

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

## Introduction

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

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

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

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

## II.1. Matériel et méthodes

### II.1.1. Réactifs

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

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

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

## Appareillage

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

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

### II.1.3. Méthodes

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

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

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

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

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

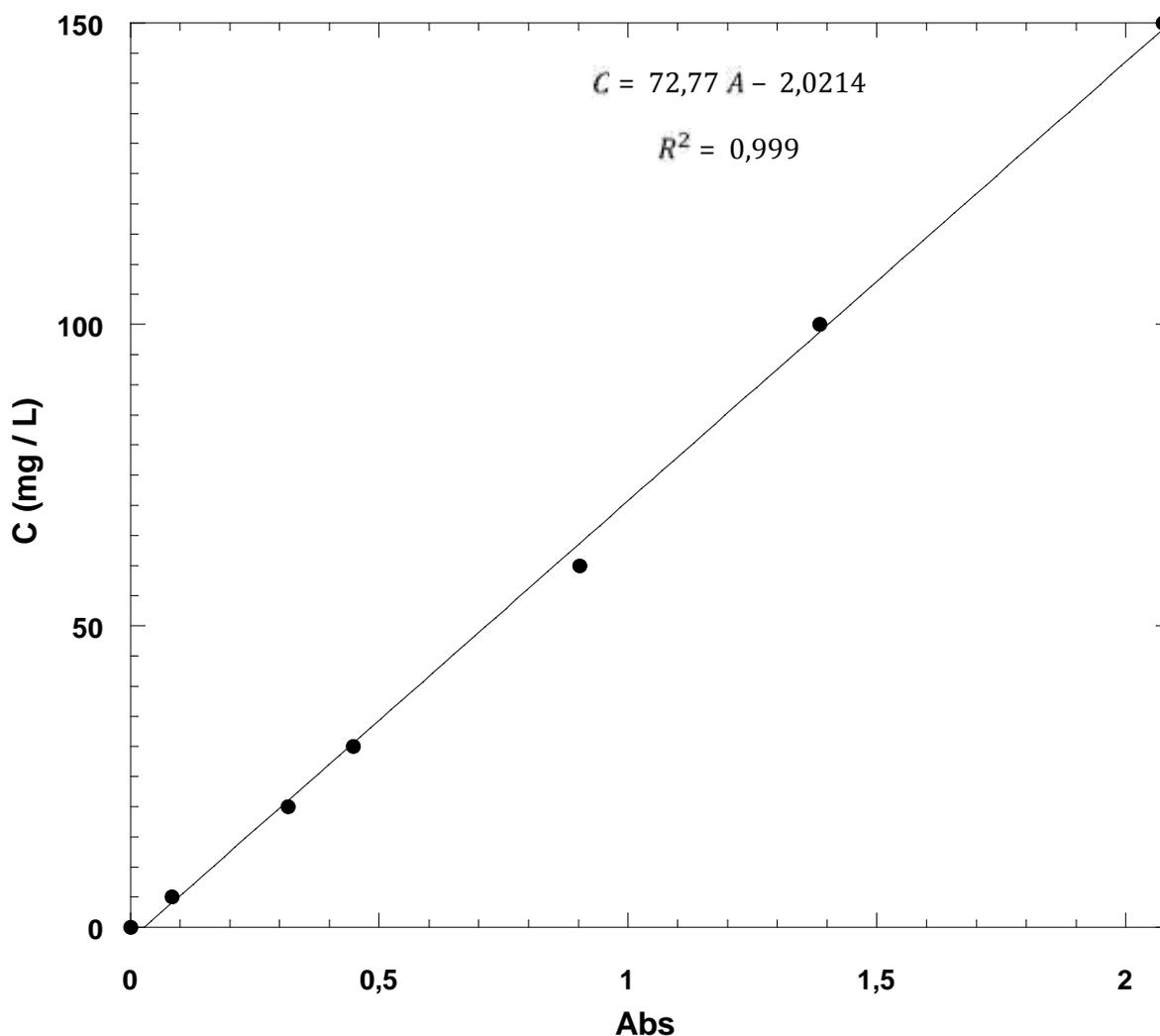


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du colorant Basic Red 29

### Effet de la concentration initiale du colorant

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

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

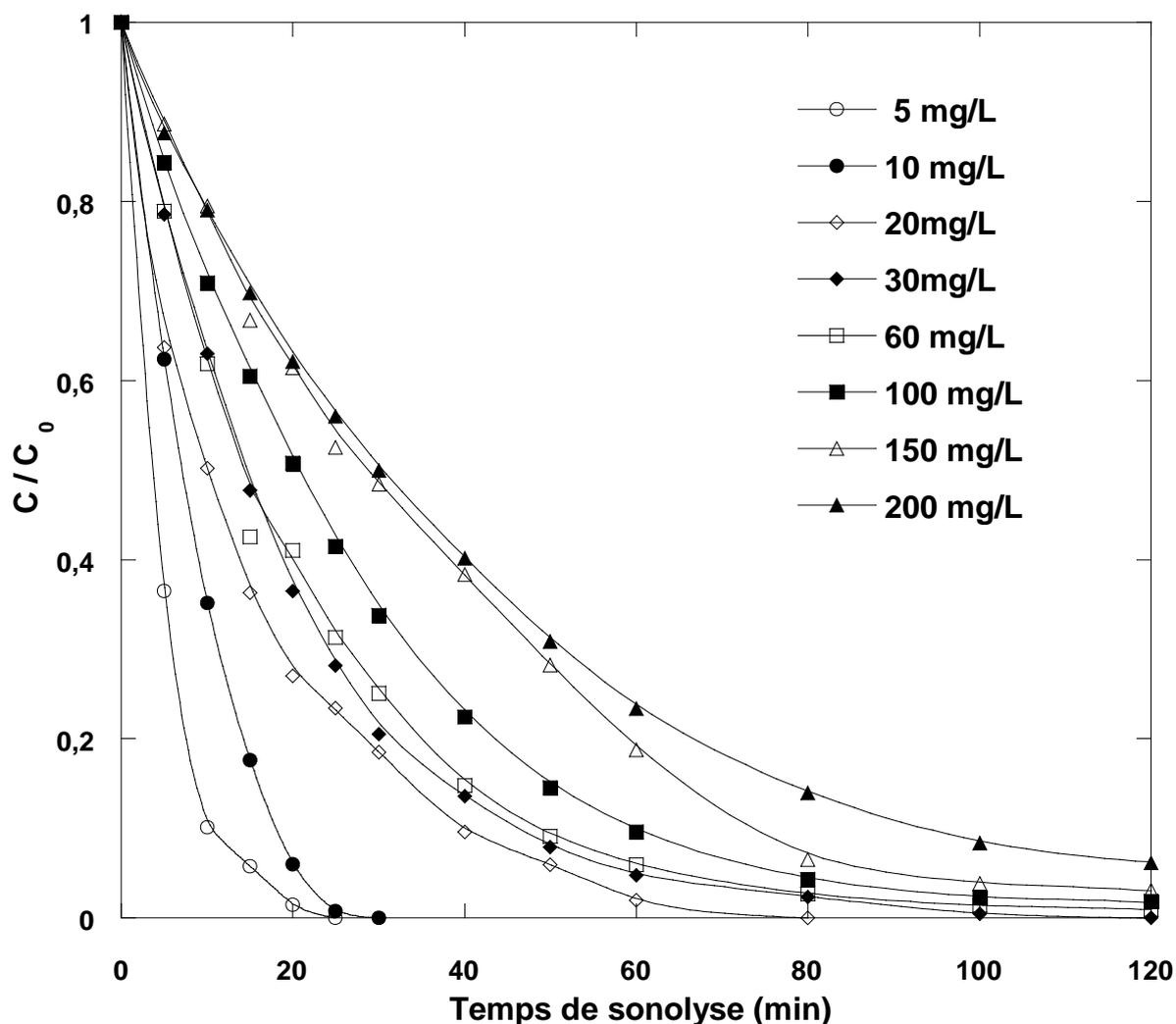
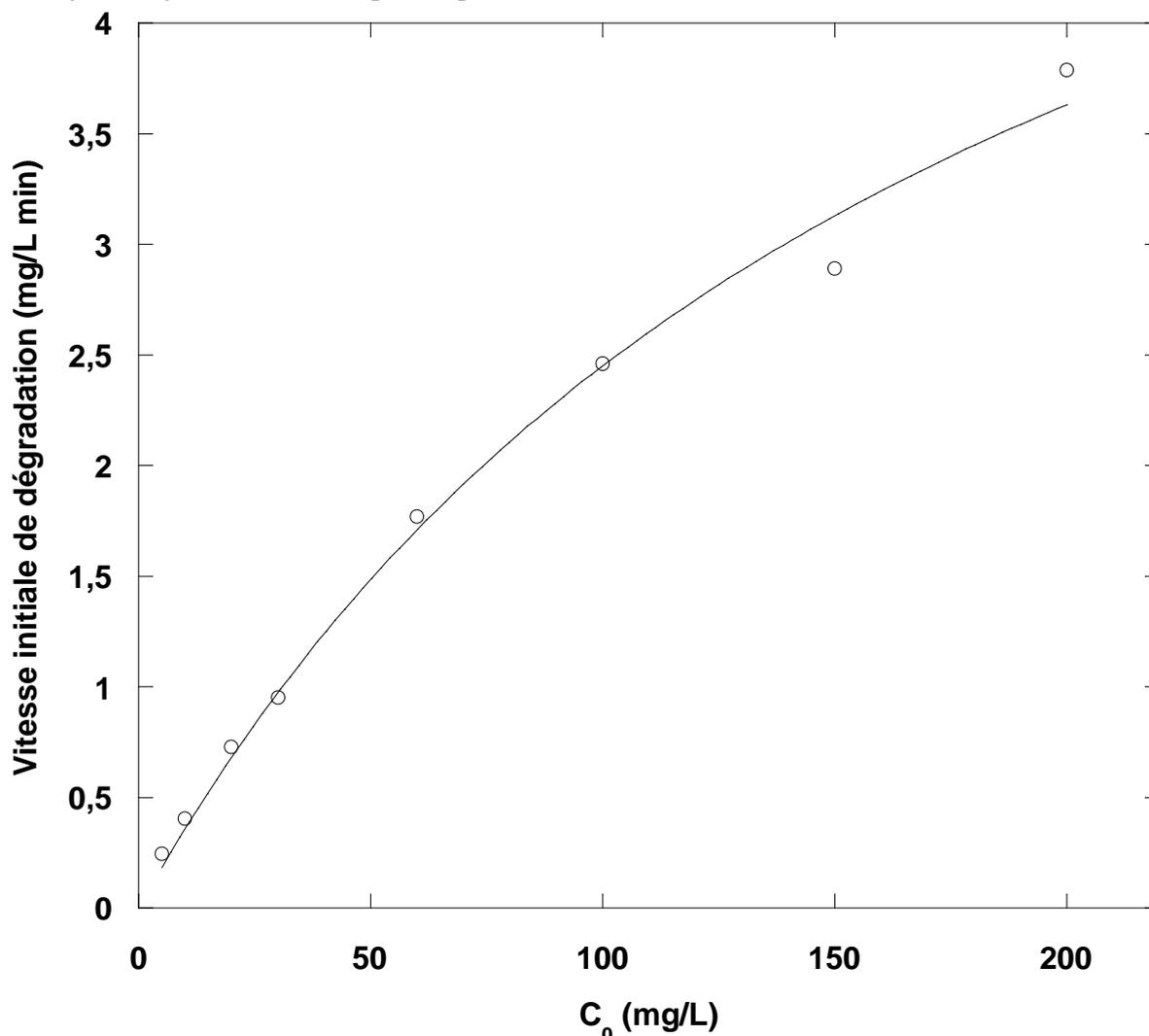


