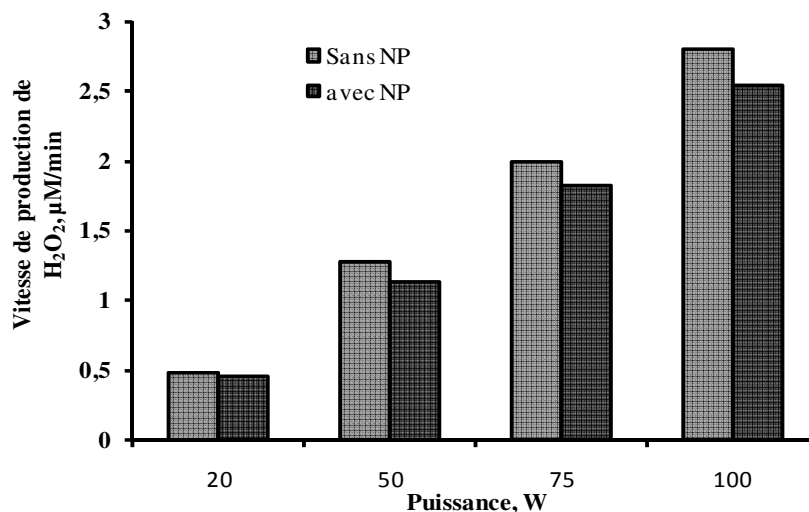


Figure 67. Effet de la puissance sur la production de H₂O₂ en absence et en présence du NP ([NP]₀ : 8,1 µM, f = 278 kHz, V = 400 mL et T = 20 ± 1°C).

III.3.3. Effet de pH à forte et à faible concentration du NP

Le pH est un facteur important pour la détermination de la vitesse de réaction sonochimique. Cependant des travaux antérieurs ont montré que le pH a un effet négligeable sur la dégradation des tensioactifs (Weavers *et al.*, 2005). A ce propos, certains auteurs ont par contre relevé que le pH a néanmoins un effet sur la dégradation des composés organiques et plus particulièrement sur les tensioactifs (Ince *et al.*, 2009). Il ne faut pas oublier non plus que l'acidification du milieu augmente l'hydrophobicité de la molécule enrichie par la protonation du groupement phénolique qui peut se traduire par une accélération de la dégradation du composé. Tout dépend donc du groupement fonctionnel ionisable. Par exemple, il a été prouvé que la sonodégradation du 4-nitrophénol (groupement fonctionnel alcool) décroît lorsque le pH augmente alors que l'aniline (groupement fonctionnel amine) possède un comportement contraire (Jiang *et al.*, 2002).

Dans ce travail, nous avons irradié à 278 kHz et à 100 W une solution de NP à concentration relativement forte (8,1 µM) et faible (0,5 µM) en faisant varier le pH (3 - 5,4 et 10). Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 68.

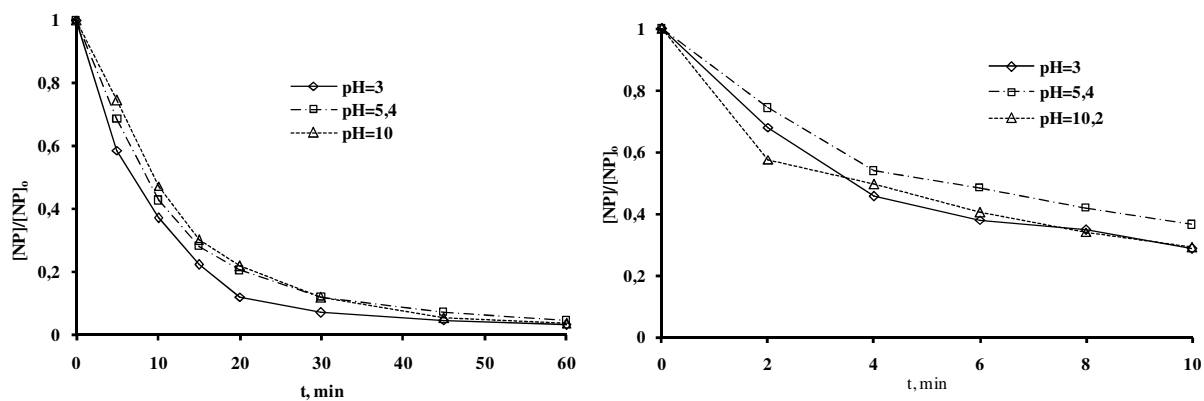


Figure 68: Effet de pH sur la sonodégradation du NP ($[NP]_0$: 8,1 à gauche et 0,5 μM à droite, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

On peut observer sur cette figure que l'acidification du milieu (pH=3) améliore nettement la dégradation du NP que ce soit à 8,1 μM ou à 0,5 μM . Par contre à pH basique (pH = 10), l'effet du pH n'est pas assez significatif à 8,1 μM , alors que son effet est légèrement positif à faible concentration du NP (0,5 μM). En effet, quel que soit le pH de l'étude, le NP se trouve sous une forme moléculaire neutre car son pKa vaut 10,7 (Figure 69).

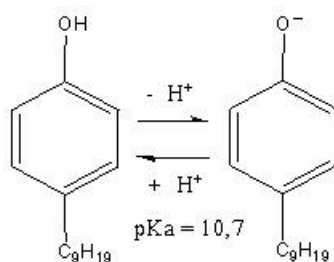


Figure 69. Formes moléculaires du NP à condition acide et basique

Toutefois, il diffuse plus facilement à pH 3 par rapport à pH 10 à travers l'interface bulle-solution qui est très riche en radicaux HO[•] d'où la dégradation un peu plus élevée du NP. Par ailleurs, le phénomène de carbonatation du milieu par le CO₂ dissous à pH basique, développé au paragraphe 3.2.3.2 se confirme ici, où on peut bien remarquer une accélération de la dégradation du NP au voisinage de l'interface bulle – solution à faible concentration et à pH 10. Voilà pourquoi on peut être amené à s'interroger de l'effet potentiel du bicarbonate sur un composé hydrophobe non volatil tel que le NP, tout en s'appuyant sur le fait qu'il affecte positivement l'élimination du NBB (hydrophile et non volatil) à faible concentration.

III.3.4. Effet des ions inorganiques sur la sonodégradation du NP

Afin d'avoir une idée de l'effet des ions HCO_3^- sur la dégradation sonochimique d'un composé hydrophobe et non volatil type tensioactif, des solutions du NP dans la limite de solubilité (0,5 à 24,5 μM) sont traitées par ultrasons à 278 kHz et à 100 W en absence et en présence des ions HCO_3^- (2,97 mM). Les résultats expérimentaux obtenus sont résumés dans la figure 70.

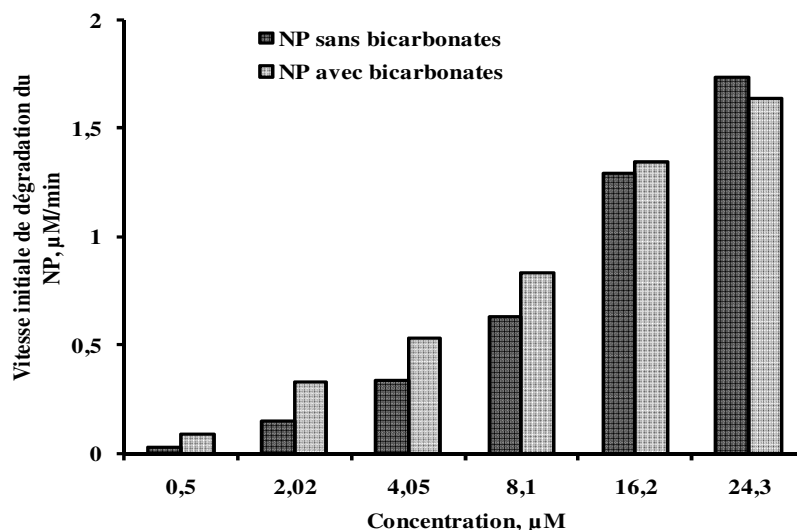


Figure 70. Effet des ions bicarbonates sur la sonodégradation du NP

($f = 278 \text{ kHz}$, $P = 100 \text{ W}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Il ressort de ces résultats que l'ajout des ions bicarbonates au cours de la dégradation sonochimique du NP permet d'améliorer l'efficacité du traitement. Il est visible sur cette figure que l'effet des bicarbonates est plus accentué à faible concentration du polluant, soit un facteur d'amélioration de 1,9 à 0,5 μM . Cet effet décroît quand la concentration du polluant augmente, puis s'annule à environ 19 μM et devient néfaste au-delà de cette concentration (figure 71).

En effet, les ions bicarbonates comme nous l'avons précisé au paragraphe 3.2.5.1 réagissent dans la solution avec les radicaux HO^\bullet formés (3.26) pendant la sonolyse ($k_{26} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) donnant lieu aux radicaux bicarbonates qui sont diffusés dans la solution lors de l'implosion de la bulle. Les radicaux bicarbonates sont caractérisés par leur pouvoir oxydant ($E = 1,59 \text{ V/ENH}$) (Huie *et al.*, 1991), leur stabilité, leur forte mobilité et leur sélectivité plus élevée que celle des radicaux HO^\bullet . Ce qui justifie l'augmentation de la performance de la technique à faible concentration en micropolluant (Pétrier *et al.*, 2010). A forte concentration du polluant au contraire, le phénomène de compétition prend place. Les

radicaux HO^\bullet susceptibles de réagir avec les ions HCO_3^- sont interceptés par les molécules de NP en forte concentration et par conséquent, il se formera très peu des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ qui sont insuffisants pour augmenter la dégradation du NP mais assez significatifs par rapport la quantité des radicaux HO^\bullet consommés. Il en résulte qu'à forte concentration du NP, les ions HCO_3^- ont un effet inhibiteur sur sa dégradation du NP (Chiha *et al.*, 2010). Dans l'ensemble, ces résultats sont en accord avec la littérature (Minero *et al.*, 2008).

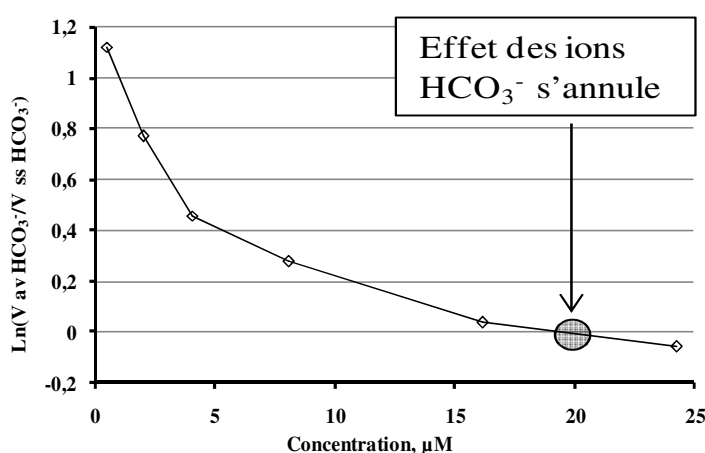
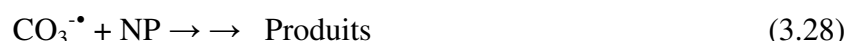
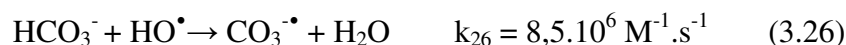


Figure 71. Mise en évidence de l'influence des ions HCO_3^- sur la cinétique de sonodégradation du NP (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

A environ 19 μM , l'effet des ions bicarbonates devient néfaste (figure 71) et la valeur du logarithme du rapport de vitesse en présence et en absence des ions bicarbonates devient négative. On aura donc pour une concentration de NP > 19 μM une diminution de la vitesse qui correspond à un l'effet négatif des bicarbonates.

III.3.5. Taux d'utilisation du peroxyde d'hydrogène

Comme précédemment pour le NBB, dans le cas de la dégradation du NP, nous avons aussi mis en évidence l'effet de compétition en étudiant le taux d'utilisation de H_2O_2 . Dans ce contexte, nous avons évalué la quantité de H_2O_2 produit en absence et en présence du NP (8,1 μM) à 278 kHz pendant une durée de 30 min. Ensuite, nous avons illustré les résultats obtenus dans la figure 72. Il est observable sur cette figure que la concentration de NP décroît rapidement d'une manière exponentielle, suivant une cinétique de pseudo-ordre premier (comme développé au paragraphe 3.3.1).

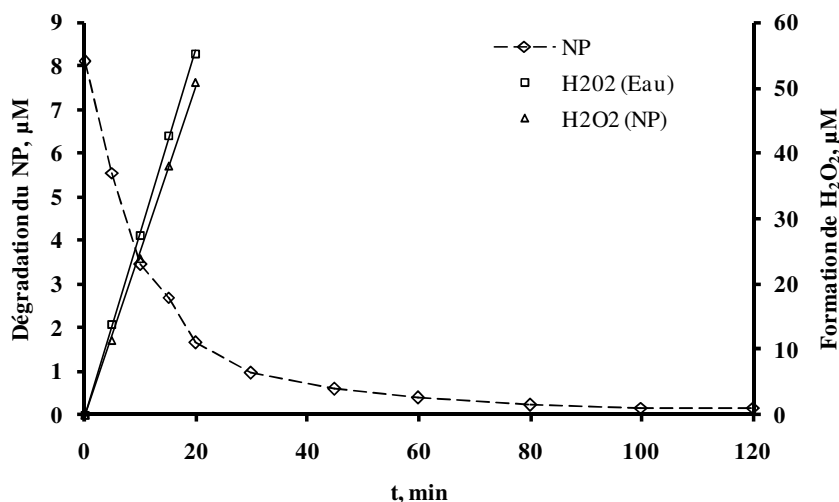


Figure 72. Production de H₂O₂ en présence et en absence du NP ([NP]₀ : 8,1 µM, f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

Par ailleurs, la formation de H₂O₂ croît linéairement en fonction du temps d'irradiation ultrasonore, aussi bien en absence qu'en présence du NP. Cependant, en présence du NP, la formation de H₂O₂ est diminuée par rapport à la même expérience menée en eau désionisée sans NP. En effet, la présence du NP en solution impose aux radicaux HO[•] une compétition entre sa réaction de sonodégradation et la recombinaison, induisant une baisse de la production de H₂O₂.

La diminution de la formation de H₂O₂ en présence du NP justifie l'implication des radicaux HO[•] à la dégradation du NP. De plus, la compétition augmente lorsqu'on ajoute à la solution des ions HCO₃⁻ comme en atteste la figure 73.

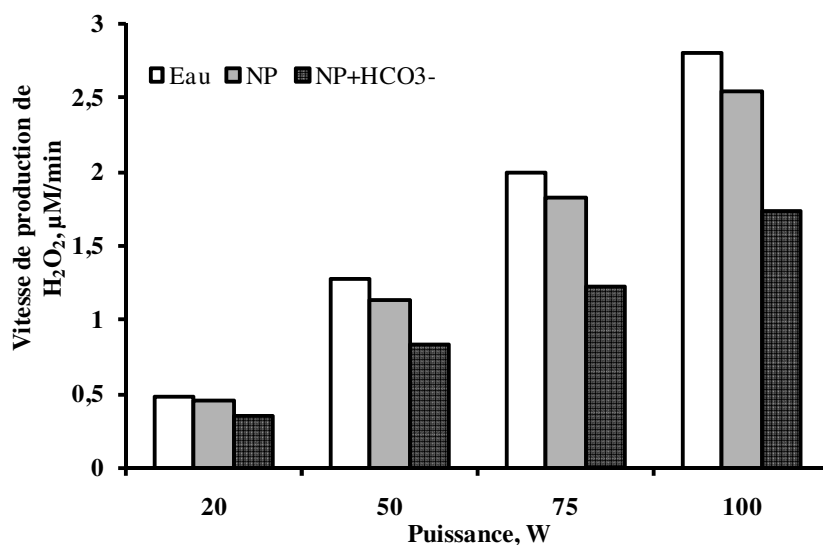


Figure 73. Effet de compétition sur la production de H₂O₂ en présence et en absence du NP (8,1 µM) et/ou des ions HCO₃⁻ (f : 278 kHz, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

Il s'en suit donc une diminution de la production de H_2O_2 (figure 73) du à l'inhibition des radicaux HO^\bullet par les ions HCO_3^- qui constituent dans ces conditions un excellent piègeur de ces radicaux. Néanmoins, la dégradation du NP a augmenté en présence des ions HCO_3^- . En fait, on a assisté à un transfert d'électrons des HO^\bullet aux radicaux $CO_3^{\bullet-}$.

Conclusion partielle

Trois points clés doivent être retenus de cette partie relative à la sonodégradation du nonylphénol. Tout d'abord, la sonodégradation du NP s'effectue à l'interface bulle/solution et sa cinétique respecte le modèle pseudo-ordre premier.

En outre, l'acidification du milieu (pH=3) n'a pas d'effet très significatif sur la sonodégradation du NP vu qu'il est originellement hydrophobe. Par contre à faible concentration et à pH basique (pH=10), la carbonatation du milieu permet d'améliorer le rendement.

Enfin, les ions HCO_3^- ont un effet positif sur la sonodégradation du NP à faible concentration et néfaste à forte concentration.

Maintenant que la sonodégradation du Naphtol Blue Black et du nonylphénol est bien caractérisée et que les paramètres influant ont été étudiés, les prochains paragraphes vont avoir pour objectif l'étude de la sonolyse dans une solution contenant le mélange de ces deux micropolluants organiques et la caractérisation de cette compétition.

III.4. DEGRADATION SONOCHIMIQUE DU MELANGE NBB/NP

De manière générale, les eaux résiduaires constituent un cocktail des contaminants de nature différente, susceptibles d'être rejetés directement ou indirectement dans le milieu naturel aquatique. En effet, la complexité de ces eaux rend souvent leur épuration compliquée, dans la mesure où certains composés exercent un effet physico-chimique inhibiteur. Face à cette situation, il est courant de procéder à la séparation des différents constituants avant d'attaquer le polluant cible. Néanmoins, cette pratique est non seulement coûteuse, mais aussi laborieuse. Dans ce contexte, la sonochimie s'avère être une réponse, du fait de sa capacité à produire in situ des radicaux hydroxyles.

III.4.1. Dégradation sonochimique du NBB dans le mélange

Dans cette étude, une matrice modèle contenant un mélange du Naphtol Blue Black (hydrophile) et du Nonylphénol (hydrophobe) a été étudiée. L'objectif est d'examiner l'influence exercée par le NP sur la cinétique de décoloration du NBB et réciproquement.

III.4.1. 1. Sonodégradation du NBB et du NP seuls

Avant d'étudier l'effet d'un des composés sur le second composé dans le mélange, il est important de suivre le composé traité seul. Pour cela, deux solutions différentes, de 400 mL chacune, contenant respectivement le NBB (8,1 μM) et le NP (8,1 μM), sont traitées aux ultrasons, comme effectués dans les paragraphes 3.2 et 3.3. On remarque que dans les conditions opératoires identiques, le NP se dégrade plus rapidement que le NBB (Figure 74). A titre d'exemple, le taux de conversion du NP est de 85 % au bout de 30 min de traitement ultrasonore alors que le taux de conversion du NBB est 55% pour la même durée.

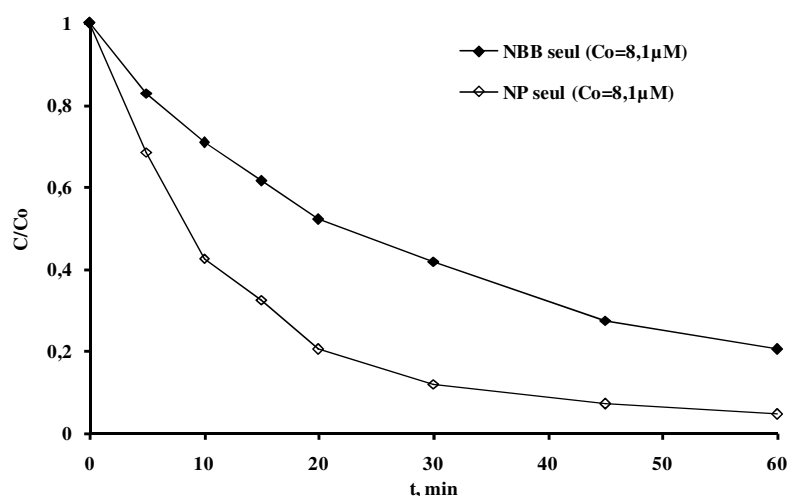


Figure 74. Comparaison des sonodégradations du NP (8,1 μM) et du NBB (8,1 μM) seuls (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

En effet, le NBB étant hydrophile et non volatil, il est détruit au cœur de la solution par attaques radicalaires des HO[•] qui n'ont pas pu se recombinaer. Par contre, le NP se dégrade directement à l'interface bulle solution par pyrolyse et indirectement par attaques radicalaires (Ince *et al.*, 2009). C'est pour cette raison que le NP se dégrade plus vite que le NBB.

