



Le Séminaire International sur L'Hydrogéologie et l'Environnement

5 - 7 Novembre 2013, Ouargla (Algérie)



DESTRUCTION D'UN COLORANT BASIQUE EN SOLUTIONS AQUEUSES PAR UNE IRRADIATION ULTRASONORE DE HAUTE FREQUENCE (300 KHZ)

Ouarda Mouemni, Oualid Hamdaoui.

*Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de
l'Ingénieur, Université de Annaba, BP 12, 23000 Annaba, Algérie.*

E-mails: mrose077@yahoo.fr, ohamdaoui@yahoo.fr

Résumé

L'action des ultrasons dans les milieux liquides repose sur le phénomène de cavitation acoustique : création, croissance et implosion de bulle formée lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique. Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées, au stade final de leur implosion ; la bulle se comporte alors comme un réacteur multifonction. Des radicaux (HO^\bullet , H^\bullet , HOO^\bullet), issus de la sonolyse de l'eau, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Ce travail concerne la dégradation par des ultrasons de haute fréquence (300 kHz) d'un micropolluant organique, le vert de malachite, dans l'eau. L'influence des conditions opératoires telles que la concentration initiale du colorant, la puissance, l'effet de sels et l'ajout de bromure de potassium sur la vitesse de dégradation a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que la technique ultrasonore peut être utilisée efficacement pour l'élimination du vert de malachite. De plus, l'addition de bromure de potassium accélère la vitesse de la dégradation. Cette amélioration de la dégradation du colorant en présence du bromure de potassium est due à la formation des radicaux Br_2^\bullet , provenant de la réaction des ions bromures avec les radicaux hydroxyles, qui réagissent avec les molécules du colorant.

Mots clés : Traitement des eaux, Sonochimie, Dégradation, Colorant cationique, Radical Br_2^\bullet

I. Introduction

L'industrialisation intensive qui a vu le jour au cours du dernier siècle a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances dites biorécalcitrantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérogènes et mutagènes, 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 dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques 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 classique des eaux usées. 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. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces POA ont été appliqués dans plusieurs secteurs, pour le traitement des eaux de surface et souterraines, pour l'élimination des odeurs et des composés



organiques volatiles, la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels [1].

Dans ce travail, il est proposé d'étudier l'effet de la concentration initiale du colorant, la puissance, l'effet de sels et l'ajout de KBr sur la dégradation sonochimique du vert de malachite, en solution aqueuse à 300 kHz.

II. Matériel et Méthodes

II.1. Réactifs

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

Vert de malachite (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$

Iodure de potassium

Chlorure de sodium

Sulfate de sodium

II.2. Réacteur

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur ultrasonore à double enveloppe en verre de 500 mL de volume, équipé d'une céramique piézoélectrique ($\phi = 4$ cm) opérant à une fréquence de 300 kHz et une puissance de 60W.

III. Résultats et discussions

III.1 Effet de la concentration initiale

La sonolyse des composés organiques en solution aqueuse est produite par deux types de réaction: (i) la molécule volatile est capable de pénétrer à l'intérieur de la bulle de cavitation et peut donc être thermiquement dégradée par pyrolyse et (ii) le composé organique non-volatile est principalement éliminé par les radicaux OH à l'extérieur de la bulle de cavitation: les composés hydrophobes se dégradent à l'interface bulle-solution, tandis que les composés hydrophiles au sein de la solution.

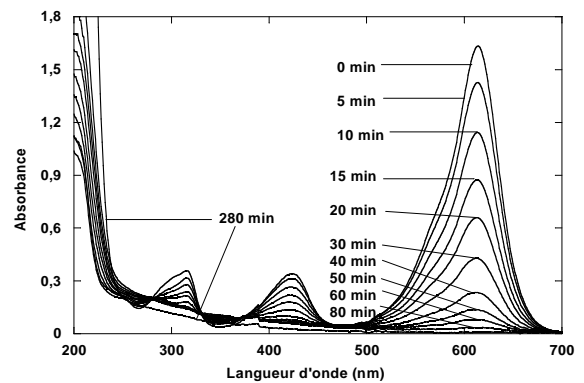


Fig.3 Changement dans les spectres d'absorption UV-Vis au cours de la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale du VM : 10 mg/L; V = 300 mL; T = 25±1°C; f = 300 kHz; Pélec = 60 W).