Figure II.2 : Effet de la concentration initiale du BR29 sur la cinétique de dégradation (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 5-200$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2$  °C ; pH 5,6 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$ W).

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

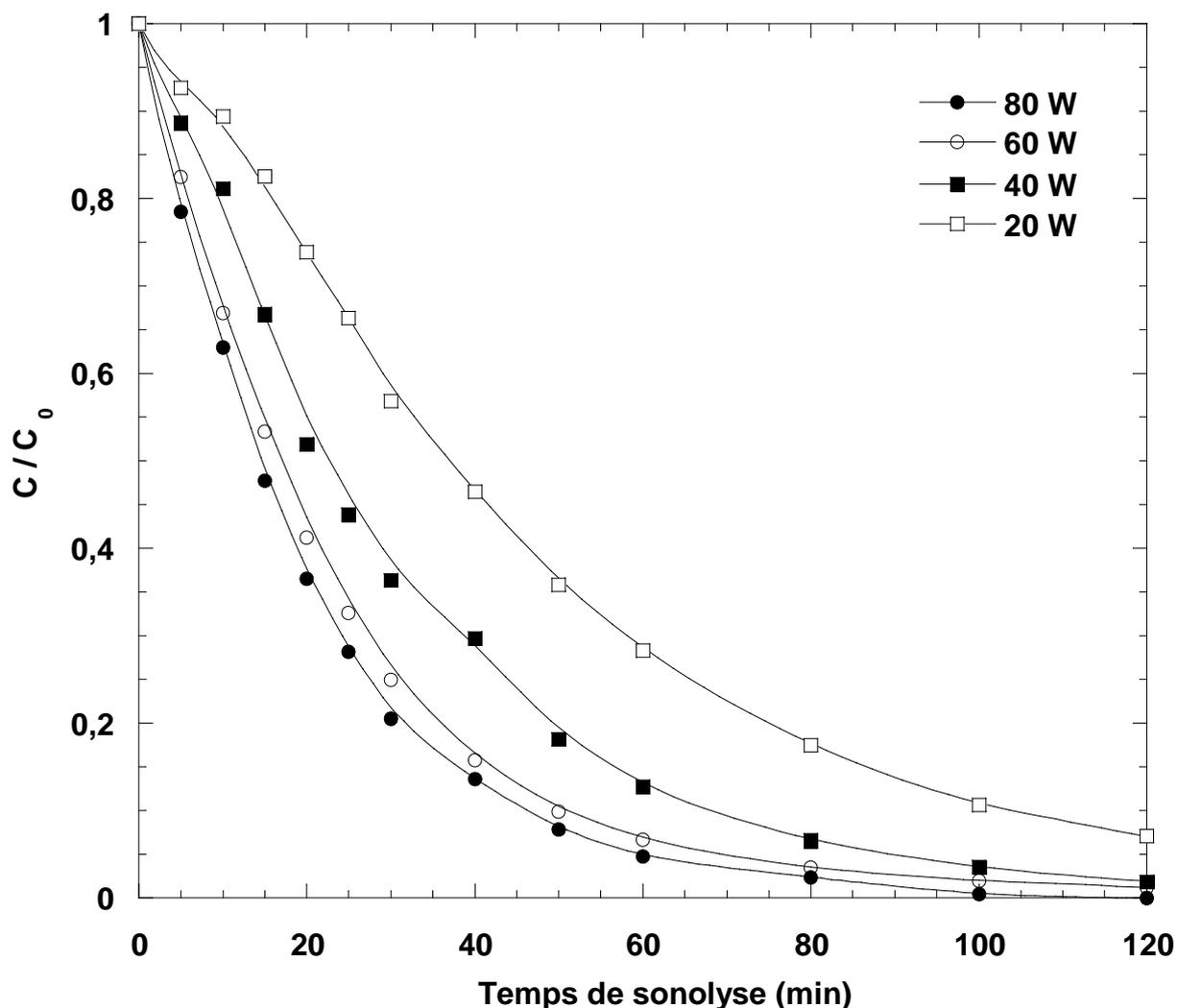


Figure II.4 : Effet de la puissance électrique sur la dégradation sonochimique du BR29 (Conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2°C ; pH 5,6 ; f = 300 kHz).