III.4.1.2. Sonodégradation du NBB en présence du NP

Afin d'évaluer l'influence du NP sur la décoloration sonochimique du NBB, nous avons fait varier la concentration du NP (0,5 - 8,1 μM) tout en gardant constante celle du NBB (8,1 μM). La figure 75 témoigne de la cinétique de la sonodégradation du NBB seul et en présence de NP, pour la gamme de concentration de NP précitée.

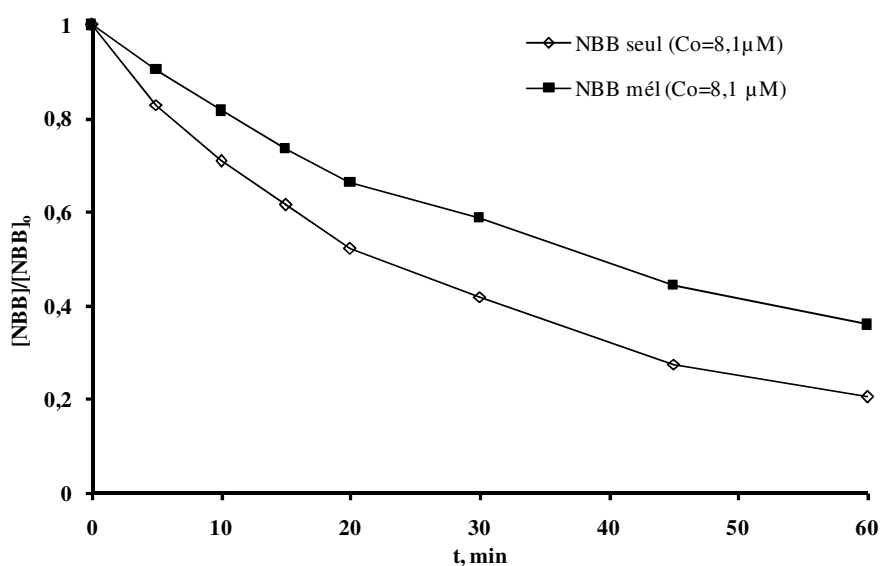


Figure 75. Cinétique de sonodégradation du NBB seul et en présence de NP
 ($[NBB]_0 : 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Les données résultant de ces expérimentations nous ont permis de tracer le diagramme de l'évolution de la vitesse initiale de décoloration du NBB, selon la concentration initiale du NP, présenté à la figure 76.

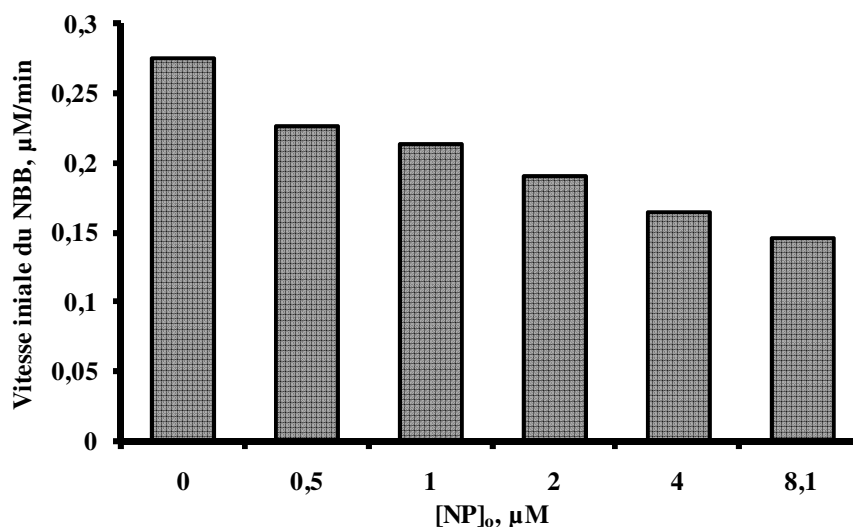


Figure 76. Effet du NP sur la vitesse de sonodégradation du NBB
 ($[NBB]_0 : 8,1 \mu M$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ C$).

On peut constater sur cette figure que l'augmentation de la concentration initiale de NP ralentit graduellement la décoloration du NBB. La vitesse de décoloration du NBB ne contenant pas de NP passe de $0,27 \mu M \cdot \text{min}^{-1}$ à $0,16 \mu M \cdot \text{min}^{-1}$ pour une solution contenant du NP ($8,1 \mu M$), soit une baisse 41 %.

Il convient de rappeler aussi que les radicaux HO^\bullet formés à l'intérieur de la bulle de cavitation diffusent de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle. Lorsqu'on ajoute du NP dans la solution, ce dernier par son caractère hydrophobe et non volatil investit l'interface bulle solution. Ainsi, une partie des radicaux HO^\bullet susceptibles de dégrader le NBB dans la solution, est interceptée par le NP qui subit en plus de la pyrolyse, une dégradation radicalaire à l'interface bulle/solution. Plus la concentration du NP croît, plus les radicaux HO^\bullet sont impliqués dans sa destruction et moins le NBB est décoloré. La figure 77 illustre les différentes composantes de la bulle de cavitation avec son milieu environnant dans un mélange de NBB et de NP.

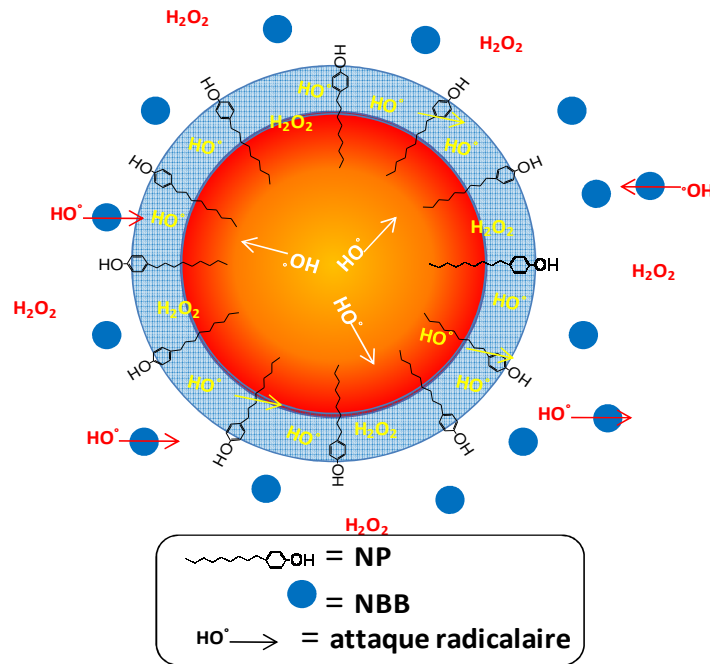


Figure 77. Compétition dans les diverses zones réactionnelles lors de la sonodégradation du mélange du NBB et du NP.

III.4.2. Dégradation sonochimique du NP dans le mélange

Cette fois, le but est d'apprécier l'influence du NBB sur la sonodégradation du NP. Avant cela, nous avons comparé les vitesses de dégradation du NP seul, à une concentration de $8,1 \mu\text{M}$, en absence et en présence du NBB de concentration identique. Les résultats obtenus sont récapitulés dans la figure 78.

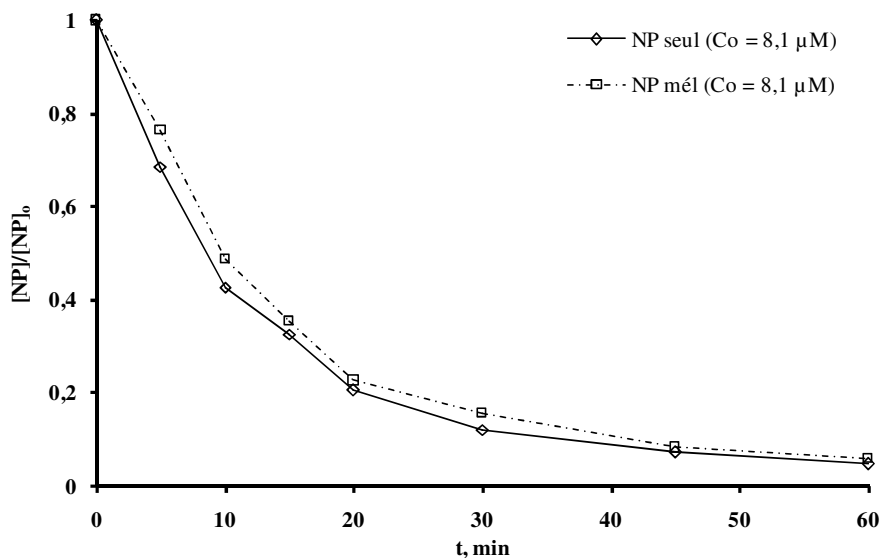


Figure 78. Sonodégradation du NP en absence et en présence du NBB ($[\text{NP}]_0 = 8,1 \mu\text{M}$, $f : 278 \text{ kHz}$, $P : 100 \text{ W}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Comme on peut l'apercevoir sur la figure précédente, malgré l'augmentation de la charge polluante dans le milieu, la vitesse de dégradation du NP n'est pas significativement affectée par la présence du NBB. En effet, les molécules de NP vont toujours réagir avec sensiblement le même nombre de radicaux HO^\bullet à l'interface bulle/solution, étant donné que les radicaux diffusent du centre de la bulle vers la solution. La présence de NBB ne change donc pas le nombre de radicaux qui interviennent lors de la sonodégradation du NP (Figure 77).

III.4.3. Effet des HCO_3^- sur la sonodégradation du mélange

Les ions bicarbonates sont un des composants minéraux majeurs des eaux naturelles et sont connus pour leur effet inhibiteur des radicaux hydroxyles (Doré, 1989, Chen *et al.*, 1997). C'est pour cette raison qu'ils sont indésirables pour la plupart des procédés d'oxydation avancée. Dans ce contexte, il a été effectué une sonodégradation du mélange équimolaire de NBB et NP préalablement étudié, comportant également 2,97 mM des ions bicarbonates. Les cinétiques correspondantes sont présentées à la figure 79.

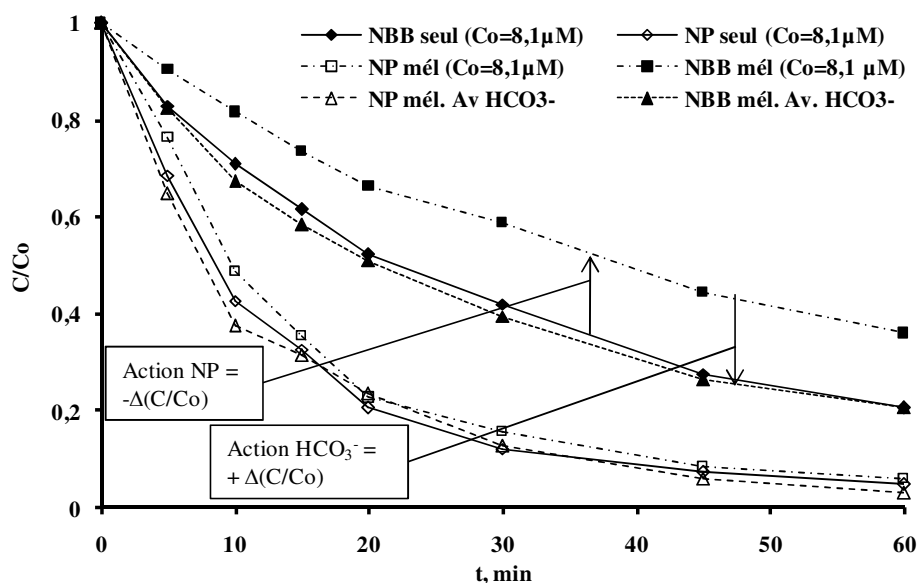


Figure 79. Cinétiques de sonodégradation du NBB ($8,1 \mu\text{M}$; symboles remplis) et du NP ($8,1 \mu\text{M}$; symboles vides) : Seuls (trait continu —), en mélange équimolaire (trait interrompu mixte - - - -), et en présence d'ions HCO_3^- (trait interrompu court - · - · -), (f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL, T : 20 ± 1 °C ; NaHCO_3 : 2,97 mM).

On observe que l'effet positifs de la présence des ions bicarbonates sur la sonodégradation du NBB a permis de contrebalancer l'effet négatif du NP. Ainsi, la courbe

cinétique de sonodégradation du NBB seul et la courbe cinétique de sonodégradation du NBB en présence du NP et des ions bicarbonates sont très proches.

Ces résultats sont en adéquation avec notre paragraphe 3.2 ainsi que la littérature récente (Pétrier *et al.*, 2010 ; Guzman *et al.*, 2011), qui montrent que la présence d'ions bicarbonates permet d'accélérer la sonodégradation des composés organiques à de faibles concentrations.

En effet, comme nous l'avons montré précédemment, les ions bicarbonates réagissent avec les radicaux hydroxyles pour former des radicaux carbonates $\text{CO}_3^{\cdot-}$ qui diffusent dans la solution. Ce sont donc ces radicaux qui sont associés à l'augmentation de la vitesse de décoloration du composé et qui ont contrebalancé l'effet inhibiteur du NP.

III.4.4. Effet comparatif des HCO_3^- sur la sonodégradation du NBB et NP

Selon la nature, les propriétés physicochimiques et la zone de réaction d'un composé, les effets des ions bicarbonates peuvent ne pas être les mêmes. Les ions bicarbonates opèrent via les radicaux carbonates qui sont mobiles et relativement stables. Etant donné que ces derniers se trouvent principalement dans la solution, leur effet serait donc beaucoup plus important sur les composés hydrophiles (Pétrier *et al.*, 2010; Merouania *et al.*, 2010). Il est clairement observable dans le tableau XIV que l'effet des ions HCO_3^- est plus important pour le NBB (hydrophile) par rapport au NP (hydrophobe non volatil). Les facteurs d'amélioration des cinétiques sont respectivement de 4,35 et de 1,92 pour une concentration de 0,5 μM .

Tableau XIV. Effet comparatif des HCO_3^- sur la sonodégradation du NBB et NP

(f : 278 kHz, P : 100 W, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$), NaHCO_3 : 2,97 mM.

| C, μM | (V avec HCO_3^-) / (V sans HCO_3^-) | |
|------------------|---|------|
| | NP | NBB |
| 0,5 | 1,92 | 4,35 |
| 2,02 | 1,76 | 2,4 |
| 4,05 | 1,16 | 1,43 |
| 8,1 | 1,2 | 1,42 |
| 16,2 | 1 | 1,25 |
| 24,3 | 0,93 | 1,12 |

En réalité, il est difficile de matérialiser l'interface gaz/liquide et il n'existe par conséquent pas de limite parfaite entre ces différentes zones réactionnelles, dans la mesure où le NP qui s'adsorbe principalement sur la couche interfaciale, se trouve partiellement dans la

solution où il est dégradé par les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Par contre le NBB subit uniquement les attaques des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$, car il se trouve majoritairement dans la solution. C'est pour cette raison que l'effet de ces radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ est plus important pour le NBB.

Conclusion partielle

Il découle de ce qui précède que la technique ultrasonore est bien adaptée au traitement des effluents contenant plusieurs polluants de caractères physico-chimiques diverses à travers les différentes zones réactionnelles autour de la bulle de cavitation. Dans le cas échéant, le NP situé dans une zone interfaciale de la bulle où la concentration des radicaux HO^{\bullet} est élevée, se dégrade plus vite que le NBB qui est au cœur de la solution. Cependant sa présence à l'interface bulle-solution ralentit la décoloration du NBB sans que le NBB n'affecte la dégradation du NP. Les ions bicarbonates via les radicaux carbonates permettent de contrebalancer l'effet inhibiteur du NP. Il s'est avéré que l'effet des ions bicarbonates est plus important à faible concentration du polluant et surtout pour les composés hydrophiles.

CONCLUSION 1^{ère} PARTIE

L'objet premier de ce chapitre est d'évaluer les effets physiques et chimiques induits par ultrasons à 278 kHz afin d'appliquer cette technique à la dégradation des xénobiotiques organiques en milieu aqueux. Il découle de cette étude que le réacteur sonochimique employé de capacité 400 mL a un fort potentiel de produire in situ du peroxyde d'hydrogène précurseur des radicaux HO[•] et HOO[•] et d'oxyder le KI en présence de molybdate avec des rendements respectifs de 1,74 $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$ (soit $G = 4,83 \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$) et 3,24 $\mu\text{M}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{W}^{-1}$ (soit $G = 9 \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$). Cette forte capacité à la fois à produire le H₂O₂ in situ et oxyder le KI est révélatrice d'un fort potentiel du système à dégrader les polluants organiques en milieu aqueux.

Dans ce contexte, la disparition totale du NBB (8,1 μM) et du NP (8,1 μM) est observée après respectivement 180 min et 120 min de traitement ultrasonore à une fréquence de 278 kHz et une puissance de 100 W, en milieu aqueux saturé en air. Compte tenu de la disparition exponentielle de ces composés en fonction du temps, les cinétiques de premier ordre pour le NBB et pseudo-ordre premier pour le NP ont été retenues avec des constantes de vitesse respectives de $3,2\cdot 10^{-2}$ et $7,8\cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Les intermédiaires n'ont pas été identifiés, mais cependant un temps de 360 min a été nécessaire pour minéraliser environ 20% de NBB (97,32 μM). Leurs vitesses initiales de sonodégradation sont améliorées lorsque les paramètres tels que la concentration du substrat et la puissance augmentent. En milieu acide par exemple, le pH (pH=3) a un effet positif et plus significatif sur l'élimination du NBB que sur l'élimination du NP. Par contre en milieu basique (pH=10), son effet est néfaste à concentration relativement forte (8,1 μM) et positif à faible concentration du polluant (0,5 μM).

En présence des ions inorganiques, la vitesse de dégradation sonochimique des composés cibles est influencée positivement, surtout par les ions bicarbonates à faible concentration du micropolluant. A cet effet, le rôle des radicaux bicarbonates a été identifié et quantifié. Pour les phosphates, leur action sur la cinétique de disparition du NBB dépend du pH de stabilité de leurs radicaux.

Dans le mélange, la présence du NBB n'a pas une influence significative sur la disparition sur NP tandis que la décoloration du NBB est affectée significativement par la présence du NP. Leurs caractéristiques physicochimiques jouent un rôle très important dans

ce comportement, notamment le NBB qui est hydrophile et se trouve au cœur de la solution. Donc le NBB est sans effet sur la dégradation du NP qui est hydrophobe et qui adsorbe sur la couche interfaciale bulle/solution. Cependant, la présence des ions bicarbonates dans le mélange permettent par l'intermédiaire des radicaux carbonates de contrebalancer l'effet inhibiteur du NP.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

2nde PARTIE : PHOTOLYSE DE DEUX XENOBIOTIQUES

ETUDE COMPARATIVE DES POA

Après l'étude approfondie de la caractérisation du réacteur sonochimique, nous nous sommes aperçus que le système ultrasonore décrit au chapitre II est bien adapté à l'élimination sonochimique des xénobiotiques cibles, comme en attestent les cinétiques de sonodégradation précédemment décrites. Il s'agit à présent de réaliser, dans les mêmes conditions que les essais de sonodégradation, des essais similaires relatifs à l'élimination des mêmes composés par rayonnements ultraviolets, afin de faire une étude comparative de ces deux techniques.

Le rayonnement ultraviolet est un agent oxydant qui s'avère puissant et propre. Il a un très grand potentiel d'oxydation (un photon à une longueur d'onde de 254 nm fournit une énergie de 4,89 eV) qui est normalement suffisant pour interagir avec la structure électronique de la matière. La photolyse directe a toujours été considérée comme une alternative possible à d'autres procédés d'oxydation, car le rayonnement ultraviolet est capable de réagir avec la plupart des composés organiques, de cliver des liaisons, et même d'aller jusqu'à une destruction complète (Bolton and Carter, 1994).

Cette étude dédiée à photodégradation comprend deux parties principales. La première consiste en des suivis cinétiques de la destruction par rayonnement ultraviolet du NBB, du NP, seul et en compétition. Etant donné la forte demande de l'énergie électrique de la lampe UV comme d'ailleurs la plupart des POA, l'optimisation de certaines conditions opératoires est nécessaire afin de réduire le temps d'irradiation. Dans ce contexte, les effets du pH du milieu, de la concentration initiale du polluant, de la présence de composés organiques et inorganiques propres au milieu ont été étudiés. Toutefois, l'aspect quantitative des radiations UV par mesure actinométrique ne sera abordé dans cette étude (Kuhn et al., 2004 ; Nicole et al., 1990), nous nous limiterons juste à l'effet de l'énergie photonique sur la transformation de la matière organique en milieu aqueux. La seconde partie est consacrée à une étude comparative de deux systèmes utilisés et d'autres procédés d'oxydations avancées, ce qui nous permettra d'évaluer l'efficacité de chacun des procédés, de recenser leurs avantages et leurs limites, de conclure et de s'orienter vers des nouvelles perspectives de recherche.