Le vert de malachite est un composé non-volatile et les réactions pyrolytiques jouent un rôle mineur dans le cas des solutés non-volatils. Aussi, le vert de malachite est un colorant cationique ce qui lui confère des propriétés hydrophiles. Par conséquent, nous spéculons que l'enlèvement du vert de malachite par le traitement ultrasonore doit vraisemblablement se dérouler au sein de la solution par réaction avec les radicaux hydroxyles, tandis que quelques réactions radicalaires peuvent aussi avoir lieu à l'interface bulle-solution. La Figure 3 représente les changements dans les spectres UV-visible du colorant en fonction du temps d'irradiation. A partir de ces spectres, il apparaît qu'avant l'oxydation, le spectre d'absorption de VM dans l'eau est caractérisé par deux principales bandes dans la région visible, avec leur absorption maximum à 425 et 618 nm, et par une autre bande dans la région de l'ultraviolet situé à 315 nm. Après une période de sonolyse, ces bandes d'absorption caractéristiques diminuent en intensité et subissent une modification de leur forme spectrale, indiquant la dégradation du colorant et la formation d'un produit absorbant dans la région UV-visible. Il est important de noter que l'absorption de la bande visible à 618 nm diminue et, dans quelques cas, un petit déplacement hypsochrome survient simultanément avec l'augmentation du temps de sonication. Cette diminution rapide de l'absorption maximale indique une suppression complète de la structure conjuguée du colorant. Les pics d'absorption à 425 et 315nm ont



évidemment diminué, ce qui indique que la structure conjugué chromophore du VM a été détruite. En plus de l'effet rapide de décoloration, la diminution de l'absorbance à 315 nm, liée à l'absorbance des noyaux aromatiques, est considérée comme une évidence de la dégradation des fragments de la molécule du colorant et de ses intermédiaires.

III.2 Effet de la puissance

La puissance ultrasonore est un paramètre important qui influence l'activité de la cavitation et donc la vitesse de la dégradation. L'oxydation sonolytique du VM (5 mg/L) a été étudiée en faisant varier la puissance des ultrasons de 20 à 100 W. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4. L'examen de la Figure 4 montre que la vitesse de dégradation sonolytique du VM augmente avec la puissance acoustique. Une vitesse initiale de dégradation élevée de 0,273 mg/L min est obtenue à 100 W alors que seulement environ 0,046 mg/L min de vitesse de dégradation du colorant est observée à 20 W.

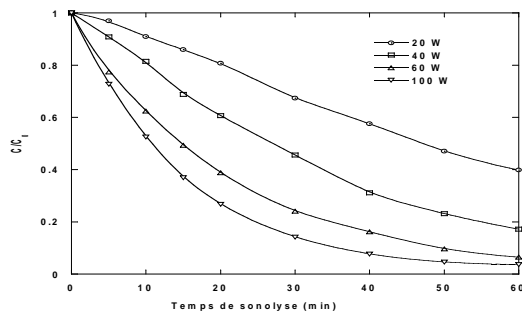


Fig.4 Effet de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonochimique du VM (Concentration initiale de VM : 5mg/L V = 300 mL; T = 25±1°C; f = 300 kHz; Pélec = 60 W).

L'accélération de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la puissance acoustique peut s'expliquer par l'intensité ultrasonore. L'intensité ultrasonore est le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante [2]. Lorsque la puissance augmente, l'intensité augmente aussi. L'augmentation de l'intensité permet d'augmenter l'amplitude acoustique [2]. La durée de l'implosion, la température et la pression générées augmentent avec l'amplitude, et les implosions seront

d'autant plus violentes que l'amplitude sera élevée. Il en résulte une augmentation des effets sonochimiques dans les bulles lors de l'implosion lorsque l'intensité augmente [2]. Ceci se traduit par des vitesses de destruction plus élevées. Lorsque la puissance augmente, une importante énergie acoustique est transmise à la solution. En raison de cette énergie, le nombre de bulles de cavitation augmente entraînant une production importante des radicaux hydroxyles. Ces radicaux vont réagir avec les molécules du colorant, et la vitesse de cette réaction se trouve accélérée lorsque la puissance acoustique augmente. Il est important de noter que la vitesse de dégradation augmente avec la puissance acoustique dans la gamme 20-100 W, car une augmentation continue de la puissance n'implique pas nécessairement une augmentation continue de la dégradation sonochimique. En outre, il n'est pas recommandé de fonctionner à une puissance ultrasonore de 100 W car la céramique piézo-électrique de l'appareil à ultrasons pourrait être endommagée.

III.3 Effet des sels sur la dégradation du vert de malachite

Les ions présents lors de la sonolyse en milieux aqueux peuvent provoquer ce qu'on appelle le "salting-out effect". Ce phénomène pousse les polluants organiques vers l'interface bulle/solution et par conséquent conduit à une dégradation plus rapide. Afin de vérifier cette hypothèse, l'influence de divers ions inorganiques tels que le KBr, NaCl et N₂SO₄ sur la dégradation sonochimique du vert de malachite est examinée. Les expériences sont réalisées en utilisant une concentration initiale de colorant de 5 mg/L en présence de 600 mg/L de sel. Les résultats obtenus présentés sur la Figure 5 montrent que l'ajout de sulfate de sodium et de chlorure de sodium n'a aucun effet significatif sur la dégradation ce qui élimine la supposition du "salting-out effect". Par contre, l'ajout d'ion bromure montre un effet positif sur l'élimination sonochimique du vert de malachite.