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

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

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

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

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

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

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

### II.2.3. Effet du pH

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

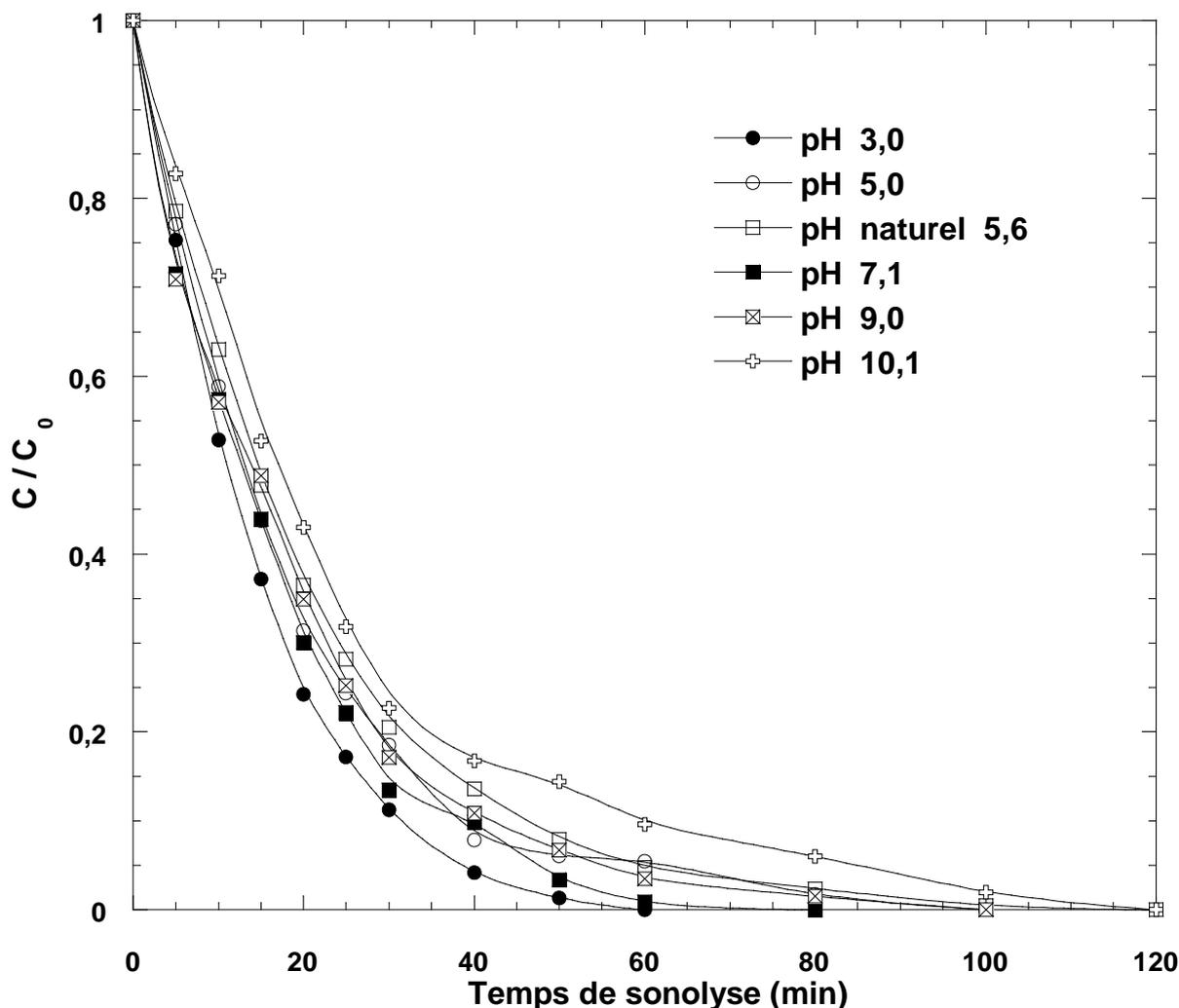


Figure II.5 : Variation de la cinétique de dégradation sonochimique du BR29 en fonction du pH (Conditions :  $V = 300 \text{ mL}$  ;  $C_0 = 30 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$  ; pH 3-10,1 ;  $f = 300 \text{ kHz}$  ;  $P_{\text{élec}} = 80 \text{ W}$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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