III.5. DEGRADATION PAR PHOTOLYSE DIRECTE DE DEUX XENOBIOTIQUES

Cette partie est dédiée à l'étude de la photodégradation du Naphtol Blue Black et du nonylphénol, via l'étude des cinétiques de photodégradation de ces composés. Elle s'articulera essentiellement sur l'effet de pH, de concentration du colorant et des ions bicarbonates.

III.5.1. Cinétique de photodégradation du NBB

III.5.1.1. Effet de pH

Comme en sonochimie, le pH est un paramètre important pour la dégradation photochimique des composés organiques (*Cisneros et al.*, 2002 ; *Ince et al.*, 1997). Même si pour certains composés, le pH n'a aucune influence sur leur dégradation photochimique, il faut signaler que ce comportement dépend essentiellement de la nature de la molécule. Dans l'optique d'évaluer l'effet du pH, une solution de 8,1 μM de NBB est irradiée par rayonnements ultraviolets directement pendant 60 minutes, pour différent pH d'étude (3 ; 5,4 et 10,8). La figure 80 présente les cinétiques de photodégradation pour les 3 pH étudiés.

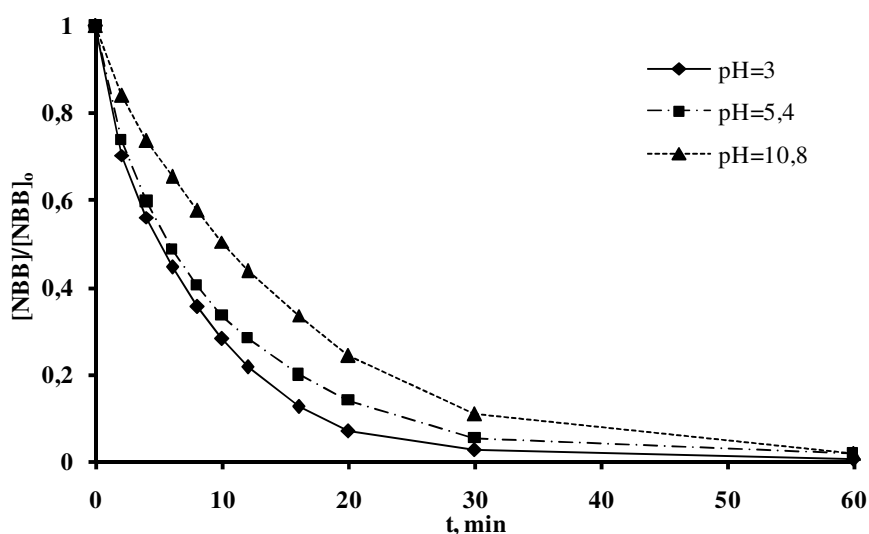


Figure 80: Influence du pH sur les cinétiques de photodégradation NBB.

(λ_{UV} : 254 nm, $[\text{NBB}]_0 = 8,1 \mu\text{M}$; $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Les différents profils montrent une diminution de la concentration du NBB en fonction du temps d'exposition jusqu'à décoloration totale après 60 min environ. Il est clairement observable que le pH a une influence sur la décoloration photolytique du NBB, qui est accélérée à pH acide et ralentie à pH basique, selon l'ordre suivant : pH 3 > pH 5,4 > pH 10,8.

La structure du composé joue un rôle très important sur l'effet de pH, le cas du NBB en est un exemple typique (Cisneros *et al.*, 2002 ; Muruganandham and Swaminathan, 2004). Ses différents groupements fonctionnels sont sensibles au pH dont la variation se manifeste par l'ionisation des groupements (modification des propriétés physicochimiques) et par conséquent affecte sa dégradation photochimique, dans la mesure où certaines molécules n'absorbent pas à la même longueur d'onde selon leurs formes conjuguées. D'autre part, l'abaissement du taux de décoloration à pH alcalin (pH=10,8) est due à la réduction de la concentration en radicaux hydroxyle. Sous cette condition, le H₂O₂ accumulé subit une photodécomposition en eau et en oxygène plutôt qu'en radical hydroxyle (Galindo *et al.*, Kalt, 1998).

Compte tenu du fait que l'influence du pH en milieu acide (pH=3) sur l'élimination du NBB n'est pas assez significative, dans la suite de ce travail les expériences seront réalisées à pH du milieu naturel (pH = 5,4).

III.5.1.2. Effet de concentration et modèle cinétique

Bien que le NBB n'absorbe pas dans le domaine d'émission de la lampe UV utilisée, il reste cependant très sensible aux irradiations UV par le biais de certains groupements fonctionnels, tels que les liaisons insaturées azo et celles des noyaux aromatiques, qui sont concernés par l'irradiation. Ainsi, on peut voir sur la figure 81 l'évolution de la concentration du NBB au cours du temps d'irradiation selon les concentrations initiales mises en jeu.

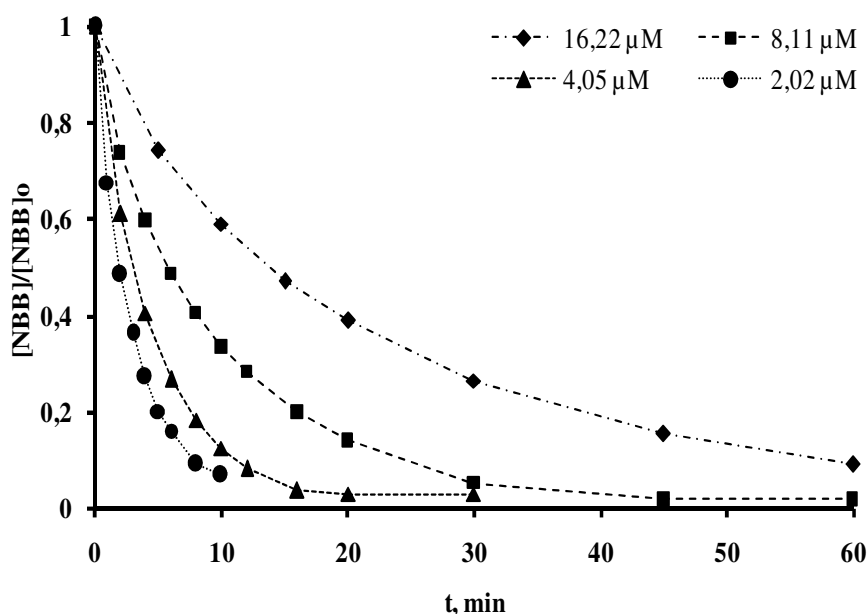


Figure 81: Influence de la concentration sur la cinétique de photodégradation du NBB.

(λ_{UV} : 254 nm, V = 400 mL et T = 20 ± 1°C)

L'étude de l'influence de la concentration initiale du NBB sur sa photodégradation montre que la concentration décroît exponentiellement avec le temps d'exposition au rayonnement ultraviolet et aboutit à plus de 98% de taux d'élimination du NBB. Ce comportement peut être relié à une cinétique de pseudo-ordre 1. Dans ce contexte, les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{app} pour les différentes concentrations sont déduites de la relation Eq. 3.6.

$$\ln ([NBB] / [NBB_0]) = -k_{app}.t \quad \text{Eq. 3.6}$$

Nous constatons que la constante de vitesse diminue lorsque la concentration augmente (tableau XV). Ceci s'explique par le fait qu'à forte concentration du polluant, les photons ne peuvent pas atteindre leur cible du fait de la trop forte coloration du milieu : c'est le phénomène de photo-extinction (*Da Silva et Faria, 2003*). De même, le taux de photodégradation et le temps de demi-vie sont plus appropriés dans les conditions où la concentration initiale est faible.

Tableau XV : Influence de la concentration initiale de NBB sur la constante de vitesse et le temps de demi-vie (λ_{UV} : 254 nm, V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

| Ci (μM) | k_{app} (min^{-1}) | R | $t_{1/2}$ (min) = $\ln 2/k_{app}$ |
|----------------------|---------------------------------|-------|-----------------------------------|
| 2,0 | 0,348 | 0,996 | 1,99 |
| 4,0 | 0,223 | 0,998 | 3,11 |
| 8,1 | 0,124 | 0,992 | 5,51 |
| 16,2 | 0,051 | 0,996 | 13,59 |

En effet, la forte concentration initiale du NBB engendre le phénomène d'écran et la pénétration des photons entrant dans la solution diminue (*Da Silva and Faria, 2003*) et réduit par conséquent la concentration en radicaux hydroxyles. En outre, la photodégradation du NBB donne lieu à la formation des intermédiaires qui augmentent la compétition et défavorisent l'efficacité du procédé.

Par ailleurs, la dégradation du NBB résulte d'une double possibilité de dégradation : voie directe (absorption des radiations UV par la molécule) et voie indirecte (réactions radicalaires avec HO^\bullet), résumée via les équations suivantes.

➤ Réaction photochimique directe:





➤ Réaction photochimique indirecte:



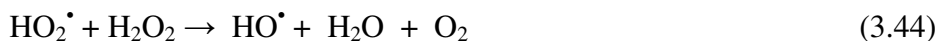
* = état excité

Dans l'ensemble, nous n'avons pas élaboré un mécanisme de dégradation du NBB dans cette étude étant donné que les intermédiaires de photodégradation n'ont pas été suivis. Néanmoins il existe une étude réalisée par *Ball et al.* (1992) qui a mis en évidence les sous-produits de photodégradation du NBB, ce qui permet de prédire son mécanisme de dégradation. Dans cette étude, nous parvenons à obtenir une décoloration totale du composé au bout de 60 min (Figure 81) et nous envisageons que la décoloration du NBB est majoritairement provoquée par phototransformation (3.39). Afin de conforter cette hypothèse, nous avons évalué la production des radicaux HO^\bullet à travers le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et par la suite, nous avons étudié l'effet des ions bicarbonates.

III.5.1.3. Production de H_2O_2

Le même principe de détection de H_2O_2 que celui utilisé au chapitre relatif à la sonodégradation a été employé : il s'agit de la dosimétrie iodométrique dont le principe est décrit au chapitre II.

Il ressort des expériences une production de H_2O_2 à une vitesse de $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,45 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ qui décroît à $0,79 \mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$ après 15 min d'irradiation. En effet, la principale source de formation de H_2O_2 est la recombinaison des radicaux HO^\bullet à partir de la molécule d'eau (3.37 et 3.38) (*Zimina et al.*, 2000). Toutefois, lorsque la concentration de H_2O_2 est trop élevée, des réactions inhibitrices (3.42 - 3.45) se mettent en place et diminuent le rendement de formation de H_2O_2 et par conséquent l'efficacité du système (*Baxendale et Wilson*, 1957).



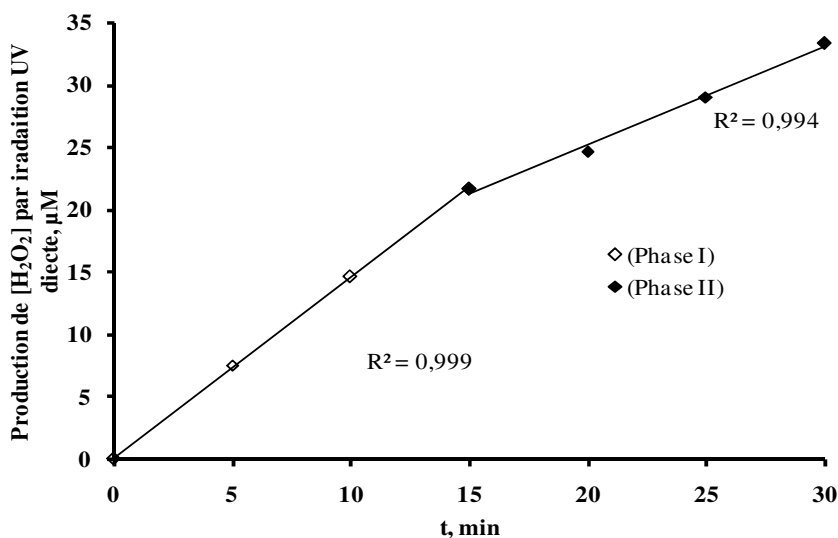


Figure 82 : Production de H₂O₂ par photolyse directe du NBB
(λ_{UV} : 254 nm, V = 400 mL et T = 20 ± 1°C).

On peut par exemple le remarquer facilement sur la figure 82 : la vitesse de production de H₂O₂ baisse après un maximum de 1,45 µM.min⁻¹ à 15 min de traitement (phase II). Pour mieux cerner le rôle des radicaux HO[•] dans l'élimination photolytique du NBB, il est important d'introduire dans la solution un inhibiteur (ions HCO₃⁻) de ces radicaux pour voir si sa mise hors de compétition peut affecter la dégradation du NBB.

III.5.1.4. Effet des ions bicarbonates

Du fait de la présence abondante des ions bicarbonates dans les eaux naturelles, leur influence à une concentration de 250 mg.L⁻¹ sur la photodégradation du NBB a été suivie dans les mêmes conditions qu'au chapitre précédent. Les ions HCO₃⁻ ne semblent pas interagir avec la structure du NBB. En effet, les spectres du NBB en présence et en absence de ces ions ne sont pas modifiés.

D'après la figure 83, la présence des ions bicarbonates ralentit la photodégradation du NBB. En outre, il est établi dans la littérature que les ions HCO₃⁻ n'absorbent pas le rayonnement UV à 254 nm (Neamtu et al., 2009). Par conséquent, la diminution de la vitesse de décoloration du NBB n'est pas due à une compétition de l'absorption de la lumière UV par les ions HCO₃⁻. Cette baisse de performance résulte donc de l'effet de piégeage des radicaux HO[•], qui sont en partie responsable de la dégradation du NBB. En effet, la faible quantité des radicaux HO[•] non recombinaisonnés formés par irradiation de la molécule d'eau (3.37 et 3.38), est piégée par les ions HCO₃⁻ (3.46), ce qui a pour effet de diminuer conséquemment l'efficacité du système en tant que procédé d'oxydation avancée générateur de radicaux HO[•].

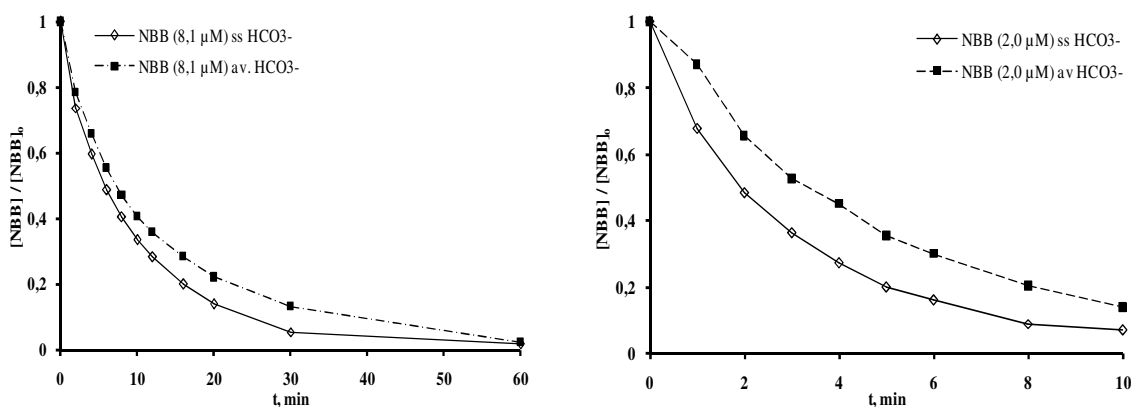
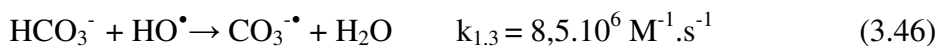


Figure 83 : Effet des bicarbonates sur la cinétique de photodégradation du NBB (8,1 et 2,0 μM) (λ_{UV} : 254 nm, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

La présence des ions HCO_3^- affecte donc la photodégradation du NBB, mais de façon relativement peu significative, ce qui nous amène à conclure que la participation des HO^\bullet sur la dégradation du NBB n'est pas majoritaire, dans la mesure où l'impact de leur piégeage n'est pas significativement ressenti. Dans ce contexte, l'élimination du NBB serait fortement attribuée à son interaction directe avec la radiation lumineuse absorbée (Ball *et al.*, 1992).

Par contre, certains travaux ont montré l'effet positif des ions HCO_3^- en photolyse UV directe à faible concentration du polluant (Li *et al.*, 2013). Dans notre cas, même à faible concentration du NBB (2,0 μM), les ions HCO_3^- influent négativement la photo-élimination du colorant (Figure 83 droite). Ce comportement pourrait être dû à la nature même de la molécule. Pour cette raison, nous verrons dans la suite si l'influence des ions bicarbonates en photolyse UV directe est liée à la structure de la molécule en étudiant par exemple un dérivé phénolique : le nonylphénol (NP).

III.5.2. Cinétique de photodégradation du NP

III.5.2.1. Effet de pH

Comme discuté au chapitre précédent, l'importance du pH sur l'élimination des composés organiques n'est pas à démontrer. C'est l'un de paramètres le plus étudié dans le traitement des eaux quelque soit le procédé. En ce qui concerne le nonylphénol, des observations contradictoires et complémentaires ont été faites au sujet de l'effet de pH sur sa dégradation par photolyse UV directe. Li *et al.* (2013) tout comme Neamtu *et Frimmel* (2006) ont montré que le meilleur rendement de la dégradation photolytique du NP est obtenu en milieu basique. Ahel *et al.* (1994) pense que, ce comportement se justifie par le fait que le

rapport des espèces dissociées soit dépendant du coefficient de dissociation et du pH du milieu, le coefficient d'absorption molaire étant plus élevé en milieu alcaline. Par contre, la figure 84 montre que l'élimination du NP est plus favorable en milieu acide (pH 3) et néfaste en milieu basique (pH=10).

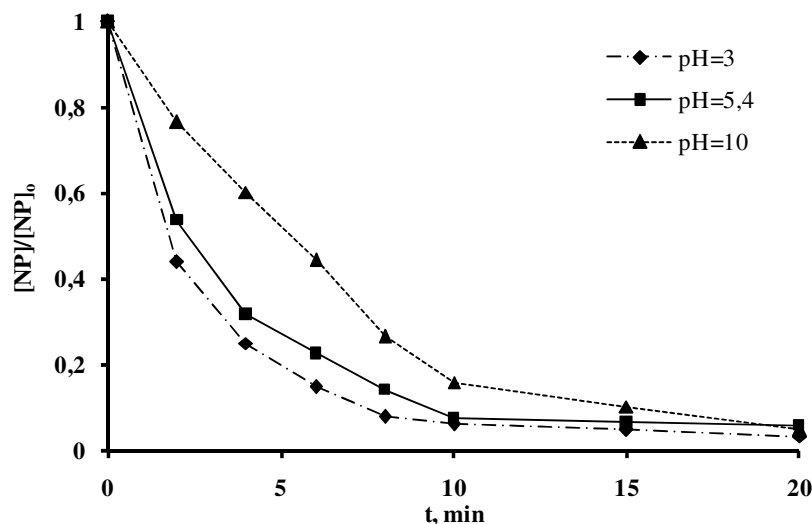


Figure 84 : Influence du pH sur la cinétique de photodégradation du NP.

($[NP]_0 = 8,1 \mu\text{M}$; $\lambda_{UV} : 254 \text{ nm}$; $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

En fonction de la nature du composé à détruire, le pH modifie ses propriétés physico-chimiques ce qui facilite son absorption des radiations UV et par conséquent sa destruction.

III.5.2.2. Effet de concentration et modèle cinétique

Dans la figure 85 sont représentées les cinétiques de photolyse par UV du nonylphénol, en fonction de la concentration (0,50 à 16,22 μM). Sur cette figure, il est notable que les différentes concentrations du NP décroissent de manière exponentielle, avec un taux d'élimination du NP d'au moins 90% ($\leq 8,1 \mu\text{M}$) après seulement 10 min de traitement.

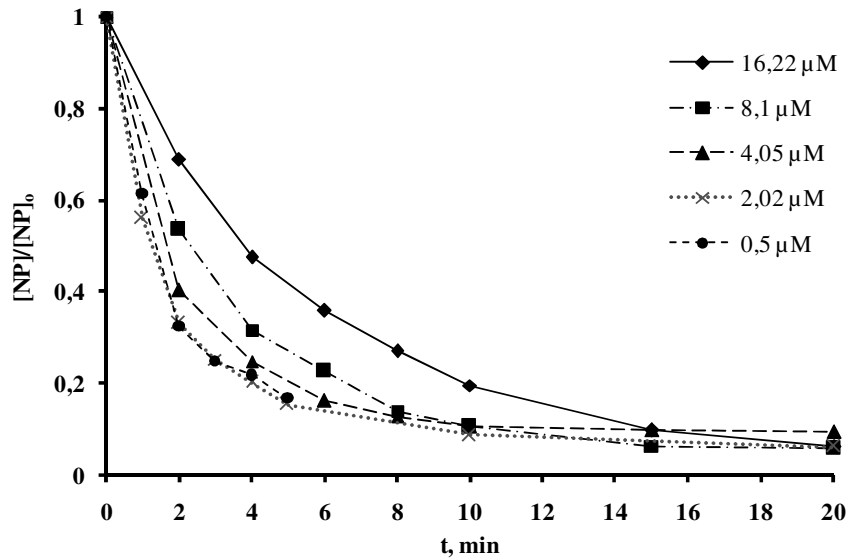


Figure 85 : Effet de la concentration initiale sur la cinétique de photodégradation du NP.