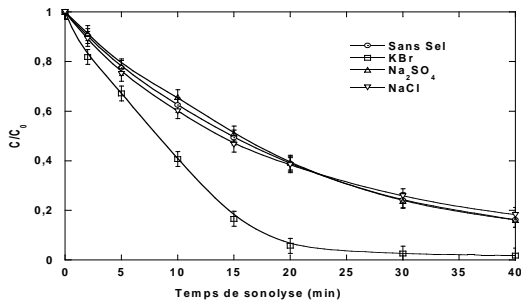


Fig.5 Effet des sels sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V=300$ mL; $C_0=5$ mg/L; concentration de sel= 600 mg/L; $T=25\pm 2$ °C; $pH:5,3$; $f=300$ kHz; $P_{elec}=60$ W).

III.4. Effet des ions bromures sur la dégradation du vert de malachite

La dégradation sonochimique du vert de malachite (5 mg/L) par ultrasons (300 kHz et 60 w) en l'absence et en présence de diverses concentrations d'ions bromures a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 6. Comme on peut le voir sur cette figure, la variation de la concentration du VM avec le temps montre une décroissance exponentielle ressemblant à une cinétique apparente de premier ordre généralement observée pour la dégradation sonochimique des polluants. Pour tester cela, différentes solutions à divers concentrations en colorant sont soumises à des ondes ultrasonores. L'évolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant démontre qu'une relation linéaire n'est pas observée comme prévu pour une loi cinétique de premier ordre. Par conséquent, dans ce travail, les comparaisons entre les différents paramètres sont réalisées en utilisant la vitesse initiale de dégradation (mg/L min) plutôt que la constante cinétique de pseudo-premier ordre.

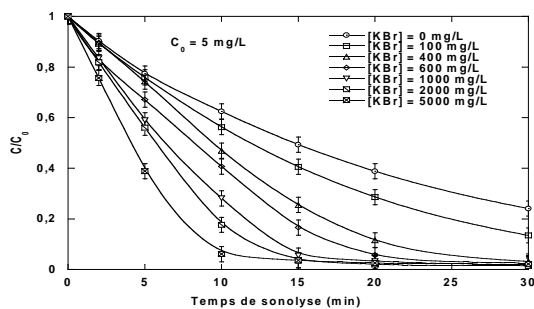


Fig.6 Effet des ions bromures sur la dégradation sonochimique du VM (Conditions: $V=300$ mL; $C_0=5$ mg/L; $C_{KBr}=100$ à 5000 mg/L; $T=25\pm 2$ °C; $pH:5,3$; $f=300$ kHz; $P_{elec}=60$ W).

Comme le montre la Figure 6, la vitesse de dégradation est considérablement améliorée par l'ajout des ions bromures. La dégradation sonochimique augmente avec l'augmentation de la concentration des ions bromures. Une vitesse initiale de dégradation de 0,226 mg/L min est obtenue par sonolyse du VM seul, tandis qu'en présence des ions bromures, la vitesse initiale de dégradation du polluant passe à 0,256, 0,328 et 0,611 mg/L min pour des concentrations de KBr de 200, 600 et 5000 mg/L respectivement.

Quelques publications récentes ont rapporté des effets positifs similaires des ions bromures lors de la dégradation sonochimique de polluants organiques tels que le 1° "acid blue 40", le parathion et le 4-cumylphénol [3].

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination du vert de malachite. La vitesse de dégradation sonochimique du VM à différentes concentrations montre que plus la concentration du colorant est élevée, plus la vitesse de dégradation initiale est rapide. La dégradation augmente proportionnellement lorsque la puissance acoustique passe de 20 à 100 W. L'ajout de sulfate de sodium et de chlorure de sodium n'a aucun effet significatif sur la dégradation, ce qui écarte le "salting-out effect". L'addition des ions bromures améliore la dégradation du colorant.

V. Références

- [1] A. Francony, C. Pétrier, Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequency: 20 kHz and 500 kHz, Ultrasonics Sonochemistry 3 (1997) S77-S82.
- [2] S. Merouani, O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives, Chemical Engineering Journal 158 (2010) 550-557.
- [26] M. Chiha, O. Hamdaoui, S. Baup, N. Gondrexon, Sonolytic degradation of endocrine disrupting chemical



Le Séminaire International sur L'Hydrogéologie et l'Environnement

5 - 7 Novembre 2013, Ouargla (Algérie)



4-cumylphenol in water, Ultrasonics Sonochemistry 18

(2011) 943–950.