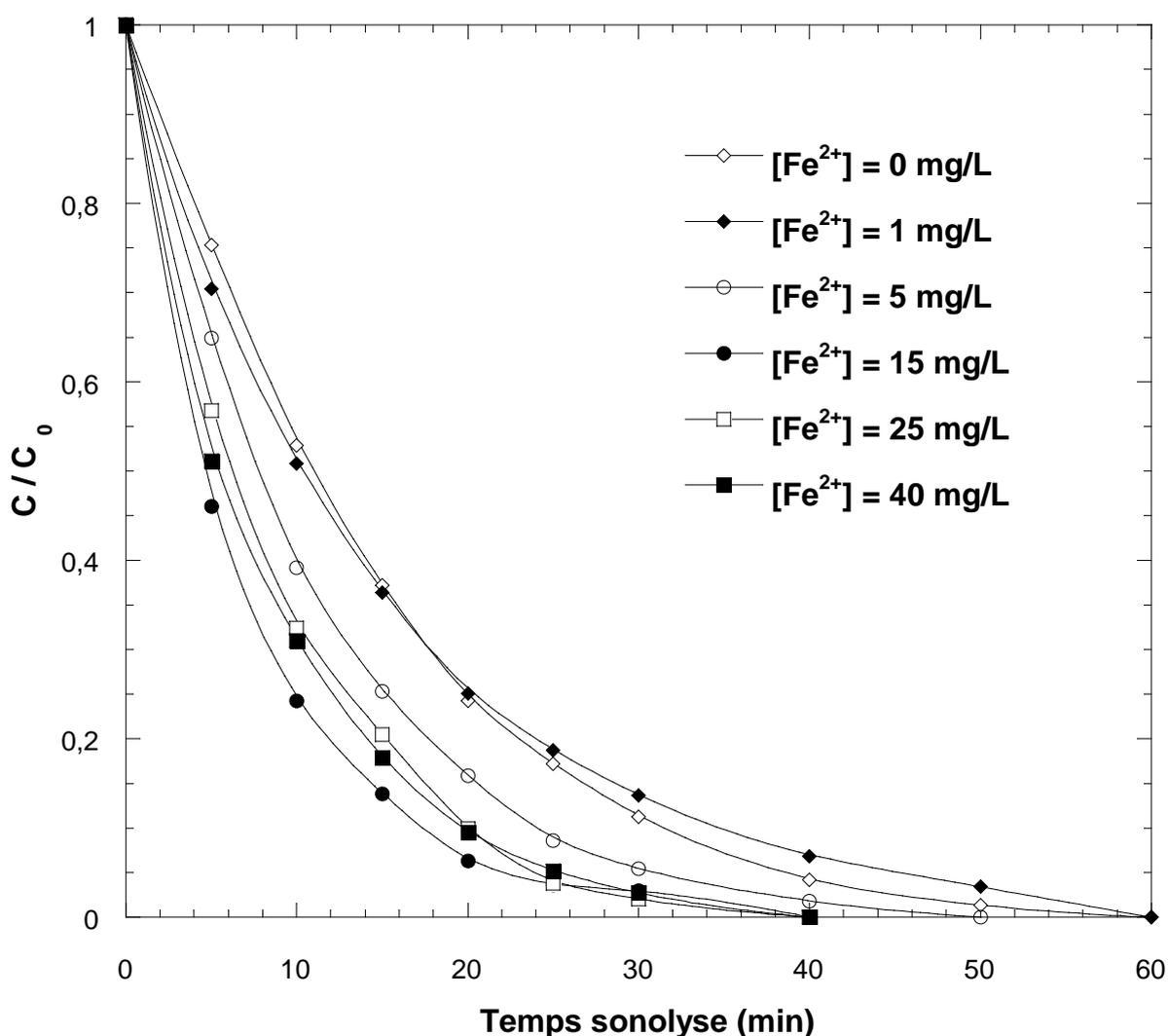


Figure II.6 : Effet de l'addition des ions  $\text{Fe}^{2+}$  sur la dégradation sonochimique du BR29 (Conditions :  $V = 300$  mL ;  $C_0 = 30$  mg/L ;  $T = 25 \pm 2^\circ \text{C}$  ; pH 3 ;  $f = 300$  kHz ;  $P_{\text{élec}} = 80$  W).