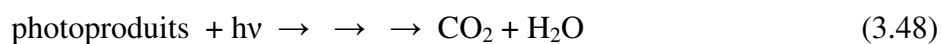
(λ_{UV} : 254 nm , $V = 400$ mL et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

Cette façon de représenter l'évolution temporelle de la concentration ($C/C_0 = f(t)$) présente des limites. D'abord, à partir d'une certaine valeur de la concentration du composé, la courbe stagne et le taux d'élimination n'évolue plus. Et lorsque la limite de détection du composé est atteinte, la suite de la courbe montre une stabilité, pourtant c'est une information biaisée de l'évolution réelle de la concentration du composé. Enfin, la dégradation du polluant donne lieu à la formation des sous-produits qui sont des potentiels concurrents à l'oxydation.

Ces limites diminuent l'efficacité du système et pose un réel problème sur le choix du modèle cinétique à appliquer. Cependant, l'examen de la situation nous permettra d'adopter un modèle cinétique adéquat.

En effet, comme envisagé précédemment pour le NBB, la dégradation du NP se déroule principalement selon deux voies (Wols et Hofman, 2012) :

➤ *Absorption photonique :*



➤ *Réactions radicalaires :*



La vitesse de dégradation V du NP, qui s'exprime en règle générale de la façon suivante :

$$V = -\frac{d[\text{NP}]}{dt} \quad \text{Eq. 3.7}$$

peut également s'exprimer selon une contribution de 2 termes étant donné que la dégradation s'effectue par deux principales voies. L'équation Eq. 3.7 devient alors:

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{abs}} + V_{\text{rad}} \\ &= \left[-\left(\frac{d[\text{NP}]}{dt}\right) \right]_{\text{abs}} + \left[-\left(\frac{d[\text{NP}]}{dt}\right) \right]_{\text{rad}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$= k_{\text{abs}} [\text{O}]_{\text{abs}}[\text{NP}] + k_{\text{rad}} [\text{O}]_{\text{rad}}[\text{NP}] \quad \text{Eq. 3.9}$$

$$= (k_{\text{abs}} [\text{O}]_{\text{abs}} + k_{\text{rad}} [\text{O}]_{\text{rad}}) [\text{NP}] \quad \text{Eq. 3.10}$$

$$= k_{\text{abs}} \cdot k_{\text{rad}} \left\{ \left(\frac{[\text{O}]_{\text{abs}}}{k_{\text{rad}}} \right) + \left(\frac{[\text{O}]_{\text{rad}}}{k_{\text{abs}}} \right) \right\} [\text{NP}] \quad \text{Eq. 3.11}$$

$[\text{O}]_{\text{abs}}$ et $[\text{O}]_{\text{rad}}$ représentent respectivement l'oxydant lié à la dégradation du NP par absorption et par attaques radicalaires, k_{rad} et k_{abs} sont respectivement la constante de vitesse de dégradation du NP par absorption et par attaques radicalaires.

Par ailleurs, quelle que soit la proportion de chacun des oxydants à intervenir dans la destruction du NP, l'oxydation est relative au même composé. Soit k la constante de vitesse équivalente et $[\text{O}]$ l'oxydant équivalent, qui tiennent compte de deux processus d'élimination, de sorte que:

$$k = k_{\text{abs}} \cdot k_{\text{rad}}$$

$$[\text{O}] = \left(\frac{[\text{O}]_{\text{abs}}}{k_{\text{rad}}} \right) + \left(\frac{[\text{O}]_{\text{rad}}}{k_{\text{abs}}} \right)$$

L'équation Eq. 3.11 devient donc :

$$V = -\frac{d[\text{NP}]}{dt} = k [\text{O}] \cdot [\text{NP}] \quad \text{Eq. 3.12}$$

$$\Leftrightarrow -\frac{d[\text{NP}]}{[\text{NP}]} = k [\text{O}] \cdot dt \quad \text{Eq. 3.13}$$

$$\Leftrightarrow -\int_0^t \frac{d[\text{NP}]}{[\text{NP}]} = k \int_0^t [\text{O}] dt \quad \text{Eq. 3.14}$$

Or durant la première phase du traitement, l'oxydant $[\text{O}]$ ne semble pas varier, d'où:

$$\int_0^t \frac{d[\text{NP}]}{[\text{NP}]} = -k[\text{O}] \int_0^t dt \quad \text{Eq. 3.15}$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{[\text{NP}]}{[\text{NP}]_0}\right) = -k[\text{O}] \cdot t \quad \text{Eq. 3.16}$$

En considérant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour $[\text{O}]$, on a $k_{\text{app}} = k [\text{O}]$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{[\text{NP}]}{[\text{NP}]_0}\right) = -k_{\text{app}} \cdot t \quad \text{Eq. 3.17}$$

D'après l'équation Eq. 3.17, la dégradation du NP obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre de constante apparente k_{app} . Les valeurs de k_{app} déduites des expériences ainsi que les demi-vies sont consignées dans le tableau XVI. Il ressort que le rendement de la dégradation du NP est inversement proportionnelle à sa concentration.

Tableau XVI : Influence de la concentration initiale de NP sur la constante de vitesse et le temps de demi-vie ($\lambda_{\text{UV}} : 254 \text{ nm}$, $V : 400 \text{ mL}$ et $T : 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

| $C_i, \mu\text{M}$ | $k_{\text{app}}, \text{min}^{-1}$ | R | $t_{1/2} \text{ (min)} = \ln 2/k_{\text{app}}$ |
|--------------------|-----------------------------------|-------|--|
| 0,50 | 0,48 | 0,978 | 2,08 |
| 2,02 | 0,465 | 0,975 | 2,15 |
| 4,05 | 0,296 | 0,983 | 3,38 |
| 8,11 | 0,249 | 0,964 | 4,02 |
| 16,22 | 0,172 | 0,995 | 5,81 |

Comme souligné précédemment, la formation des sous-produits engendre une compétition à l'oxydation du produit parent, perturbant l'équilibre chimique de départ et affectant considérablement la dose de l'oxydant [O]. D'une part, les radicaux HO^\bullet qui n'étaient destinés qu'à la destruction du NP (3.49) sont à la fois sollicités par les sous produits (3.50) et le H_2O_2 accumulé (3.43). D'autre part, ces intermédiaires absorbent les radiations UV émises (3.48) et défavorisent la destruction du NP. A cette phase, la dose de l'oxydant [O] diminue et la cinétique établie devient inappropriée car l'oxydant n'est plus une constante. Dans ce cas, un temps de traitement plus long est nécessaire pour détruire complètement le NP qui désormais n'est plus le seul à être éliminer de la solution.

Toutefois, un mécanisme plausible de dégradation du NP par UV a été proposé (*Li et al.*, 2012; *Chen et al.*, 2007). L'examen des échantillons prélevés au cours du traitement a permis d'identifier les intermédiaires par GC-MS. Il s'agit des composés tels que le 4-nonylcatéchol, l'orthoquinone, le nonanol, le nonanal et l'acide nonoïque, tels que présentés sur la figure 86.

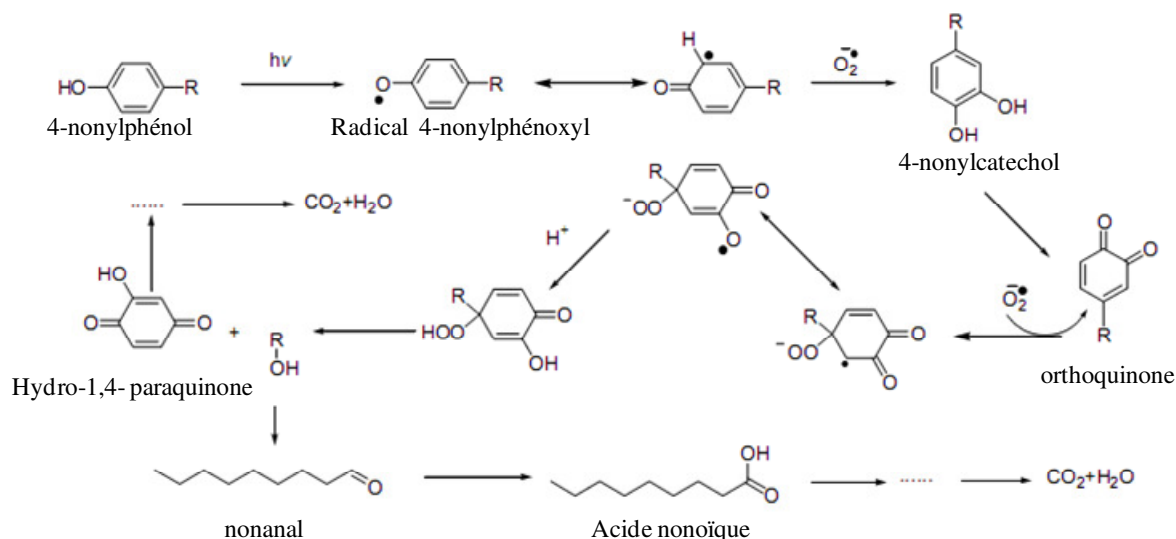


Figure 86 : Mécanisme de dégradation du NP par UV (Li et al., 2012).

III.5.2.3. Effet des ions bicarbonates

Afin de déterminer l'influence des ions bicarbonates sur la destruction de NP dans la solution, des solutions de NP (8,1 μM) en absence et en présence d'ions bicarbonates, ont été soumises aux irradiations ultraviolettes pendant 30 min (figure 87).

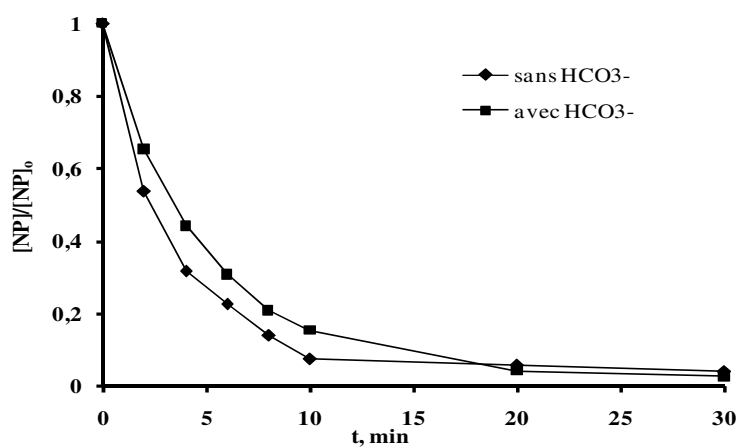


Figure 87 : Effet des bicarbonates sur la cinétique de photodégradation du NP.

($[\text{NP}]_0 = 8,1 \mu\text{M}$; $[\text{HCO}_3^-] = 250 \text{ mg/L}$; $\lambda_{\text{UV}} : 254 \text{ nm}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

Il est observable sur la figure 87 que la présence des ions HCO_3^- ralentit la cinétique de photo-dégradation du NP. En effet, on aurait pu penser à un effet d'absorption concurrentielle des radiations UV. Or les ions HCO_3^- n'absorbent pas à 254 nm (Neamtu et Frimmel, 2006). Cependant, la présence des pièges à radicaux, notamment les ions HCO_3^- limite l'action des radicaux HO^\bullet par inhibition ; les produits résultants sont les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ (3.46). Or le rendement de la production des radicaux HO^\bullet par photolyse UV directe étant

relativement faible, il en ressort que la quantité des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ formés n'est pas suffisante pour compenser l'action des radicaux HO^{\bullet} qui sont plus réactifs qu'eux. D'un autre point de vue, la concentration des ions HCO_3^- est 370 fois plus élevée que celle du NP, ce qui permet d'apprécier significativement l'effet inhibiteur des ions HCO_3^- (*El Hachemi et al.*, 2005). Dans ces conditions, il est bien évident que l'inhibition de la dégradation du NP est favorisée. Notons aussi qu'après un temps d'irradiation relativement long, les radicaux bicarbonates s'accumulent et leur quantité devient assez importante et pourraient par conséquent augmenter la dégradation du polluant. Ainsi, on peut bien remarquer sur la figure 87 qu'après une dizaine de minutes d'irradiation, la disparition du NP semble légèrement accélérée. Toutefois, l'élimination des polluants dans une matrice semble beaucoup plus complexe avec la présence simultanée de composés organiques et inorganiques.

III.5.3. Cinétique de photodégradation dans le mélange

III.5.3.1. Influence du NP sur NBB

Pour apprécier l'effet de la présence du NP lors de la décoloration par photolyse UV directe du NBB, nous avons irradié des solutions de NBB contenant du NP à concentration variable (0,5 – 8,1 μM). Les résultats obtenus montrent que la présence du NP ralentit la décoloration photochimique du NBB (Figure 88.a). Il est observable aussi sur la même figure que l'effet inhibiteur du NP commence à prendre place à des concentrations supérieures à 0,5 μM . Cette influence augmente étroitement avec sa concentration. Ainsi une concentration équimolaire en NP retarde la disparition du NBB de 34,7 % du point de vue constante de vitesse (Figure 88.b).

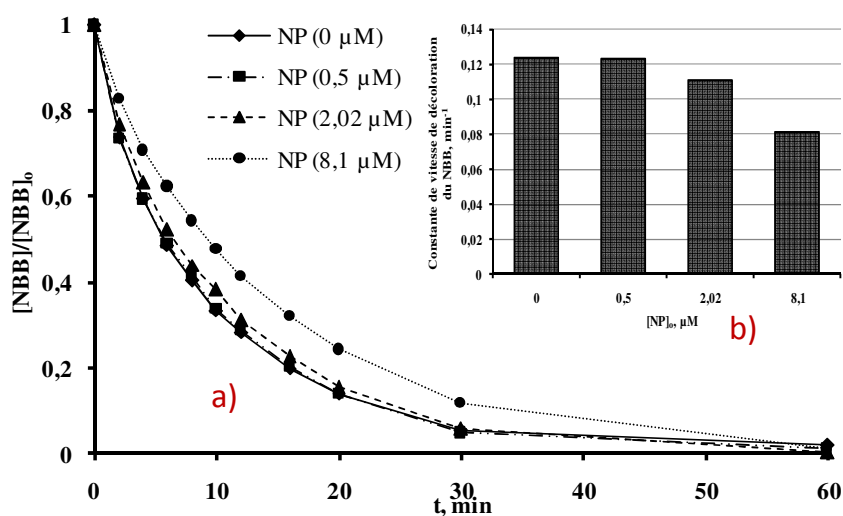


Figure 88a et 88b : Influence de la concentration en NP sur la photodégradation du NBB ($[\text{NBB}]_0 = 8,1 \mu\text{M}$; $[\text{NP}]_0 = 0-8,1 \mu\text{M}$; $\lambda_{\text{UV}} : 254 \text{ nm}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

III.5.3.2. Influence du NBB sur NP

Dans cette expérience, nous voulons examiner l'effet de la présence du NBB sur la photodégradation du NP. Dans la plupart des effluents, les composantes de la matrice ne varient pratiquement pas car leur pouvoir auto-épurateur est souvent négligeable. Pour cela, nous avons maintenu constante la concentration du NBB (8,1 μM) dans le mélange et nous avons fait varier celle du NP (0 ; 0,5 ; 2,0 et 8,1 μM).

Pour exprimer le pouvoir inhibiteur du NBB sur NP, nous avons proposé une équation qui nous a permis de déterminer le pourcentage de cette inhibition que nous avons noté i_d . Ce dernier s'écrit selon l'équation Eq. 3.18.

$$i_d = (1-x)*100 \quad \text{Eq. 3.18}$$

$x = k_1/k_0$ où k_0 = constante de vitesse de dégradation du NP en absence du NBB, k_1 = constante de vitesse de dégradation du NP en présence du NBB.

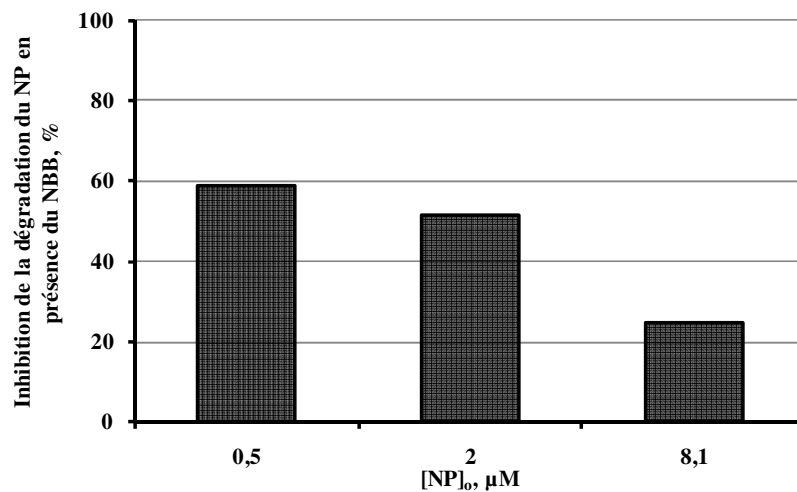


Figure 89 : Influence du NBB sur la photodégradation du NP

($[\text{NBB}]_0 = 8,1 \mu\text{M}$; $[\text{NP}]_0 = 0,5-8,1 \mu\text{M}$, $\lambda_{UV} = 254 \text{ nm}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$).

D'après les résultats illustrés sur la figure 89, l'effet inhibiteur du NBB est plus important à faible concentration du NP. Ce résultat met en évidence le fait que dans une matrice réelle, l'élimination par photo-oxydation d'un polluant à faible concentration est plus difficile.

III.5.3.3. Effet des ions bicarbonates sur le mélange

L'effet des ions bicarbonates a été également étudié dans le cas du mélange NBB/NP, comme en atteste la figure 90, qui présente la constante de vitesses de photo-oxydation du NBB seul, du NBB en présence de NP et du NBB en présence du NP et d'ions bicarbonates. Il en ressort que la présence des ions bicarbonates ralentit la photodégradation du NBB dans le mélange.

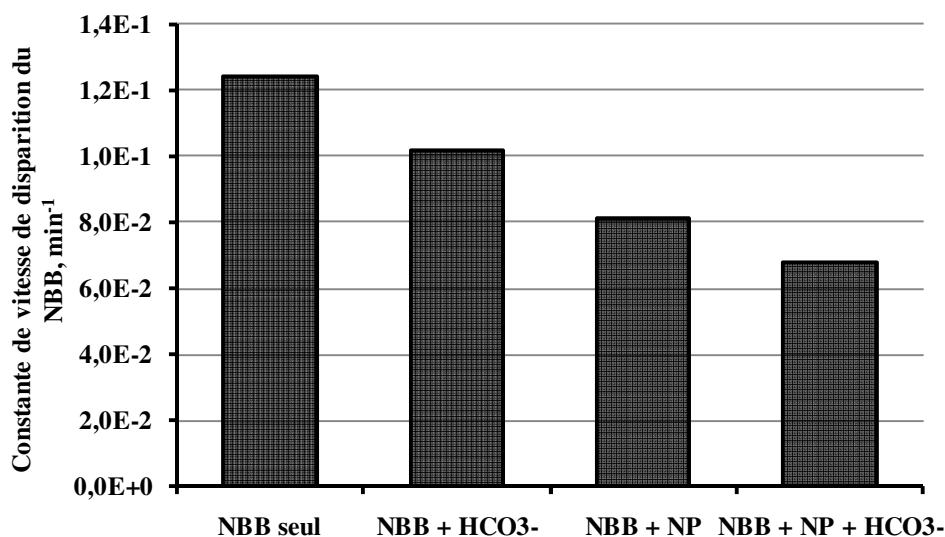


Figure 90 : Influence des ions bicarbonates sur la photodégradation du NBB
 ($[NBB]_0 = 8,1 \mu M$; $[NP]_0 = 8,1 \mu M$, $\lambda_{UV} = 254 \text{ nm}$, $V = 400 \text{ mL}$ et $T = 20 \pm 1^\circ C$).

En effet, une solution contenant un mélange de NBB et de NP est assez chargée d'où une compétition élevée par rapport à l'absorption des rayonnements UV. Plusieurs travaux mettent en exergue la complexité de la matrice et la difficulté du procédé de photo-oxydation à épurer les effluents réels, car ceux-ci constituent un milieu où l'inhibition des radicaux HO[•] est très élevée. On peut citer par exemple les effluents hospitaliers (Nagarnaik et Boulanger, 2011), les lacs et les rivières (Westerhoff et al., 2007 ; McKay et al., 2011) et les eaux usées urbaines à destination des stations d'épuration (Nagarnaik et Boulanger, 2011).