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



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

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

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

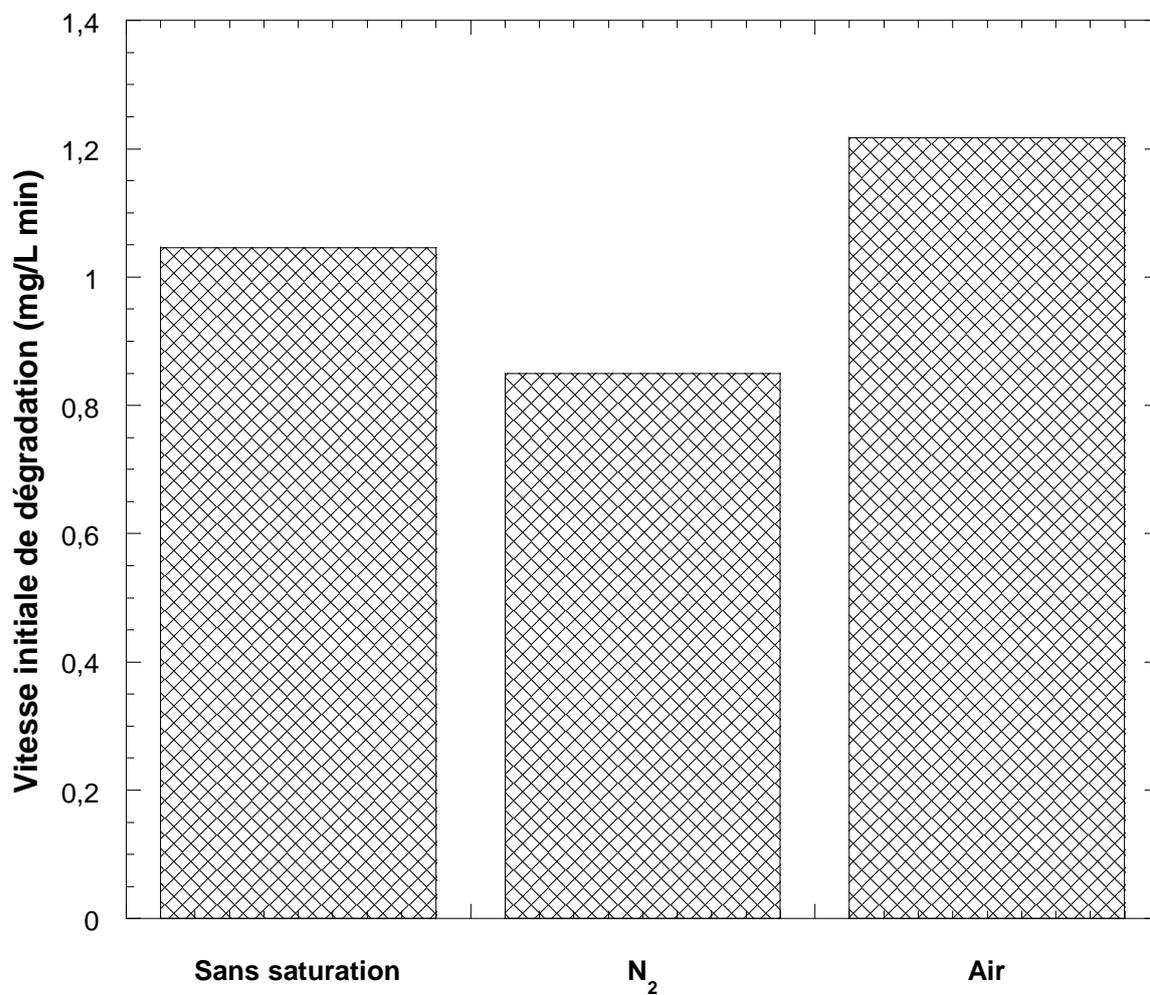


Figure II.7 : Effet de la saturation en air et en azote sur la vitesse initiale de dégradation sonochimique du BR 29 (conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2 °C ; pH 5,6 ; f = 300 kHz ; P<sub>élec</sub> = 80 W).



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



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

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

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

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

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

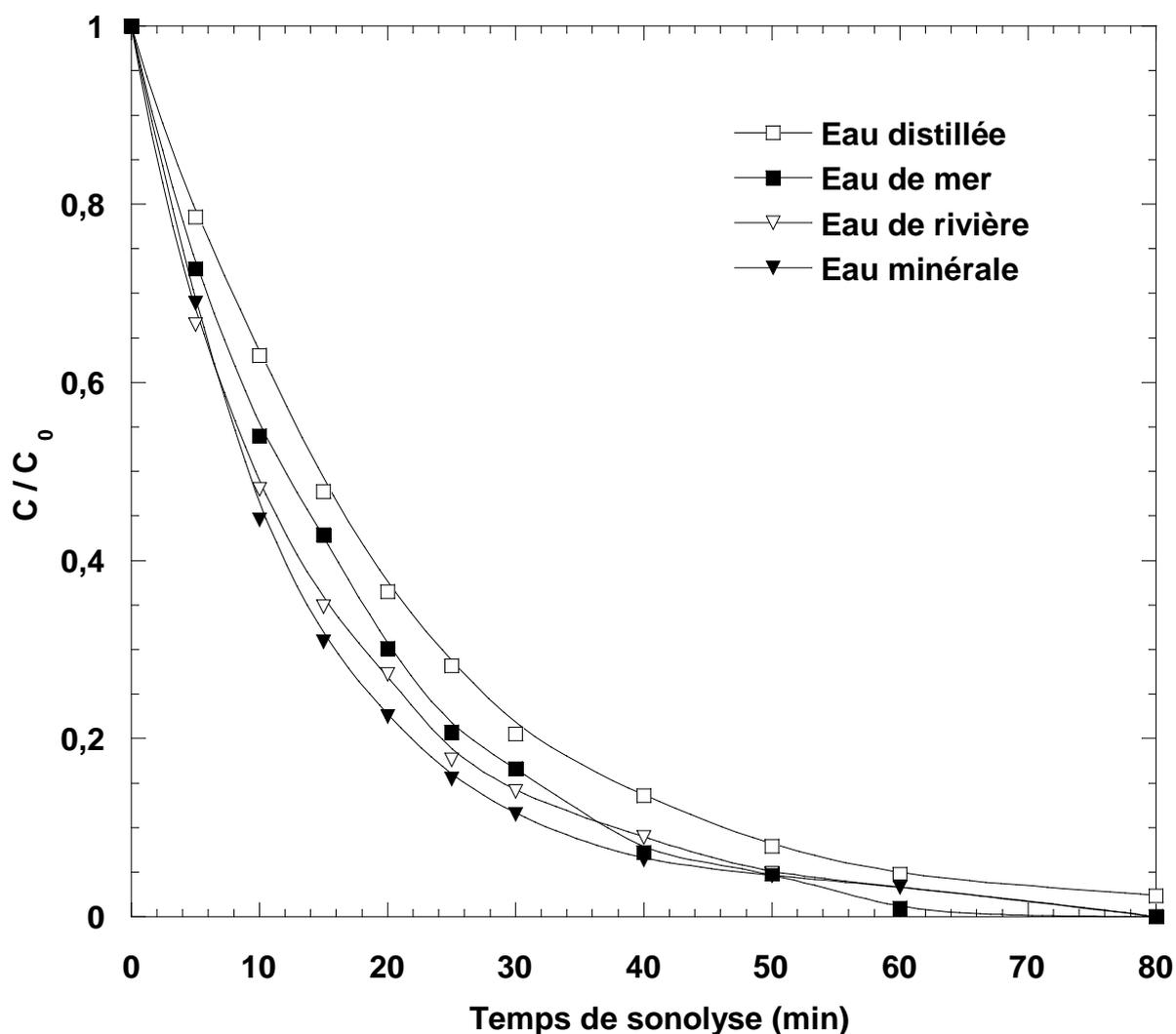