Par ailleurs, comme largement discuté précédemment, les bicarbonates n'augmentent pas la pollution mais sont cependant des piègeurs des radicaux HO[•]. Ainsi, ils constituent un facteur limitant qui participe très favorablement à l'inhibition de la dégradation du polluant. Ainsi, Mazellier et al. (2002) ont montré que la présence des bicarbonates inhibe le processus de photo-oxydation, en se basant sur l'étude de la phototransformation du carbendazim. Ces résultats s'appuient sur l'hypothèse d'une désactivation photochimique intermoléculaire, ce qui est d'ailleurs vérifié par la relation de Stern-Volmer. Bien que les ions HCO₃⁻ soient

considérés comme un excellent inhibiteur, nous ne pouvons pas vérifier dans ce travail l'hypothèse de Stern-Volmer car nous travaillons à une seule concentration des ions HCO_3^- (2,97 μM) alors que les conditions de Stern-Volmer impliquent plusieurs valeurs de la concentration.

Conclusion partielle

A la lecture des résultats relatifs à la photodégradation des composés étudiés, il semble que l'influence des différents paramètres ne soit pas identique à celle observée lors de l'étude de leur sonodégradation à haute fréquence. Aussi, dans la suite de ce travail, nous allons procéder à une étude comparative, paramètre par paramètre, de l'efficacité de chacun de deux procédés mis en œuvre.

III.6. ETUDE COMPARATIVE DE PROCÉDES SONO ET PHOTOCHIMIQUE

Dans cette partie, nous allons procéder à une étude comparative sur l'efficacité des deux procédés mis en œuvre tout au long de ce travail : photo-oxydation (notée UV par la suite) et sono-oxydation (notée US par la suite). Cette comparaison concernera les principales conditions opératoires, notamment l'effet de pH, de la concentration, la présence des ions bicarbonates, et l'influence de la présence simultanée des 2 molécules organiques.

III.6.1. Effet du pH

La figure 91 présente l'influence du pH sur l'oxydation du NBB. Il en ressort tout d'abord que l'efficacité de ces deux techniques est fortement influencée par le pH du milieu. Son effet sur l'élimination du NBB est identique, quelle que soit la technique utilisée. Ainsi, la constante d'oxydation du NBB décroît lorsque le pH augmente, selon l'ordre suivant : $\text{pH}=3 > \text{pH}=5,4 > \text{pH}=10,8$.

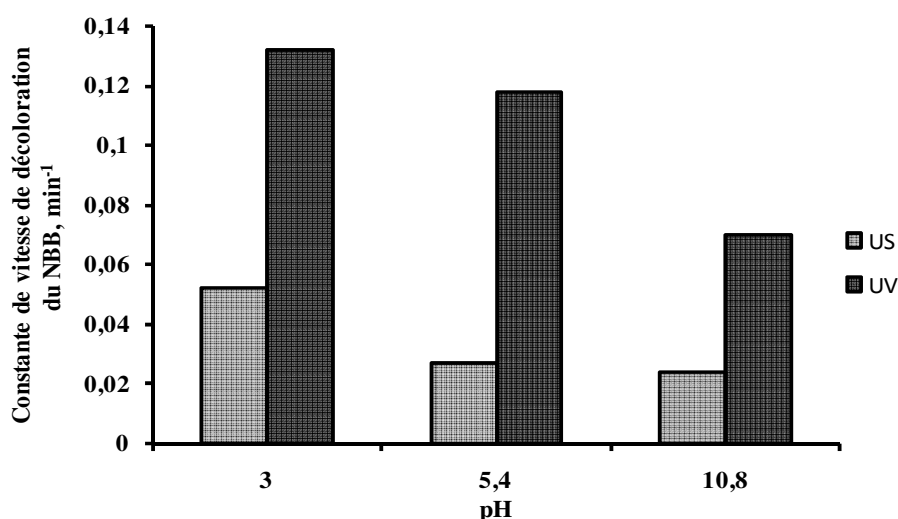


Figure 91 : Influence du pH sur les constantes de vitesses d'oxydation du NBB, par photooxydation (UV) et par sonooxydation (US)

(f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm ; V : 400 mL ; T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

D'autre part, la diminution de la constante de vitesse de décoloration est plus accentuée entre $\text{pH} = 5,4$ et $\text{pH} = 10,8$ pour les UV alors que pour les US, cette chute d'efficacité se situe plutôt entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 5,4$. De ce point de vue, il en ressort que la photolyse UV directe semble plus intéressante dans la mesure où la différence n'est pas assez significatif entre le pH optimal ($\text{pH}=3$) et le pH naturel ($\text{pH}=5,4$), et par conséquent on peut appliquer le traitement sans aucun ajout de réactif pour ajuster le pH. Ainsi, *Castrantas et Gibilisco* (1990) ont rapporté que la vitesse de dégradation par photolyse UV directe du

phénol en milieu acide est meilleure qu'en milieu alcalin. Par ailleurs, plusieurs autres chercheurs ont également montré que la dégradation par US des polluants organiques est plus favorable en milieu acide (Akshaykumar et Gogate, 2011 ; Kotronarou et al., 1991; Okouchi et al., 1992).

III.6.2. Cinétique de dégradation

Afin de comparer les cinétiques de dégradation du NBB par les deux procédés étudiés, nous avons comparé les résultats des vitesses initiales en fonction des concentrations initiales en colorant, comme en atteste la figure 92. Cette étude comparative a été réalisée dans la gamme de concentration allant de 0,50 à 97,32 μM . Ces cinétiques sont représentées par deux profils distincts caractéristiques de chacun de ces procédés.

- Pour les ultrasons, on peut observer sur la figure 92 l'évolution de la vitesse en fonction de la concentration. La vitesse croît et converge asymptotiquement vers une valeur maximale, qui se situe hors de la gamme de concentration étudiée.
- Au contraire, dans le cas de la photolyse par ultraviolet, la dégradation est beaucoup plus rapide à faible concentration du NBB. Dans ce contexte, la vitesse initiale de dégradation maximale est atteinte pour une concentration de 16,22 μM qui correspond à la vitesse de 0,83 $\mu\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$, puis diminue légèrement avant de se stabiliser à partir de 48,66 μM . Cette limitation de performances s'explique par la faible pénétration du rayonnement ultraviolet au sein des solutions très colorées.

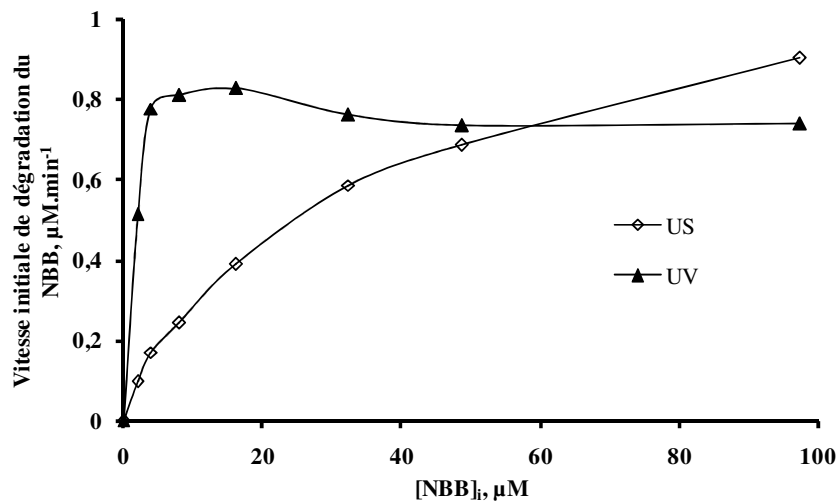


Figure 92: Evolution des vitesses initiales de décoloration du NBB par US et par UV en fonction de la concentration

(f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm, pH : 5,4 ; V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

En fin de compte, il ressort de ce qui précède que la technique sonochimique est mieux adaptée au traitement des solutions concentrées (Jiang *et al.*, 2006) que la photolyse UV directe. Par contre pour des solutions relativement peu concentrées, la photolyse est plus indiquée, comme cela a été décrit récemment par Da Silva *et Faria* (2003).

III.6.3. Effet des ions bicarbonates

Qualifiés d'indésirables en techniques d'oxydation avancée à cause de leur fort pouvoir de piégeage des radicaux HO[•], les bicarbonates sont cependant très présents dans les eaux naturelles et les eaux usées. Bien que la littérature récente ait montré son effet accélérateur sur la sonodégradation (Guzman-Duque *et al.*, 2011 ; Pétrier *et al.*, 2010) et la photodégradation (Li *et al.*, 2013) de composés aromatiques à faible concentration, il serait très intéressant de comparer son effet sur la dégradation du NBB par les deux procédés susmentionnés. Pour cela, nous avons regroupé sur la figure 93 les vitesses de décoloration du Naphtol Blue Black par sonolyse et par photolyse, en absence et en présence des ions bicarbonates.

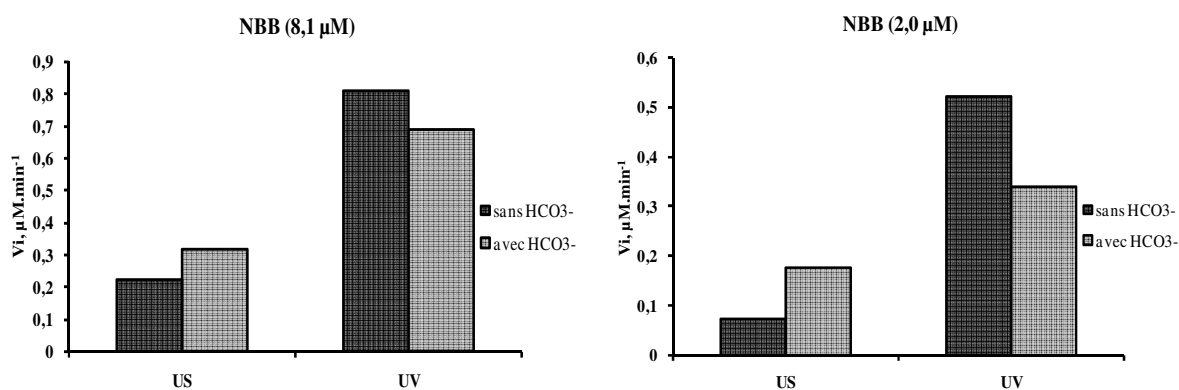


Figure 93 : Effet des ions bicarbonates sur la décoloration du NBB à concentration relativement forte (8,1µM ; gauche) et faible (2,0µM ; droite) par US et par UV.

(f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm ; V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

A concentration relativement élevée en NBB, comme en atteste la figure 93 de gauche, l'effet des ions bicarbonates se révèle néfaste pour la photolyse et positif pour la sonolyse. Toutefois, Li *et al.* (2013) ont montré que la présence des ions bicarbonates améliore la photodégradation du NP à faible concentration (0,18 µM). Cependant, nous avons montré que même à faible concentration du NBB, les ions bicarbonates exercent un effet inhibiteur sur sa photodécoloration. A faible concentration en NBB, cette différence d'effet entre UV et US est encore plus affirmée à 2,0 µM comme le montre la figure 93 (droite).

En conclusion, la sonochimie semble donc plus indiquée pour le traitement des effluents contenant des ions inorganiques, notamment les ions bicarbonates.

III.6.4. Effet de la compétition entre le Naphtol Blue Black et le nonylphénol

Lorsqu'on ajoute dans une solution de NBB une quantité équimolaire de nonylphanol NP (8,1 μM), il apparaît après examen de la figure 94 que, quel que soit le procédé (UV figure de gauche ; US figure de droite), la décoloration du NBB est affectée négativement.

De plus, la présence des ions bicarbonates dans ce mélange équimolaire NBB/NP diminue davantage la vitesse de disparition du NBB par UV. En revanche, dans le cas de la sonolyse, les ions bicarbonates via les radicaux bicarbonates permettent de compenser l'effet inhibiteur du NP et d'améliorer sensiblement la vitesse de d'élimination du NBB.

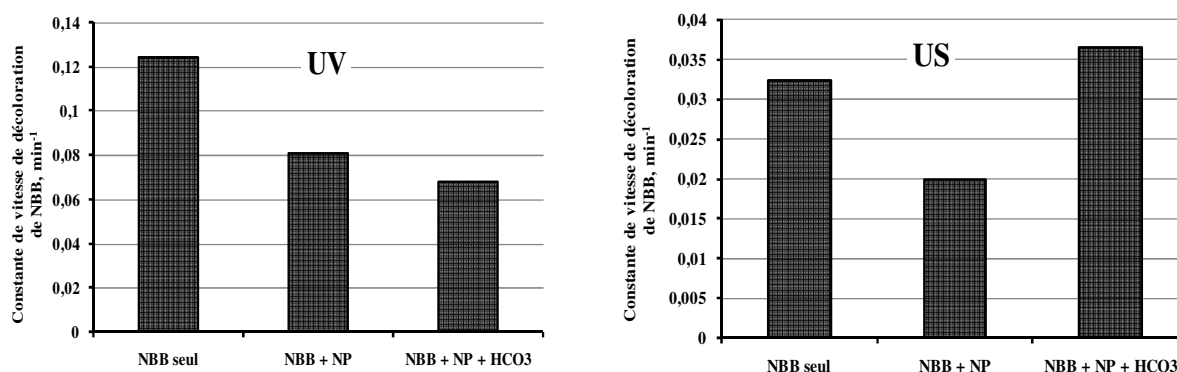


Figure 94 : Effet de la compétition et des ions bicarbonates sur la décoloration du NBB (8,1 μM) par US et par UV.

(f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm ; V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

En résumé, la sonochimie se présente comme étant la technique la plus adaptée au traitement des effluents réels complexes (matrice minérale, présence de polluants organique compétiteurs) par rapport à la technique photolytique. En outre, il convient de faire un examen de l'évolution du carbone organique total (COT) au cours du traitement du NBB par US et par UV, afin d'établir une comparaison de l'efficacité des deux procédés.

III.6.5. Minéralisation

La dépollution des eaux résiduaires ne se limite pas à la seule dégradation des polluants organiques qui s'y trouvent, mais aussi et surtout à leur minéralisation complète. La disparition totale du composé parent donne lieu le plus souvent à des intermédiaires, qui s'avèrent parfois plus toxiques que lui.

Il semble d'après la figure 95 que la photolyse du NBB soit plus efficace en termes de minéralisation que sa sonolyse. Ainsi, après 90 minutes de traitement, les taux d'abattement en COT mesurés sont de 10,8% et de 14,8%, respectivement pour les procédés US et UV. Cependant, cette différence reste assez peu significative. Par contre, à 180 minutes, on observe une baisse considérable du COT pour le procédé de photolyse, de 65,1%, alors qu'il n'est que 23,0% pour le procédé de sonolyse.

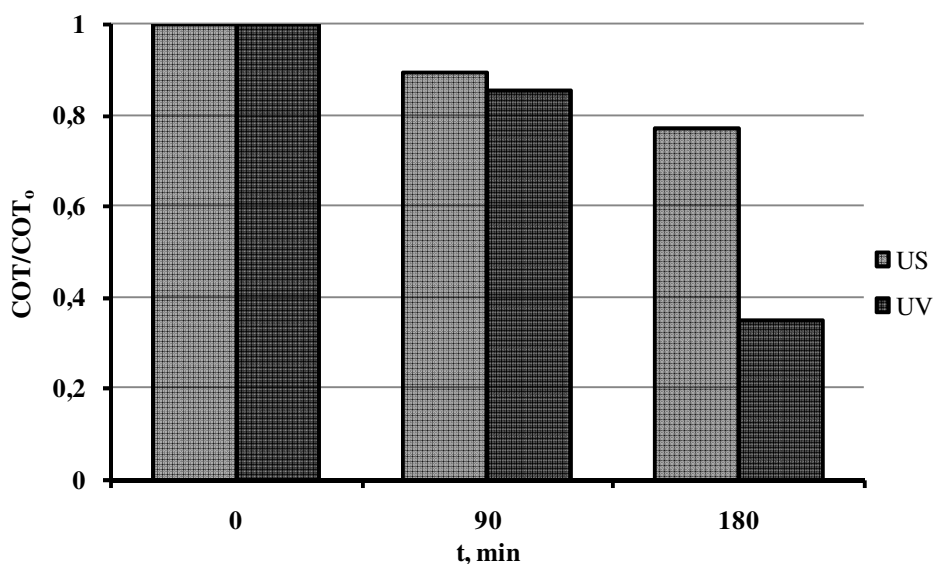


Figure 95 : Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation pour les 2 procédés (f : 278 kHz ; P : 100 W ; λ_{UV} : 254 nm, pH : 5,4 ; V : 400 mL et T : $20 \pm 1^\circ\text{C}$).

D'une part, l'élimination du COT par photolyse UV directe résulte de la réaction d'oxydation par les radicaux HO^\bullet générés ou de la rupture des liaisons $-\text{N}=\text{N}-$ et $\text{C}-\text{C}$ par excitation, engendrée par le rayonnement UV. D'autre part, l'oxydation par ultrasons semble plus compliquée, impliquant à la fois la dissociation thermique, les attaques radicalaires des HO^\bullet , les réactions d'oxydation supercritique, les réactions de substitution d'addition ou d'élimination (Stock et al., 2000).

De toutes les façons, la minéralisation par processus radicalaire impliquant les HO^\bullet est très lente, car les intermédiaires tels que les acides carboxyliques, les aldéhydes et les cétones de courtes chaînes de caractère hydrophile et non volatil se dégradent difficilement par les radicaux HO^\bullet (Guzman-Duque et al., 2011). L'apport de l'énergie supplémentaire par le rayonnement UV contribue à l'excitation des liaisons $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}-\text{O}$ conduisant à la minéralisation plus rapide du composé parent et des intermédiaires (hydrophiles). Ceci qui explique d'ailleurs l'efficacité du procédé UV directe par rapport aux US, qui se limitent au seul processus radicalaire des HO^\bullet au cœur de la solution dans le cas du NBB.

Après une étude comparative de l'effet des différents paramètres sur la dégradation du NBB par photolyse et par sonolyse, les principales conclusions sont les suivantes :

- *En ce qui concerne le pH, les conditions acides sont plus favorables, ceci pour les deux techniques mises en œuvre.*
- *Pour la concentration, la photolyse UV directe est plus efficace à faible concentration du polluant alors que la sonolyse US est plus adaptée aux solutions de concentration relativement élevée.*
- *Les ions bicarbonates sont favorables en sonolyse, tandis que leur effet est inhibiteur en photolyse.*
- *La compétition à l'oxydation par les radicaux HO[•] diminue l'efficacité du procédé UV directe. En sonochimie au contraire, les radicaux CO₃^{•-} minimisent la compétition et par conséquent améliorent l'efficacité du procédé.*
- *Enfin, l'élimination du COT par photolyse UV directe est plus efficace comparée à celle obtenue par le procédé US.*

Des études comparatives portant sur l'efficacité des procédés US et UV sur la dégradation des composés organiques ont été rapportées antérieurement (Shirgaonkar et Pandit, 1998 ; Gogate et al., 2002 ; Naffrechoux et al., 2000 ; Rahmani et al., 2012). Naffrechoux et al., (2003) ont ainsi montré que le procédé UV est plus efficace pour l'élimination de l'acide humique que les US de haute fréquence car ce composé absorbe fortement le rayonnement UV induisant une dégradation rapide. Les photoproduits de sa dégradation par contre absorbent moins, ce qui défavorise la minéralisation du composé après 90 min d'irradiation et par conséquent l'efficacité du procédé global de photolyse.

Aussi, pour parfaire ce travail en une étude plus complète, nous avons estimé qu'il serait intéressant de mesurer l'efficacité d'autres procédés d'oxydation avancée sur la destruction de xénobiotiques préalablement choisis.

III.7. ETUDE COMPARATIVE DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

Afin de comparer l'efficacité des procédés d'oxydation avancée notamment UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton) et UV/Fe²⁺/H₂O₂ (photo-Fenton), nous avons soumis aux différents procédés des solutions du NBB (8,1 μM) et du NP (8,1 μM). Une étude de la cinétique de disparition et de la minéralisation de ces composés a été réalisée. Le pH optimal du procédé Fenton étant estimé à 3 (Gallard *et al.*, 1998 ; Bigda, 1995), toutes les expériences sont réalisées à cette valeur (Bautista *et al.*, 2007). Le H₂O₂ est ajoutée régulièrement à la solution avec une vitesse constante (Torres *et al.*, 2008). Cette façon d'apporter à la solution le H₂O₂ permet d'éviter son accumulation. En effet, une trop forte concentration de peroxyde d'hydrogène pourrait être néfaste dans la mesure où il serait en compétition avec le composé cible, ce qui pourrait retarder la vitesse d'oxydation du composé cible par les radicaux HO[•] (Baxendale *et Wilson*, 1957).

III.7.1. Cinétique de dégradation du Naphtol Blue Black par les différents POA

Les résultats de ces expériences illustrées par la figure 96 font ressortir des forts taux d'élimination du NBB après seulement 10 min de traitement. Après 20 min, il ne reste dans la solution que des traces de NBB, dont l'élimination totale est observée après 60 min.

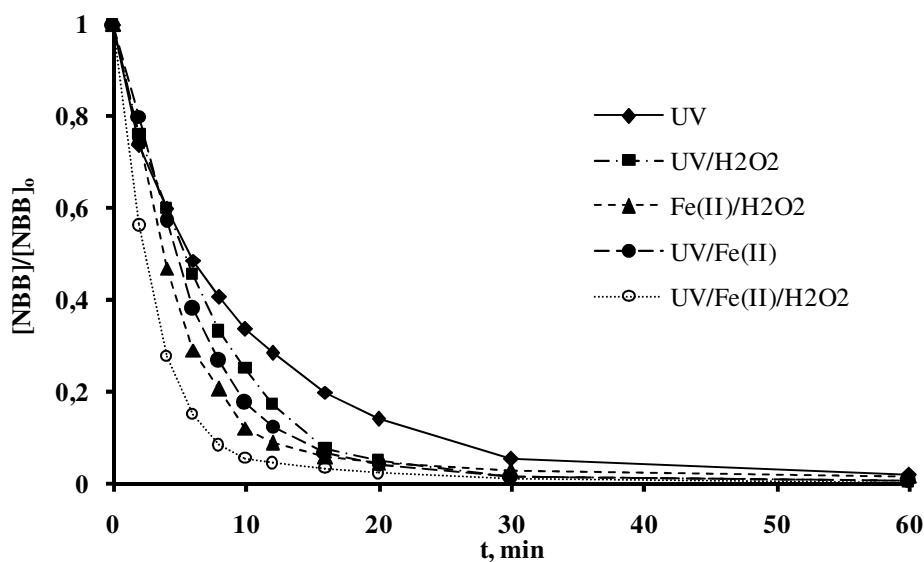


Figure 96 : Cinétique de décoloration du NBB par UV ; UV/H₂O₂ ; Fe²⁺/H₂O₂ ; UV/Fe²⁺ ; UV/Fe²⁺/H₂O₂ (NBB : 8,1 μM ; pH : 3 ; λ_{UV} : 254 nm ; Fe²⁺ : 100 μM ; V_{H₂O₂} : 2,81 μM.min⁻¹, V : 400 mL et T : 20 ± 1°C).

Le tableau XVII reprend les taux d'élimination du NBB à 10 minutes de traitement pour les 5 procédés d'oxydation avancée mis en œuvre. Ces taux sont élevés et leur ordre observé dans notre étude est en accord avec la littérature (*Lucas et Peres, 2006 ; Catalkaya et al., 2003*).

Tableau XVII : Pourcentage d'élimination du NBB après 10 minutes de traitement pour différents procédés d'oxydation avancée.

| UV | UV/H ₂ O ₂ | UV/Fe ²⁺ | Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ | UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ |
|------|----------------------------------|---------------------|---|--|
| 66,5 | 75,0 | 82,5 | 88,0 | 94,5 |

Il est à noter que ces différents procédés génèrent des radicaux HO[•] qui sont les principaux responsables de la destruction du NBB. Cependant, la photolyse UV directe constituant la plus faible source de production des radicaux HO[•] comparée aux autres systèmes, peut à elle seule éliminer le NBB, mais requiert un temps d'irradiation beaucoup plus long que les autres. En effet l'oxydant H₂O₂ est activé soit par irradiation UV (UV/H₂O₂) (*Shu et al., 2004 ; Shu et al., 2006*), soit par le Fe²⁺ (Fe²⁺/H₂O₂) (*Sun et al., 2007*), soit par les deux à la fois (UV/Fe²⁺/H₂O₂) (*Perez et al., 2002*), les équations de réactions relatives étant présentées au chapitre I. Par ailleurs, nous pouvons dire que la décomposition de H₂O₂ par les ions Fe²⁺ est plus importante que celle produite par les rayonnements ultraviolet, ce qui explique le taux d'élimination plus élevé du NBB par Fe²⁺/H₂O₂ par rapport au système UV/H₂O₂.

En absence de peroxyde d'hydrogène, le système UV/Fe²⁺ permet également de détruire efficacement le NBB. En effet, outre le fait que les liaisons azo du NBB soient directement détruites par les UV, les liaisons H-O de la molécule d'eau subissent également une scission donnant lieu aux radicaux HO[•], qui se recombinaient en H₂O₂. Ensuite l'oxydant H₂O₂ recombinaient est réactivé par les ions Fe²⁺ par la réaction de Fenton. Toutefois, ce système est rendu plus efficace lorsque le H₂O₂ lui est directement ajouté (photo-Fenton). Dans ce contexte il se forme une très grande quantité des radicaux HO[•] susceptibles d'améliorer le taux d'élimination du NBB. Du point de vue cinétique, les profils de la figure 96 décroissent exponentiellement en fonction de temps, il en résulte que tous ces procédés suivent une cinétique de pseudo-premier ordre.

III.7.2. Cinétique de dégradation du Nonylphénol par les POA

La figure 97 illustre l'évolution de la concentration du NP, soumis indépendamment à quatre différents procédés d'oxydation avancée.

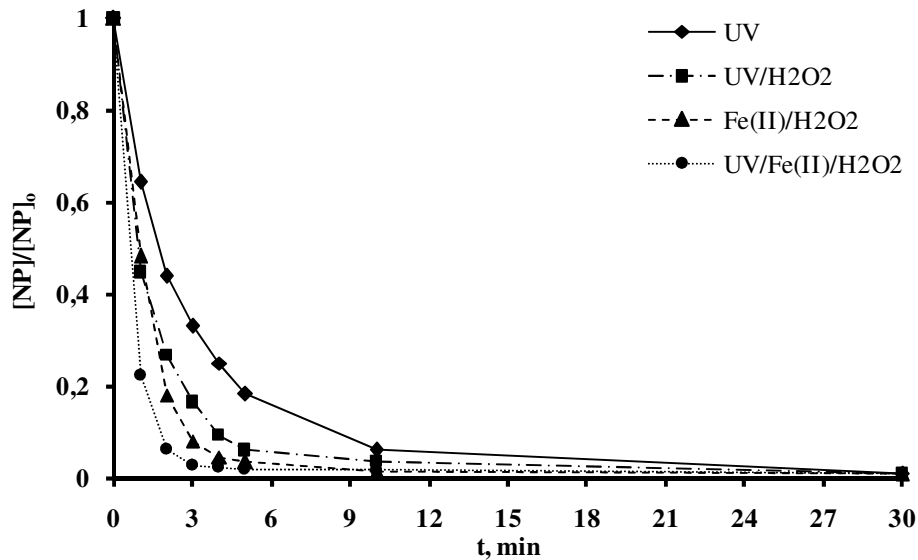


Figure 97 : Cinétique de décoloration du NP par 4 différents AOP

UV ; UV/H₂O₂ ; Fe²⁺/H₂O₂ ; UV/ Fe²⁺/H₂O₂

(NP: 8,1 μM ; pH 3 ; λ_{UV} 254 nm ; Fe²⁺:100 μM ; V_{H₂O₂} :2,8 μM.min⁻¹, V: 400 mL, T: 20±1°C)

Au vu des profils de dégradation du NP, les cinétiques sont de pseudo premier-ordre.

Après 3 min de traitement, le taux de disparition du NP atteint au minimum 66,9% pour les différents procédés et au moins 81,8% après 5 min de traitement (tableau XVIII). Le NP finit par disparaître complètement après 30 min. Par ailleurs, le taux de dégradation du NP comme en témoigne la figure 97 respecte l'ordre suivant UV < UV/H₂O₂ < UV/Fe²⁺ < Fe²⁺/H₂O₂ < UV/Fe²⁺/H₂O₂ également mentionnée dans la littérature par Xu *et al.*, (2009).

Tableau XVIII : Taux de dégradation du NP par les POA.

| POA | H ₂ O ₂ , μM/min | Fe, μM | UV | NP (% élimination) | |
|--|--|--------|--------|--------------------|-------|
| | | | | 3 min | 5 min |
| UV | - | - | 254 nm | 66,9 | 81,8 |
| UV/H ₂ O ₂ | 2,81 | - | 254 nm | 83,6 | 94,0 |
| Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ | 2,81 | 100 | - | 91,9 | 96,6 |
| UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ | 2,81 | 100 | 254 nm | 97,3 | 98,0 |

Cependant, il semble que le mécanisme de dégradation du NP soit identique pour tous ces procédés, car un pic à 6 min de temps de rétention apparaît sur tous les chromatogrammes, soit 2 min avant l'apparition du pic caractéristique du NP. Etant donné que ces différents procédés opèrent par les radicaux HO[•], il est admissible qu'ils aient un intermédiaire commun de dégradation, confortant l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de dégradation du NP est conforme aux différents procédés. En plus, la molécule interagit avec les radiations UV qui améliorent par conséquent leur taux d'élimination.

Conclusion partielle

Traditionnellement, une étude comparative des différents procédés implique les cinétiques de dégradation du polluant, le taux d'élimination, le coût et la demande en énergie électrique. Ici, nous nous sommes limités aux deux premiers paramètres. Il apparaît que la photolyse UV directe seule est capable d'éliminer efficacement les deux polluants modèles de cette étude. Toutefois, l'ordre d'efficacité de ces procédés quelque soit le polluant est le suivant : $UV < UV/H_2O_2 < UV/Fe^{2+} < Fe^{2+}/H_2O_2 < UV/Fe^{2+}/H_2O_2$. L'avantage des procédés photochimiques est le fait qu'ils opèrent à température ambiante, à pression normale et sont d'une mise œuvre simple (Gogate et Pandit, 2004). Cependant, ces procédés sont consommatrices d'énergie. Les procédés Fenton et photo-Fenton utilisent des réactifs de Fenton (ions Fe et H₂O₂), l'acide et la base. Bien qu'inoffensifs vis-à-vis de l'environnement, ces réactifs constituent un coût supplémentaires.

CONCLUSION 2^{nde} PARTIE

Dans ce chapitre, nous avons étudié premièrement la cinétique de dégradation du NBB et du NP chacun seul et chacun dans le mélange de deux par photolyse UV directe comme cela a été fait au chapitre précédent. L'effet des paramètres tels que le pH du milieu, la concentration du polluant et les ions bicarbonates sur chaque polluant a été suivi. Il ressort de la première partie de ce chapitre que le modèle cinétique suivit par la photodégradation de ces xénobiotiques est pseudo-ordre 1^{er}. Dans ce contexte, les conditions acides (pH=3) sont plus favorables à l'élimination de ces derniers en milieu aqueux. Par contre, les ions HCO_3^- quant à eux, exercent un effet inhibiteur sur la photodégradation du NBB (2,0 et 8,1 μM) et du NP (8,1 μM).

Deuxièmement, l'étude comparative de l'efficacité des procédés sonochimique et photochimique investis tout au long de ce travail, montre dans certaine mesure des similitudes et puis des différences. Par exemple pour le cas de similitude, on a la production in situ des radicaux HO^\bullet et leur mode d'action ; ensuite les deux procédés sont favorisés par le pH acide. Par contre, la différence est observée sur l'effet de concentration du polluant où la photolyse UV directe est plus efficace à faible concentration alors que la sonolyse US est plus adaptée aux solutions de concentration relativement élevée. L'effet des ions bicarbonates est positif en US tandis qu'il est néfaste en UV. La compétition à l'oxydation par les radicaux HO^\bullet diminue l'efficacité du procédé UV directe. En sonochimie au contraire, les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ minimisent la compétition et par conséquent améliore l'efficacité du procédé. Enfin, nous avons déterminé la possibilité de minéralisation du NBB de concentration 8,1 μM par les deux procédés, ce qui a montré de ce point de vue que la photolyse UV directe est plus intéressante que le procédé ultrasonore dans le mesure où le premier a permis d'éliminer 65,09% de COT alors que le second 23,04%.

Enfin, la comparaison de l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA) sur l'élimination du NBB et du NP de même concentration révèle que la photolyse UV directe seule est capable d'éliminer efficacement les deux polluants. Toutefois, l'ajout de l'oxydant H_2O_2 et la présence simultanée des activateurs comme la radiation UV et/ou les ions Fe^{2+} ont permis d'améliorer le rendement. L'ordre d'efficacité est : $\text{UV} < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.



CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Face aux contraintes législatives dédiées à la protection de l'environnement et des populations, les procédés de traitements des eaux se sont progressivement adaptés. Dans ce cadre, ce travail de recherches est dédié à la sonodégradation et à la photodégradation de micropolluants organiques, contenus dans des eaux résiduaires industrielles. Ces micropolluants organiques peuvent être seuls ou en mélange, ce dernier cas impliquant une compétition, avec un autre composé organique ou avec un composé inorganique.

Une étude de la littérature relative à la pollution de l'eau et aux techniques de traitement a été effectuée. Il en résulte que la stabilité des colorants et la toxicité de leurs produits de biodégradation les rend indésirables dans l'environnement. En plus, il a été prouvé que les tensioactifs notamment les alkylphénols sont caractérisés par une forte activité oestrogénique. En outre, leur présence simultanée dans les eaux usées rend la matrice très complexe et par conséquent leur élimination plus délicate. Parmi les différentes techniques de traitement, la sonolyse et la photolyse directe, présentées en détail, sont deux techniques qui semblent adaptées à cette situation, pour leur capacité à produire in situ les radicaux hydroxyles HO^\bullet .

Dans le chapitre relatif à la sonochimie, l'étude de la caractérisation du réacteur ultrasonore employé (278 kHz et 400mL) montre qu'il est capable de produire à la fois le H_2O_2 in situ (via les radicaux HO^\bullet et HOO^\bullet) et d'oxyder le KI avec des rendements respectifs de $4,83 \text{ mol.J}^{-1}$ et 9 mol.J^{-1} . Cette partie aura finalement permis de disposer d'un ensemble de données utiles afin d'envisager à présent la dégradation des polluants organiques cibles en milieu aqueux.

La cinétique de dégradation du Naphtol Blue Black et du Nonylphénol par voie sonochimique a été suivie, via l'effet de certains paramètres tels que la concentration du substrat, la puissance ultrasonore, le pH et les ions minéraux comme les ions bicarbonates ou phosphates.


Dans ce contexte, la sonodégradation totale du NBB ($8,1 \mu\text{M}$) et du NP ($8,1 \mu\text{M}$) a été observée respectivement après 3h et 2h. Pour le NBB, nous avons appliqué le modèle linéaire de Langmuir à sa cinétique de sonodégradation, ce qui nous a permis de déduire une cinétique de *premier ordre*. Toutefois la présence des ions bicarbonates modifie la cinétique préétablie,

ce qui nous a amené à adopter un modèle plus adapté, celui de Serpone basé sur un système de catalyse hétérogène où la dégradation du NBB a lieu à une couche secondaire très proche de l'interface par les radicaux HO^\bullet et dans la solution par les radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$. Pour l'élimination du NP, nous avons retenu la cinétique de *pseudo-premier ordre*.

Les intermédiaires de leur sonodégradation n'ont pas été identifiés. Néanmoins la mesure du Carbone Organique Total du NBB (97,32 μM) a été effectuée et son élimination nécessite un temps de traitement assez long. Nous avons par la suite étudié l'effet des paramètres tels que la concentration du substrat, le pH, la puissance et les ions inorganiques. Il en ressort qu'ils affectent pour la plupart positivement la cinétique de dégradation par ultrasons des composés cibles. Dans le mélange, la présence du NBB n'a pas une influence significative sur la disparition sur NP tandis que la décoloration du NBB est affectée significativement par la présence du NP. Leurs caractéristiques physicochimiques jouent un rôle très important dans ce comportement, notamment le NBB qui est hydrophile se trouve au cœur de la solution et le NP qui est hydrophobe adsorbe sur la couche interfaciale bulle/solution. Cependant, la présence des ions bicarbonates dans le mélange permettent par l'intermédiaire des radicaux carbonates de contrebalancer l'effet inhibiteur du NP.

Dans un second temps, l'étude de la cinétique de dégradation du NBB, du NP et de deux en compétition a été réalisée par photolyse directe. Une étude comparative de la cinétique de dégradation du NBB et du NP par les procédés photochimiques d'oxydation avancée nous permis de mettre en évidence l'efficacité de ces derniers ($\text{UV} < \text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Cependant le procédé photofenton s'est démarqué de ses pairs par son fort potentiel à produire in situ les radicaux HO^\bullet en activant le H_2O_2 à la fois par UV et par Fe^{2+} ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Enfin nous avons montré que les radicaux HO^\bullet produits in situ par sonolyse et se conservant sous forme de H_2O_2 sont faiblement utilisés : c'est la compétition. Pour des nouvelles perspectives de recherches, il serait donc très intéressant d'envisager l'activation de ces peroxyde d'hydrogène inutilisés soit par les UV (US/UV ; sonophotochimie) soit par ions Fe II (US/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; sonofenton), soit par les deux (US/UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; sonophotofenton) pour produire plus des radicaux HO^\bullet et par conséquent améliorer le rendement système.



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adeoya-Osiguwa S. A., Markoulaki S., Pocock V., Milligan S. R., Fraser L. R. 17-beta-estradiol and environmental estrogens significantly affect mammalian sperm function. *Human Reproduction* 18 (2003) 100-107.
- Adeuyi Y.G., Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(22) (2001) 4681-4715.
- Ahel M. et Giger W., Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26 (8) (1993) 1461-1470.
- Ahel M., Giger W., Koch M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28 (1994) 1131-1142.
- Ahel M., Giger W., and Schaffner C., Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Research*. 28 (1994) 1143-1152.
- Ahel M., Scully F. E., Hoigné J. J., Giger W. , Photochemical Degradation of Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. *Chemosphere*, 28(7) (1994) 1361-1368.
- Akshaykumar K. S. and Gogate P. R., Intensification of Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Sonochemical Reactors: Understanding Mechanism and Scale-up Aspects. *Industrial Engineering Chemical Research* 50 (2011) 9601-9608.
- Ali M. &Sreekrishnan T.R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents - a review. *Advances in Environmental Research*, 5 (2001) 175-196.
- Arukwe, A., Thibaut R., Ingebrigtsen K., Celius T., Goksøyr A., Cravedi J.-P. In vivo and in vitro metabolism and organ distribution of nonylphenol in Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Aquatic Toxicology*. 49 (2000) 289-304.
- Ashton L., Buxton G. V., Stuart C. R., Temperature dependence of the rate of reaction of HO[•] with some aromatic compounds in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 91 (1995) 1631-1633.
- Atienzar F. A., Billingham Z., Depledge M. H. 4-n-nonylphenol and 17-beta-estradiol may induce common DNA effects in developing barnacle larvae, *Environmental Pollution*. 120 (2002) 735-738.
- Ball M. T., Hay J. , Masrouji H. M., Sugden J. K., Photochemical Degradation of C.I. Acid Black 1, *Dyes and Pigments* 19 (1992) 51-57.
- Barbusinski K., Fenton reaction, controversy concerning the chemistry, *Ecological Chemistry and Engineering*. 16(3) (2009) 347-358.
- Baup S., Jaffre C., Wolbert D., Laplanche A., Adsorption of Pesticides onto Granular Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments, *Adsorption*, 6(3) (2000) 219-228.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials* 143(1-2) (2007) 128-134.