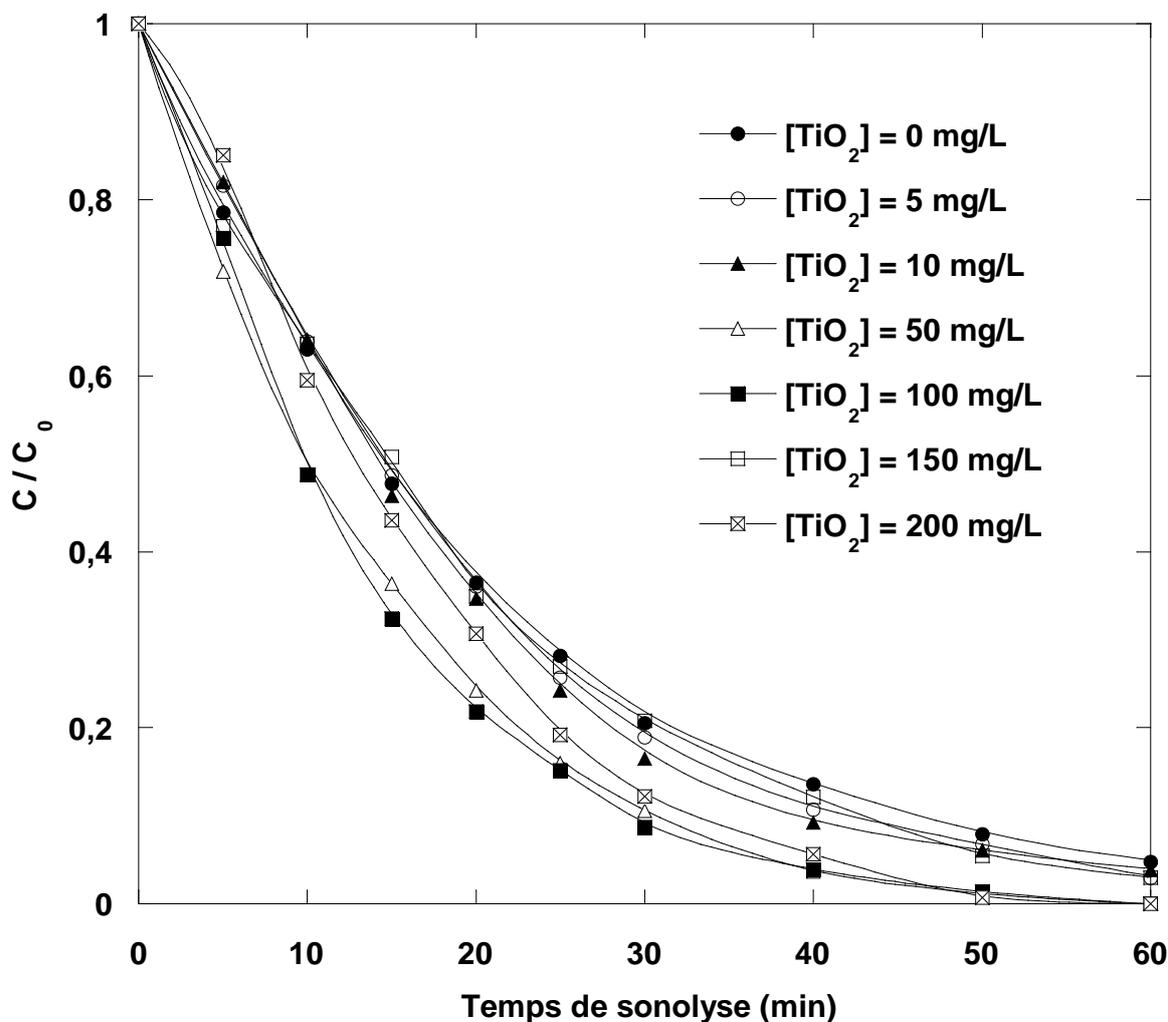
Figure II.8 : Dégradation sonochimique du BR29 dans différentes matrices naturelles (Conditions : V = 300 mL ; C<sub>0</sub> = 30 mg/L ; T = 25±2 °C ; f = 300 kHz ; P<sub>élec</sub> = 80 W).

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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