- Baxendale, J.H., Wilson, J.A., Photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Transaction Faraday Society* 53 (1957) 344-356.
- Bigda R.J., Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress* 91 (1995) 62-66.
- Bilski P., Holt R.N., Chignell C.F., Premicellar aggregates of Rose Bengal with cationic and zwitterionic surfactants *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 110 (1997) 67-74.
- Bizani E., Fytianos K., Poullos I., Tsiridis V. ,Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO₂, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 85-94.
- Bolton J. R. and Carter S. R. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. In *Aquatic and Surface Photochemistry*. eds G. R. Helz, R. G. Zeep and D. G. Crosby, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, (1994) 467-490.
- Braun A. M., Maurette M. T., Oliveros E., Sources lumineuses. *Photochimie 94, supplément de l'actualité chimique*, 7 (1994) 42-48.
- Brigden K., Santillo D., Johnston P., Nonylphenol ethoxylates (NPEs) in textile products, and their release through laundering. *Greenpeace Research Laboratories Technical Report* (2012).
- Briquard P., Les Ultrasons, Presses Universitaires de France, Paris, 1983
- Brown M.A., De Vito S.C., Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 23 (1993) 249-324.
- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyle radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*. 17 (1988) 513-886.
- Castrantas H. M. and Gibilisco R. D., UV destruction of phenolic compounds under alkaline conditions. *ACS Symposium Serie* 422 (1990) 77-99.
- Catakaya E. C., Bali U., Sengul F. Photochemical degradation and mineralisation of 4-Chlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research* 10(2) (2003) 113-120.
- Centi, G., Perathoner S., Romeo G., Fe/MFI as a new heterogenous Fenton-type catalyst in the treatment of wastewater from agro-industrial processes. *Studies in Surface Science and Catalysis*., 135 (2001) 5156-5163.
- Chang I., Kim S., Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance, *Process Biochemistry* 40 (2005) 1307-1314.
- Chen H.Y., Zahraa O. and Bouchy M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions: *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*. 108 (1997) 37-44.
- Chen L., Zhou H. Y., Liu L., Deng Q. Y., Mechanism study on UV-induced photodegradation of nonylphenol ethoxylates by intermediate products analysis. *Chinese Chemical Letters* 18 (2007) 473-475.
- Chen, P.J., Rosenfeldt, E.J., Kullman, S.W., Hinton, D.E., Linden, K.G.; Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant

- concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. *Science of the Total Environment* 376 (2007) 18-26.
- Chiha M., Hamdaouia O., Baup S., Gondrexon N., Pétrier C., Effect of Mineral and Organic Matrices on Sonochemical Degradation of 4-Isopropylphenol at Low Concentrations. *Separation Science and Technology* 45(11) (2010) 1587-1594.
- Chiha M., Hamdoui O., Baup S., Gondrexon N., Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical 4-cumylphenol in water: *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (2011) 943-950.
- Chiha M., Merouani S., Hamdaoui O., Baup S., Gondrexon N., Pétrier C., Modeling of ultrasonic degradation of non-volatile organic compounds by Langmuir-type kinetics, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (5) (2010) 773-782.
- Chitra K. C., Latchoumycandane C., Marthur P. P., Effect of nonylphenol on the antioxidant system in epididymal sperm of rats. *Archives of toxicology* 76 (2002) 545-551.
- Chong M. N. Jin B., Chow C.W.K., Saint C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- Christiansen, T., B. Korsgaard, and A. Jespersen., Induction of vitellogenin synthesis by nonylphenol and 17 beta-estradiol and effects on the testicular structure in the eelpout *Zoarcesviviparus*. *Marine Environmental Research* 46 (1998) 141-144.
- Ciabatti, I., Tognotti, F., Lombardi, L., Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate. *Desalination*, 250 (2010), 222-228.
- Cisneros R. L., Espinoza A. G., Litter M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere* 48 (2002) 393-399.
- Colarusso P., Serpone N., Sonochemistry II: Effects of ultrasound on homogeneous chemical reactions and in environmental detoxification. *Research on Chemical Intermediates*, 22 (1996) 61-89.
- Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- Comité Européen pour la sécurité des Consommateurs (CESS), session plénière du 23/03/2010.
- Crepy M.N., Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004.
- Curie J., Curie P., Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémédres à faces inclinées, *Compte Rendu Académie des sciences Paris* (1880) 91, 294.
- Da Silva C.G. and Faria J.L., Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155(1) (2003) 133-143.
- Darnall C.R., The Purification of Water by Anhydrous Chlorine, *Am. J. of Public Health* 1 (1911) 783-797.
- Dhankhar R. and Hooda A.; Fungal biosorption an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions: A review. *Environmental Technology* 32A(5-6) (2011) 467-491.
- Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la

- mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment).
- Doré M., Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et Documentation Ed. Lavoisier, Paris (1989)
- Dos Santos A.B., Cervantes F.J., Yaya-Beas R.E., Van Lier J.B.; Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme and Microbial Technology* 33 (2003) 942-951.
- Doubla A., Étude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma : application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone activé par un plasma froid type décharge couronne à la pression atmosphérique. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France, (1989).
- El Hachemi M. E., Association de l'ozone, des ultraviolets et des ultrasons pour le traitement d'effluents à forte charge organique. Thèse de Doctorat, Université de Savoie (2005).
- El'Piner I. E., Ultrasound: Physical, Chemical and Biological Effects; Consultants Bureau: New York, 1963.
- Entezari M. H. and Kruus P., Effect of frequency on sonochemical reactions. I: Oxidation of iodide. *Ultrasonics Sonochemistry* 1(2) (1994) 75-79.
- European Commission (EC). Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances and Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market, Part II, 2nd ed.; European Chemicals Bureau: Ispra, 2003.
- Fenton H. J. H. and Jones H. O., The oxidation of organic acids in presence of ferrous iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1(77) (1900) 69-76.
- Fenton H. J. H., Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Journal of the Chemical Society, Transactions*., 65 (1894) 899-910.
- Ferrara, F., Fabietti, F., Delise, M., Bocca, A.P., Funari, E., Alkylphenolic compounds in edible molluscs of the Adriatic sea (Italy). *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 3109-3112.
- Fischer C.H., Hart E.J., Henglein A., H/D isotope exchange in the HD-H₂O system under the influence of ultrasound. *Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 3059-3060.
- Flannigan D. J. and Suslick K. S. Plasma formation and temperature measurement during single-bubble cavitation. *Nature* 434 (2005) 52 - 55.
- Flint E. B., Suslick K. S., The temperature of cavitation, *Science*, 253 (1991) 1397-1399.
- Floger S. and Barnes D., Shift in the optimal power input in Ultrasonic reaction. *I&EC fundamentals*, 7 (1968) (2), 222-226.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science* 159 (2010) 130-143.
- Gaddan K. and Cheung H. M. Effects of pressure , temperature and pH on the sonochemical destruction of 1, 1, 1 - trichloroethane in dilute solutions'. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8(2) (2001) 103-109.

- Gallard H., De Laat J. and Legube B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry* (1998) 263-268.
- Gamby J., Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F., Chesneau M.; Studies and characteristics of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors; *Journal of Power Sources* 101 (2001) 109-116.
- Garrett M., Dong M. M., Kleinman J. L., Mezyk, S. P., Rosario-Ortiz, F. L., Temperature dependence of the reaction between the hydroxyl radical and organic matter. *Environmental Science & Technology* 45(16) (2011) 6932-6937.
- Goel M., Hongqiang H., Mujumdar A.S., Ray M.B., Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds — a comparative study, *Water Research* 38(19) (2004) 4247-4261.
- Gogate P. R., Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 515-527.
- Gogate P. R., Mujumdar S., and Pandit A. B., A sonophotochemical reactor for the removal of formic acid from wastewater. *Industrial & engineering chemistry research* 41(14) (2002) 3370-3378.
- Gogate P.R. and Pandit A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment. II. Hybrid methods. *Advanced Environmental Research* 8 (2004) 553-597.
- Gogate P.R., Cavitation: an auxiliary technique in wastewater treatment schemes. *Advanced Environmental Research* 6 (2002) 335.
- Gogate P.R., Mujumdar S., Pandit A.B., Large-scale sonochemical reactors for process intensification: design and experimental validation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78(6) (2003) 685-693.
- Gogate P.R., Pandit A.B., Engineering design methods for cavitation reactors. I. Sonochemical reactors, *AIChE J.* 46 (2000) 372.
- Gogate P.R., Wilhelm A.M., Pandit, A.B. Design of Sonochemical Reactors. Proceedings of Third International conference on Applications of Ultrasound in Physical and Chemical Processing, (2001b) p.211.
- Gondrexon N. Etude d'un nouveau concept de réacteur ultrasonore continu ; Thèse de D _____, 1994.
- Goskonda S., Catallo W. J., Junk T., Sonochemical degradation of aromatic organic pollutants. *Waste Manage* 22 (2002) 351-356.
- Gray, M. A.; Teather, K. L.; Metcalfe, C. D. Reproductive success and behavior of Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to 4-tert-octylphenol, *Environmental Toxicology and Chemistry* 11(18) (2009) 2587-2594.
- Griffing V. and Sette D. Luminescence produced as a result of intense ultrasonic waves *Journal of Chemical Physics* 23 (1953) 503.
- Guittoneau S., De Laat J., Doré M., Etude de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse par irradiation UV à 253,7 nm, *Environmental Toxicology*. 11 (1990b) 477-490.
- Gutierrez M. and Henglein A. Chemical action of pulsed ultrasound: observation of unprecedented intensity effect. *Journal of Physical Chemistry*, 94(9) (1990) 3625-3628.

- Gutierrez M., Henglein A., Ibanez F., Radical scavenging in the sonolysis of aqueous solutions of I^- , Br^- , and N_3^- , *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 6044-6047.
- Guzman-Duque F., Pétrier C., Pulgarin C., Peñuela G., Torres-Palma R. Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 18(1) (2011) 440-446.
- Haag W.R. and David Yao C.C. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology* 26(5) (1992), 1005-1013.
- Haber F. and Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ion salts. Proc. R. Soc. London (A) 147 (1934) 332-351.
- Hamdaoui O. and Naffrechoux E., Sonochemical and photosonochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981-987.
- Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C., Decolorisation of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30 (2000) 449-505.
- Harreus U. A., Wallner B. C., Kastenbauer E. R., Kleinsasser N.H. Genotoxicity and cytotoxicity of 4-nonylphenol ethoxylate on lymphocytes as assessed by COMET assay. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 82 (2002) 395-401.
- Hart E. J. and Henglein A. Free radical and free atom reactions in the sonolysis of aqueous iodide and formate solutions. *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 4342-4347.
- Hartmann, J., Bartles, P., Mau, U., Witter, M., Tümping, W., Hofmann, J., Nietzschmann, E. Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts. *Chemosphere* 70(3) (2008) 453-461.
- Haugland R. P., Handbook of fluorescence process, 6e Ed., Eugene (OR), Molecular probes, (1996) 484 - 493.
- Henglein A. and Guitierrez M.J., Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound: a comparative study of polymer and iodide oxidation, *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 5169-5172.
- Henglein A. and Kormann C. Scavenging of OH Radicals Produced in the Sonolysis of Water. *International Journal of Radiation Biology*, 48(2) (1985) 251-258.
- Henglein, A. Sonochemistry: Historical developments and modern aspects. *Ultrasonics* 25(1) (1987) 6-16.
- Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- Hoffmann M. R., Hua I., Höchemer R., Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water, *Ultrasonics Sonochemistry* 3 (1996) 163-172.
- Hua I. and Hoffmann M. R. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 2237-2243.
- Hua I. and Hoffmann M. R., Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl_4 : intermediates and byproducts. *Environmental Science & Technology* 30 (3) (1996) 864-871.
- Huang, J.-C. and Shang C. Air Stripping. Advanced Physicochemical Treatment Processes. L. Wang, Y.-T. Hung and N. Shammas, Humana Press. 4 (2006) 47-79.

- Huie R. E., Clifton C. L., Neta P., Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *Radiation Physics and Chemistry* 38 (1991) 477-481.
- Hung, H.-M., Ling F. H., Hoffman M. R. Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the Presence of Ultrasound. *Environmental Science & Technology* 34(9) (2000) 1758-1763.
- Iida Y., Yasui K., Tuziuti T., Sivakumar M., Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical Journal* 80 (2005) 159- 164.
- Ince N. H., Gültekin I., Tezcanli-Güyer G., Sonochemical destruction of nonylphenol: Effects of pH and hydroxyl radical Scavengers, *Journal of Hazardous Materials*. 172 (2009) 739-743.
- Ince N.H., Stefan M.I., Bolton J.R., UV/H₂O₂ degradation and toxicity reduction of textile azo dyes: Remazol Black-B, a case study. *Journal of Advanced Oxidation Technology* 2(3) (1997) 442-448.
- Janzen E. G., Sping trapping, *Account Chemical Research* 4 (1971) 31-40.
- Jiang Y., Petrier C., and Waite T. D., Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 415-422.
- Jiang Y., Petrier C., Waite T. D., Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 9(3) (2002) 163-168.
- Jobling, S.; Sheahan, D.; Osborne, J. A.; Matthiessen, P.; Sumpter, J. P. Inhibition of testicular growth in rainbow-trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (1996) 194-202.
- Kabra, K., R. Chaudhary, et al. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(24) (2004) 7683-7696.
- Karmakar, S. R. Dye-surfactant interactions and their influences in the dyeing of textile fibres. *Colourage* 48(4) (2001) 25-36.
- Keil F.J. and Swamy, K.M. Reactors for sonochemical engineering-present status. *Reviews in Chemical Engineering* 15(2) (1999) 85-155.
- Khaled, A., El-Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* 238 (2009) 210-232.
- Kidak R. and Ince N.H., Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 1453-1457.
- Kidak R., and Ince N. H. A Novel Adsorption/Saturation Approach to Ultrasonic Degradation of Phenol. *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11(3) (2008) 583-587.
- Kim J., Chung Y., Shin D., Kim M., Lee Y., Lim Y., Lee D.; Chlorination by-products in surface water treatment process, *Desalination*, 151(1) (2003) 1-9.
- Knox E.G.; Childhood cancers, birthplaces, incinerators and landfill sites *International Journal of Epidemiology* 29 (2000) 391-397.

- Koplin DW, et al., Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams, a national reconnaissance; *Environmental Science & Technology* **36**(6) (1999-2000) 1202-1211.
- Korsgaard, B., and K.L. Pedersen. Vitellogenin in *Zoarces viviparus*: Purification, quantification by ELISA and induction by estradiol -17 beta and 4-nonylphenol. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Pharmacology, Toxicology and Endocrinology* **120** (1998) 159-166.
- Kotronarou A., Mills G. and Hoffmann M. R., Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *Journal Physical Chemistry* **95** (1991) 3630-3638.
- Kuhn H. J., Braslavsky S. E., Schmidt R., Chemical actinometry (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, **76**(12) (2004) 2105-2146.
- Kumar S. G., and Gomathi D. L. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A* **115**(46) (2011) 13211-13241.
- Legrini, O., E. Oliveros, et al. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* **93**(2) (1993) 671-698.
- Lepoint T. and Mullie F., What exactly is cavitation chemistry? *Ultrasonics Sonochemistry* **1**(1) (1994) 13-22.
- Lévêque J. M., Fujita M., Alexis Bosson A., Hajime Sohmiya H., Pétrier C., Komatsu N., Kimura T., Secondary sonochemical effect on Mo-catalyzed bromination of aromatic compounds. *Ultrasonics Sonochemistry* **18** (2011) 753-756.
- Li Y., Duan X., Li X., Zhang D. Photodegradation of nonylphenol by simulated sunlight. *Marine Pollution Bulletin* **66** (1-2) (2013) 47-52.
- Li Y., Duan, X. Li, X. Tang, X. Mechanism Study on Photodegradation of Nonylphenol in Water by Intermediate Products Analysis. *Acta Chimica Sinica* **70**(17) (2012) 1819-1826.
- Li, K. and Crittenden, J. C., Computerized pathway elucidation for hydroxyl radical-induced chain reaction mechanisms in aqueous phase Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* **43** (2009) 2831-2837.
- Liang J., Komarov S., 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** (2007) 47-55.
- Limei Yang, James F. Rathman, and Linda K. Weavers, Sonochemical Degradation of AlkylbenzeneSulfonate Surfactants in Aqueous Mixtures, *Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 18385-18391.
- Lindstrom O. and Lamm O., The chemical effects produced by ultrasonic waves. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **55**(7) (1951) 1139-1146.
- Löning J.-M., Horst C., Hoffmann U. Investigations on the energy conversion in sonochemical processes. *Ultrasonics Sonochemistry* **9**(3) (2002) 169-179.
- Lorenc, J.F., G. Lambeth, and W. Scheffer..Alkylphenols.Dans : Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, J.I. Kroschwitz and M. Howe-Grant (eds.), vol. 2 (1992) 113-143. 4th ed. John Wiley and Sons, New York.
- Lorimer J. P. and Mason T. J.. Sonochemistry. Part 1-The physical aspects. *Chemical Society Reviews* **16** (1987) 239-274.

- Lucas M. S. and Peres J. A., Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 71 (2006) 236-244.
- Luche J. L., Synthetic organic Sonochemistry, Grenoble sciences, Plenum Press, New York, 1998 pp. 12-13.
- Luo J. and Hepel M., Photoelectrochemical degradation of naphthol blue black diazo dye on WO₃ film electrode, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2913-2922.
- Madsen, S.S., A.B. Mathiesen, and B. Korsgaard. Effects of 17 β -estradiol and 4-nonylphenol on smoltification and vitellogenesis in Atlantic salmon (*Salmosalar*). *Fish Physiology and Biochemistry* 17 (1997) 303-312.
- Maguire R.J., Review of the persistence of Nonylphénol and nonylphénol ethoxylates in aquatic environments. *Water Quality Research Journal of Canada* 34 (1999).
- Mahamuni N.N., Pandit A.B., Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol, *Ultrasonics Sonochemistry* 13(2) (2006) 165-174.
- Manzano, M.A., J. A. Perales, D. Sales, and J.M. Quiroga. The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenolpolyethoxylate in river water. *Water Research* 33 (1999) 2593-2600.
- Margulis M.A. Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields, A review. *Ultrasonics*, 23 (1985) 157-169.
- Margulis M.A. Sonoluminescence and ultrasonic chemical reactions, *Soviet Physics Acoustics*, 15 (1969) 135-151.
- Margulis M.A., Advances in sonochemistry, Ed. T. J. Mason 1 (1990) 39-80.
- Margulis M.A., Fundamentals aspects of sonochemistry, *Ultrasonics*, 30 (1992) 152-155.
- Marta I. Litter, Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 2, Part M (2005) 325-366.
- . S. N., et al. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials* 101(3) (2003): 315-322.
- Maruthamuthu P. and Neta P.. Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds. *Journal of Physical Chemistry*. 82(6) (1978) 710-713.
- Maruthamutu P. and Neta P., Reactions of phosphates radicals with organic compounds, *Journal of Physical Chemistry* 81(17) (1977) 1622-1625.
- Mason T. J. and Lorimer J. P., Applied Sonochemistry: Use of power ultrasound in chemistry and processing, Wiley VCH, 2002.
- 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(2) (1994) 91-95.
- Mason T. J., Lorimer J. P., and Bates D. M., Quantifying Sonochemistry: casting some light on a 'black art' *Ultrasonics* 30(1) (1992) 40-42.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P.; Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry. (1988) Ellis Horwood.

- Mason, T.J., A survey of commercially available sources of ultrasound suitable for sonochemistry. *Sonochemistry -Uses of Ultrasound in Chemistry*. Royal Society of Chemistry, (1990), Cambridge UK.
- Mazellier, P., Leroy, E., De Laat, J., Legube, B. Degradation of carbendazim by UV/H₂O₂ investigated by kinetic modelling. *Environmental Chemistry Letters*, 1(1) (2003) 68-72.
- Méndez-Arriaga, F., Torres-Palma, R., Pétrier, C., Esplugas, S., Gimenez, J., Pulgarin, C. Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. *Water Research* 42(16) (2008) 4243-4248.
- 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 (2010) 1007-1014.
- Merouania S., Hamdaouia O., Saoudia F., Chiha M., Pétrier C., Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 593-599.
- Merzouk, B., Madani, K., Sekki, A., Using electrocoagulation - electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination*, 250 (2010) 573-577.
- Metcalf C. D., Metcalfe T. L., Kiparissis Y., Koenig B. G., Khan C., Hughes R. J., Croley T. R., March R. E., and Potter T., Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (2001) 297-308.
- Metcalf, C., L. Hoover, and S. Sang. Nonylphenol ethoxylates and their use in Canada. Fonds mondial pour la nature (1996) Canada Toronto.
- Minakata D. and Crittenden J., Linear Free Energy Relationships between Aqueous phase Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants and Free Energy of Activation *Environmental Science & Technology*, 45 (2011), 3479-3486
- Minakata, D.; Li, K.; Westerho, P.; Crittenden, J., Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO•) reaction rate constants. *Environmental Science & Technology* 43 (2009) 6220-6227.
- Minero C., Pellizzari P., Maurino V., Pelizzetti E., Vione D., Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters. *Applied Catalysis B: Environment* 77(3) (2008) 308-316.
- Moumeni O. and Hamdaoui O. Sonochemical degradation of malachite green in water. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 62 (2012) 47-53.
- Muruganandham M. and Swaminathan M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes and Pigments* 62 (2004) 269-275.
- Myers D., Surfactant science and technology. Wiley-VCH, 2005.
- Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J., Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 255-259.
- Naffrechoux E., Combet E., Fanget B., Petrier C., Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation. *Water Research* 37 (2003) 1948-1952.

- Nagarnaik P., Batt A., Boulanger B. Source characterization of nervous system active pharmaceutical ingredients in healthcare facility wastewaters. *Journal of environmental management* 92(3) (2011) 872-877.
- Namasivayam C. and Kavitha D.; Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and pigments* 54 (2004) 47-58.
- Naylor C.G., Environmental fate and safety of nonylphenoethoxylates. *Textile Chemist and Colorist*, 27(1995) 29-33.
- Neamtu M. and Frimmel F. H. Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation. *Science of the total environment* 369 (2006) 295-306.
- Neamtu M., Popa D., and Frimmel F. H. Simulated solar UV-irradiation of endocrine disrupting chemical octylphenol. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2) (2009) 1561-1567.
- Neppiras, E.A., Acoustic cavitation series: part one: Acoustic cavitation: an introduction. *Ultrasonics* 22 (1984), 25-28.
- Neppiras, E.A., Acoustic cavitation. *Physics Reports* 61 (1980), 159-251.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V., Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4, *Chemosphere* 46 (2002) 1173-1181.
- Neta P., Huie R. E., and Ross A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 17(3) (1988) 1027-1284
- Nicole J., De Laat J., Doré M., Duguet J.P., Bonnel C., Use of UV radiation in water treatment measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry. *Water Research*, 24 (1990)157-168.
- Nolting B. E. and Neppiras E. A., Cavitation produced by ultrasonics *Proceedings of the Physical Society. Section B* 63(9) (1950) 647-674.
- Okitsu K., Iwasaki K., Yobiko Y., Bandow H., Nishimura R., Maeda Y., Sonochemical degradation of azo dyes in aqueous solution: a new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration OH radicals and azo dyes, *Ultrasonics Sonochemistry* 12(4) (2005) 255-262.
- Okitsu K., Nanzai B., Kawasaki K., Takenaka N., Bandow H., Sonochemical decomposition of organic acids in aqueous solution: understanding of molecular behavior during cavitation by the analysis of a heterogeneous reaction kinetics model, *Ultrasonics Sonochemistry* 16(1) (2009) 155-162.
- Okouchi S., Nojima O. and Arai T., Cavitationinduced degradation of phenol by ultrasound. *Water Science and Technology* 26(9-11) (1992) 2053-2056.
- Olson T. M., Barbier P. F., Oxidation of kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone, *Water Research*, 28(6) (1994) 1383-1391.
- Pandit A.B. and Moholkar V.S. Harness cavitation to improve processing. *Chemical Engineering Progress* 96(7) (1996) 57-69.

- Pang Y. L., Abdullah A. Z., Bhatia S., Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination* 277 (2011) 1-14.
- Park J. -S., Her N., Yoon Y., Ultrasonic degradation of bisphenol A, 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, *Desalination and Water Treatment*, 30 (2011) 1-3.
- Pekakis, P., Xekoukoulotakis, N. P., & Mantzavinos, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by photocatalysis *Water Research*, 40 (2006) 1276-1286.
- Pelaez M., Nolan N. T. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331-349.
- Pérez M. T., Torrades F., Doménech X., Péral J., Fenton and photofenton oxidation of textiles effluents, *Water Research* 36 (2002) 2703-2710.
- Perrin R. et Scharfft J.P. Chimie Industrielle, 2^{ème} édition. Dunod, Paris (2002) 1136.
- Pétrier C. and Francony A., Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonics Sonochemistry* 4(4) (1997) 295-300.
- Pétrier C., Gondrexon N., Boldo P., Ultrasons et sonochimie. Techniques de l'ingénieur af6310 (2008).
- Pétrier C., Jeunet A. Luche J. L., Reverdy G., Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 3148-3150.
- Pétrier C., Jiang Y., Francony A., Lamy M. F., Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation: yield and by products. *TUHH reports on sanitary engineering*. Tiehm A, Neis U. Ed. 25 (1999) 23-37.
- Pétrier C., Lamy M. F., Francony A., David B., Renaudin V., Gondrexon N., Sonochemical degradation of phenol in aqueous solutions: comparaison of reaction rates at 20 kHz and 500 kHz, *Journal of Physical Chemistry*, 98 (1994) 10514-10520.
- Pétrier C., Torres-Palma R., Combet E., Sarantakos G., Baup S., Pulgarin C., Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by carbonates. *Ultrasonics Sonochemistry* 17(1) (2010) 111-115.
- Pétrier, C., Francony, A. Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic *Science and Technology* 35(4) (1997) 175-180.
- Pétrier, C.; Jiang, Y.; Lamy, M.-F. Ultrasound and environment: sonochemical destruction of chloroaromatic derivatives. *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 1316-1318.
- Petrovic M., Diaz A., Ventura F. and Barcelo D., Simultaneous Determination of Halogenated Derivatives of Alkylphenol Ethoxylates and Their Metabolites in Sludges, River Sediments, and Surface, Drinking, and Wastewaters by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 73 (2001) 5886-5895.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Critical Reviews in Environmental Science & Technology* 36 (2006) 1-84.

- Poerschmann J., Trommler U., Nyplova P., Morgenstern P., Górecki T.; Complexation-flocculation of organic contaminants by the application of oxyhumolite-based humic organic matter. *Chemosphere*. 70(7) (2008) 1228-37.
- Prasad Naidu D.V., Rajan R., Kumar R., Gandhi K.S., Arakeri V.H., Chandrasekaran S., Modelling of a batch sonochemical reactor. *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 877-888.
- Raghavacharya C. Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review of available technologies *Chemical Engineering World* 32(7), (1997) 53-54.
- Rahmani Z., Kermani M., Gholami M., Jafari A. J., Mahmoodi N. M., Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of environmental health science and engineering* 9 (2012) 1-14.
- Rajgopalan S., Water pollution problem in the textile industry and control, Trivedy RK Eds, Pollution Management in Industries. Environmental Pollution, Karad, India (1995) 21-44.
- Raso J., Manas P., Pagan R., Sala F. J., Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound, *Ultrasonics*, 5 (1999) 157-162.
- Rayleigh L. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity. *Phil. Mag.* 34(6) (1917) 94-98.
- Reader J., Sansonetti C. J., and Bridges J. M., Irradiances of spectral lines in mercury pencil lamps. *Applied optics* 35(1) (1996) 78-83.
- Rice R. G., Applications of ozone for industrial wastewater treatment - A review, *Ozone: Science & Engineering*, 18(6), (1996) 477-515.
- Robinson T., Mc Mullan G., Marchant R., Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255.
- Rochon G., Détermination du seuil de cavitation par voie acoustique, thèse de maîtrise, Université de Laval, 1969.
- Rosen M. J., and Kunjappu J. T., Surfactants and interfacial phenomena. Vol. 3. New York: Wiley-Interscience, 2004.
- Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5(2) (1990) 137-146.
- Ross A.B. and Neta P. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. Washington, DC: US Department of Commerce, N. B. S., 1979.
- Rosso J. A., Rodriguez Nieto F. J., Gonzalez M. C, Martire D. O., Reactions of phosphate radicals with substituted benzenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 116(1) (1998) 21-25.
- Rouessac, F., & Rouessac, A. Chemical analysis: Modern instrumentation methods and techniques. Wiley (2007).
- Routh T., Anaerobic Treatment of vegetable tannery waste-water by UASB process; *Indian Journal of Environmental Protection*, 20(2), (1998) 115-123.
- Sapan, C.V., Lundblad R. L., Price N. C. Colorimetric protein assay techniques, *Biotechnology and Applied Biochemistry*. 29 (1999) 99-108.

- Saquib M. and Muneer M., TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments* **56** (2003) 37-49.
- Sari Vilhunena, Miia Vilve, Mikko Vepsäläinen, Mika Sillanpää, Removal of organic matter from a variety of water matrices by UV photolysis and UV/H₂O₂ method, *Journal of Hazardous Materials* **179** (2010) 776-782.
- Schramm, L. L., and Marangoni D. G., Surfactants and their solutions: basic principles. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. Cambridge University Press, Cambridge (2000) **3** 50.
- Sedlack D. L. and Andrew A. W., Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology* **25** (1991) 777-782.
- Sehgal, C. M. and Wang, S. Y. Threshold Intensities and Kinetics of Sonoreaction of Thymine in Aqueous at Low Ultrasonic Intensities. *Journal of the American Chemical Society* **103**(22) (1981) 6606-6611.
- Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizetti E., Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3- and 4-CP in air equilibrated aqueous media, similarities with irradiated semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994), 2634-2640.
- Seymour J. D., Wallace H. C., Gupta R. B. Sonochemical reactions at 640 kHz using an efficient reactor. Oxidation of potassium iodide. *Ultrasonics Sonochemistry* **4**(4) (1997) 289-293.
- Shirgaonkar I. Z. and Pandit A.B. Degradation of aqueous solution of potassium iodide and sodium cyanide in the presence of carbon tetrachloride. *Ultrasonics Sonochemistry* **4** (1997) 245-253.
- Shirgaonkar I.Z., and Pandit A.B., Sonophotochemical destruction of aqueous solution of 2,4,6-trichlorophenol. *Ultrasonics Sonochemistry* **5** (1998) 53-61.
- Shu H. Y. and Chang M. C., Development of a rate expression for predicting decolorization of C.I. Acid Black 1 in a UV/H₂O₂ process. *Dyes and Pigments* **70** (2006) 31-37.
- Shu H. Y., Chang M. C., Fan H.J., Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. *Journal of Hazardous Material* **113** (2004) 201-208.
- Silverstein R. M., Bassler G. C., Morrill T. C., Spectrometric identification of organic compounds, fifth edition, (1991) John Wiley and sons Inc.
- Smith, R. H. and Kilford J. Kinetics of the molybdate catalyzed oxidation of iodide by hydrogen peroxide. *International Journal of Chemical Kinetics* **8**(1) (1976) 1-10.
- Sonnenschein, C., Soto, A.M. An updated review of environmental estrogen and androgen mimic and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry* **65** (1998) 143-150.
- Stock N. L., Peller J., Vinodgopal K., Kamat P.V. Combinative sonolysis and photocatalysis for textile dye degradation. *Environmental Science & Technology* **34**(9) (2000) 1747-1750.
- Sumpter, J.P., Xenoendocrine disrupters - environmental impacts. *Toxicology Letters*, **103** (1998) 337-342.
- Sun J. H., Sun S. P., Sun J. Y., Sun R. X., Qiao L. P., Guo H. Q., Fan M. H., Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* **14** (2007) 761-766.

- Suppan P., principes of photochemistry, Monographs for Teachers., *Chemical Society.*, 22 (1972).
- Suslick K. S., Gawienowski J. J., Schubert P. F., Wang H. H., Alkane Sonochemistry *Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983) 2299-2301.
- Suslick K. S., Schubert P. F., Goodale J. W., Chemical Dosimetry of Ultrasonic Cavitation, *IEEE Ultrason. Symp. Proc.* 2 (1981), 612-616.
- Suslick K.S., Sonochemistry, *Science* 247 (1990) 1439-1445.
- Suslick, K. S.; Hammerton, D. A.; Cline, R. E., Jr. The sonochemical hot spot. *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 5641-5642.
- Swamy. J The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, These de Doctorat ; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- Swisher, R.D. (ed.). Surfactant biodegradation. 2nd ed., revised and expanded. Surfactant Science Series, 18 Marcel Dekker, Inc, New York (1987).
- Torres R. A., Pétrier C., Combet E., Carrier M., Pulgarin C., Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products. *Ultrasonics Sonochemistry* 15(4) (2008) 605-611.
- Torres R.A., Nieto J.I., Combet E., Petrier C., Pulgarin C., Influence of TiO₂ concentration on the synergetic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 80 (1-2) (2008a), 168-175.
- Tsai K. C., Shelby S E., Ziegler, M., Slesinger A. E., Air and steam stripping of high-strength ammonia wastes, Proceedings 36th Industrial Waste Conference. Purdue University, (1981) 924-933.
- Tsuda, T., Takino, A., Muraki, K., Harada, H., Kojima, M. Evaluation of 4-nonylphenols and 4-tert-octylphenol contamination of fish in rivers by laboratory accumulation and excretion experiments. *Water Research* 35 (2001) 1786-1792.
- Vajnhandl S., Majcen Le Marechal A., Ultrasound in textile dyeing and the decolouration / mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments* 65(2) (2005) 89-101.
- Verma, A. K., Dash R. R., Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management* 93(1) (2012) 154-168.
- Vilhunen S. and Sillanpa M., Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9 (2010) 323-330.
- Vinodgopal K., Ashokkumar M., Grieser F., Sonochemical degradation of a polydisperse nonylphenols ethoxylate in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 3338-3342.
- Virtanen A.I. and Ellfolk N., Oxidative nitrogen fixation in ultrasonic field, *Acta Chemica Scandinavica* 4 (1950) 93-102.
- Warr G. G.; Scales P.; Grieser F.; Aston J. R.; Furlong D. R.; Healy T. W. Surfactants in Solution; Mittal K. L., Lindman B., Eds.; Plenum Publishing Corp: New York, 2 (1984) 1329-1338.

- Weavers L. K., Pee G. Y., Frim J. A., Yang L., Rathman J. F. Ultrasonic destruction of surfactants: application to industrial wastewaters. *Water Environment Research*, 77(3) (2005) 259-265.
- Weissler A. Formation of hydrogen peroxide by ultrasonic waves: free radicals, *Journal of the American Chemical Society*, 81 (1959) 1077-1085.
- Westerhoff, P., Mezyk S., Cooper W. J., Minakata D. Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates. *Environmental Science and Technology* 41(13) (2007) 4640-4646.
- White, R., Jobling, S., Hoare, S.S., Sumpter, J.P., Parker, M.G., Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology* 135 (1994) 175-182.
- Willard, H. H., Merritt Jr, L. L., Dean, J. A., & Settle Jr, F. A., Instrumental methods of analysis (1988).
- Wols B.A. and Hofman-Caris C.H.M., Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Research* 46 (2012) 2815-2827.
- Xu P., Janex M. L., Savoye P., Cockx A., Lazarov V.; Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design, *Water Research* 36 (2002) 1043-1055.
- Xu X. R., Li X. Y., Li X. Z., Li H. B., Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes. *Separation and Purification Technology* 68 (2009) 261-266.
- Yang J., Interaction of surfactants and aminoindophenol dye, *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 237-243.
- Yang L., Sostaric J.Z., Rathman J.F., Kuppusamy P., Weavers L.K., Effects of pulsed ultrasound on the adsorption of n-alkyl anionic surfactants at the gas/solution interface of cavitation bubbles, *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 1361-1367.
- Yim B., Yoo Y., Maeda Y. Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III), *Chemosphere* 50 (2003) 1015-1023
- Ying G-G., Williams B., Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and APE - a review. *Environment International* 28 (2002) 215-226.
- Yokota, H.; Seki, M.; Maeda, M.; Oshima, Y.; Tadokoro, H., Life-cycle Toxicity of 4-Nonylphénol to medaka (*Oryzias Latipes*) *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (2001) 2552-2560.
- Yuan F., Hu, C., Hu X., Qu J., Yang M.; Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water Research* 43(6) (2009) 1766-1774.
- Zhang, G.; Hua, I. Ultrasonic degradation of trichloroacetonitrile, chloropicrin, and bromobenzene: design factors and matrix effects. *Advances in Environmental Research* 4 (2000) 219-224.
- Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- Zimina G. M., Zaitsev N. K., Krasnyi D. V., Karasev A. L., Vannikov A. V., Photochemical degradation of aqueous solutions of organic dyes under exposure to vacuum ultraviolet radiation. *High energy Chemistry*, 40 (2000) 376-379



LISTE DES TRAVAUX

LISTE DES TRAVAUX

Articles

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Sonochemical removal of Naphthol Blue Black azo dye: Influence of parameters and effect of mineral ions

International Journal of Environment Science and Technology, accepté Novembre 2013, xx(xx), xxx-xxx.

doi : 10.1007/s13762-013-0432-8

S. Dalhatou, S. Laminsi, C. Pétrier, S. Baup

Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black en compétition : présence de nonylphénol et d'ions bicarbonate.

Récents Progrès en Génie des Procédés, n° 104-2013 (ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-78-7, Ed. SFGP, Paris, France), 2013, 8 pages.

Communications orales

S. Dalhatou, S. Laminsi, C. Pétrier, S. Baup

Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black en compétition : présence de nonylphénol et d'ions bicarbonate

Communication orale au 14^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), Lyon, 3-5 octobre 2013

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black en présence de nonylphénol et des ions bicarbonates

2^{ndes} Journées Sonochimie : Ultrasons et Procédés (J-SUP), p29, Chambéry, 11-12 Juin 2013.

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Elimination par ultrasons du Naphtol Blue Black: effet de quelques paramètres et des ions bicarbonates

Journée Scientifique du Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (CODEGEPRA), p22, St Etienne, 18 Octobre 2012.

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black en présence de nonylphénol et des ions bicarbonates

Recueil numérique des communications, A032-1 A032-4

Actes issus d'une communication orale au 9^{ème} Congrès International du Groupe de Recherches Universitaire des Techniques de Traitements et d'Épuration des Eaux (GRUTTEE), 29-31 Octobre 2012, Aix-Marseille, France.

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Dégradation par sonochimie du Naphtol Blue Black

Communication orale aux Journées de Chimie Analytique, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 5-7 octobre 2011.

Communications par affiche

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Dégradation sonochimique du Naphtol Blue Black en présence de nonylphénol et des ions bicarbonates

Affiche présentée aux 2^{ndes} Journées Sonochimie : Ultrasons et Procédés (J-SUP), Chambéry, 11 Juin 2013.

S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup

Elimination par ultrasons du Naphtol Blue Black: Effet de quelques paramètres et ions bicarbonates

Affiche présentée à la Journée Scientifique du Comité de Développement du Génie des Procédés en Rhône-Alpes (CODEGEPRA), St Etienne, 18 Octobre 2012.

Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries

Dans le cadre de l'élimination de composés réfractaires contenu dans une matrice complexe, les procédés d'oxydation avancée s'avèrent être une technologie de choix. Cette étude est donc consacrée à la **sonolyse** et à la **photolyse** de deux xénobiotiques organiques, le **naphthol blue black** (un colorant hydrophile, noté NBB) et le **nonylphénol** (un détergent, hydrophobe et volatil, noté NP), seuls ou **en compétition**.

L'efficacité de la technique ultrasonore de haute fréquence (278 kHz) a été testée sur les molécules cibles et leur mélange. La décoloration du NBB est effective après 180 min de traitement et s'accompagne d'une minéralisation de 23% alors que le NP se dégrade après 120 min. L'effet des paramètres a été étudié, tels que la puissance ultrasonore, la concentration du substrat, le pH, les ions inorganiques (bicarbonates et phosphates) et la compétition. Ainsi dans le mélange, la présence du NBB n'a pas d'influence sur la disparition sur NP tandis que la décoloration du NBB est affectée par la présence du NP. Cependant, la présence des ions bicarbonates dans le mélange permet par l'intermédiaire des radicaux carbonates de contrebalancer l'effet inhibiteur du NP.

L'utilisation de la photolyse directe a fait l'objet de la deuxième partie de ce travail, ce qui a permis de faire une étude comparative des deux techniques. Il a été montré que la sonochimie, fort de sa capacité à produire abondamment les radicaux HO[•], est plus adaptée au traitement des effluents relativement plus concentrés. De plus, la sonochimie permet de mettre en valeur les ions inorganiques, constituants naturels de l'eau pour minimiser l'effet inhibiteur de la matrice. Ensuite, l'efficacité de certains Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sur l'élimination des xénobiotiques sus-mentionnés a été testée et les résultats obtenus ont donné lieu à l'ordre suivant : $UV < UV/H_2O_2 < Fe^{2+}/H_2O_2 < UV/Fe^{2+}/H_2O_2$.

Mots clés : *sonolyse, photolyse, POA, naphthol blue black, nonylphénol, bicarbonates, compétition.*

Advanced oxidation processes applied to organics micropollutants contained in industrial wastewaters: case of soap factories.

Within the framework of the destruction of refractory organics contained in a complex aqueous matrix, the advanced oxidation processes appear to be a first class technology. So this survey is dedicated to the **sonolysis** and the **photolysis** of two organics, namely the **naphthol blue black** (an acid azo-dye, hydrophilic, noted NBB) and the **nonylphenol** (a detergent, hydrophobic et volatile, noted NP), single or in **competition**.

High frequency (278 kHz) ultrasound is found to be efficient. NBB decolorization is effective within 180 min and its mineralization reaches 23% while NP is degraded for 120 min. Different parameters were studied, such as ultrasound power, substrate concentration, pH, inorganic ions (bicarbonate and phosphate), and competition. In the NBB/NP mixture, NBB has no influence on the NP degradation whereas NP has a strong effect on the NBB decolorization. Nevertheless, the presence of bicarbonate ions in the mixture reduces the negative effect of NP, thanks to the formation of carbonates radicals.

Direct photolysis is the topic of the second part of this study, so as to make a comparison of these two oxidative techniques. It was emphasizes that sonolysis is most adapted for the treatment of more concentrated pollutant, because of the intense production of HO[•] radicals. Moreover sonolysis is relevant when inorganic ions are present in the mixture, in order to minimize the competition between organics. Then the efficiency of different AOP was tested for the two target pollutants; results can be organized according the following: $UV < UV/H_2O_2 < Fe^{2+}/H_2O_2 < UV/Fe^{2+}/H_2O_2$.

Keywords: *sonolysis, photolysis, AOP, naphthol blue black, nonylphenol, bicarbonates, competition.*