

# Traitement Sonochimique des Eaux: Influence des Paramètres Opératoires sur la Décoloration Sonochimique du Vert de Malachite à 1700 KHz

Ouarda Moumeni, Oualid Hamdaoui.

**Résumé**—L'industrie du textile utilise environ 10000 types de colorants dont la majorité sont des substances toxiques présentant un danger pour l'homme et la vie aquatique. 15% des colorants utilisés sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des rivières, fleuves et mers. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale pour des raisons environnementales et légale. Des procédés biologiques d'épuration sont appliqués à ces effluents dans l'objectif d'éliminer la pollution soluble à caractère organique biodégradable. Par contre, il n'est pas possible d'assurer la dépollution des rejets renfermant des composés organiques non biodégradable que par l'intermédiaire de procédés d'oxydation. Ces techniques de traitement conduisent à une minéralisation partielle ou complète des polluants organiques. Elles font appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>), à température ambiante dont le pouvoir oxydant est supérieur à celui des oxydants conventionnels (Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc...).

La sonochimie, un procédé avancé d'oxydation, basée sur le phénomène de cavitation généré par les ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux. Dans ce travail, la décoloration sonochimique d'un colorant cationique, le vert de malachite, dans un réacteur de très haute fréquence (1700 kHz) et à une puissance acoustique de 17 W a été étudiée. L'influence des paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, le pH, l'association des irradiations ultraviolettes et l'ajout d'ions hydrogénocarbonate a été examinée. Les résultats obtenus montrent que la décoloration est principalement due à la réaction du colorant avec les radicaux hydroxyles issus de la sonolyse de l'eau. La vitesse de la décoloration du vert de malachite augmente avec la concentration initiale du colorant et elle est plus efficace quand le pH de la solution est supérieur au pKa de la molécule.

Ouarda Moumeni, Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba  
E-mail: mrose077@yahoo.fr

Oualid Hamdaoui, Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université d'Annaba, BP 12, 23000 Annaba  
E-mail: ohamdaoui@yahoo.fr

Aussi, une intensification extraordinaire de la décoloration est obtenue par la technique photosonochimique. Enfin, une amélioration significative de la décoloration du colorant à faible concentration (0,5 mg/L) est obtenue en présence d'hydrogénocarbonate.

**Mots clés :** *Traitement des eaux, Sonochimie, Décoloration, Colorant cationique.*

## 1. Introduction

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industrielle. Par exemple, le vert de malachite, qui est utilisé pour la teinture du coton, de la soie, du papier, du cuir et aussi dans la fabrication des peintures et des encres d'imprimerie. Ces colorants sont des substances toxiques présentant un danger pour l'homme et la vie aquatique [1-2]. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants par des procédés d'oxydation avancés (POA) car les méthodes classiques (traitement biologique, adsorption et coagulation/floculation) sont inopérants sur ces colorants bio-réfractaires et solubles [3].

Les POA sont basés sur la production *in situ* d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>), qui réagit avec la matière organique pour conduire à sa minéralisation [4-8]. La sonochimie, une des techniques récentes d'oxydation avancées, basée sur le phénomène de cavitation généré par des ondes ultrasonores a connu un essor considérable dans le traitement des eaux [7,8]. En effet, lorsqu'une onde de pression périodique est appliquée à un liquide, il y a création et évolution de bulles de cavitation [5-7]. Soumises aux fluctuations de pression, ces bulles vont croître puis s'effondrer brutalement [5-7]. La durée de l'effondrement de ces cavités est de l'ordre de 1 µs [7]. Au stade final de l'implosion de la bulle, la température atteint plusieurs milliers de degré et la pression plusieurs centaines d'atmosphère; la bulle se comporte alors comme un réacteur multifonctions [7,9]. Dans ces conditions, les

composés vaporisés dans la bulle (polluants volatils et hydrophobes) sont pyrolysés [7,8]. Des radicaux ( $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ), issus de la sonolyse de l'eau, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution (polluants hydrophiles et non volatils) [8].

Dans ce travail, il est proposé d'étudier l'effet de quelques paramètres expérimentaux (la concentration initiale du polluant, le pH, l'association avec l'irradiation ultraviolette et l'ajout d'hydrogénocarbonates) sur la dégradation sonochimique d'un colorant cationique, le vert de malachite, en solution aqueuse à 1700 kHz.

## II. Matériel et Méthodes

Le Vert de malachite (Basic Green 4) est un colorant cationique de formule générale  $\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  et de  $\text{pK}_a = 6,9$ . La Structure moléculaire du vert de malachite (sel d'oxalate) est présentée sur la Fig. 1.

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur ultrasonore thermostaté d'une capacité de 215 mL, équipé d'une céramique piézoélectrique opérant à une fréquence de 1700 kHz et une puissance de 17W (Fig. 2).

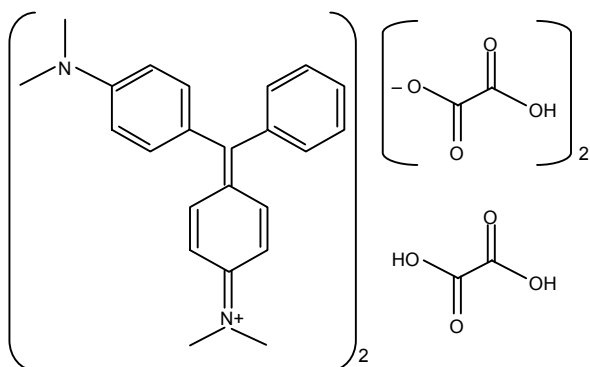


Fig.1. Structure moléculaire du vert de malachite.

Fig.2. Schéma du sonoréacteur utilisé pour la dégradation du vert de malachite.

Les expériences de la dégradation sonolytique ont été réalisées dans les différentes conditions opératoires en utilisant un volume constant de 100 mL. La température de la solution a été maintenue constante à la valeur désirée par circulation d'eau dans la double enveloppe. La concentration du vert de malachite au cours de la sonolyse est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible (JENWAY 6405) à 616 nm.

## III. Résultats et discussions

### III.1 Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant sur la décoloration du vert de malachite par ultrasons à 1700 kHz et une puissance acoustique de 17 W est présenté sur la figure 3. Les résultats obtenus montrent que la vitesse initiale de décoloration sonochimique augmente avec la concentration initiale du colorant. Ceci est dû à l'augmentation de la probabilité d'attaque des molécules du colorant par les radicaux hydroxyles [10].

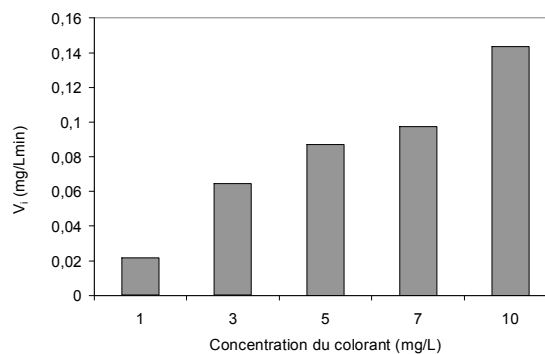
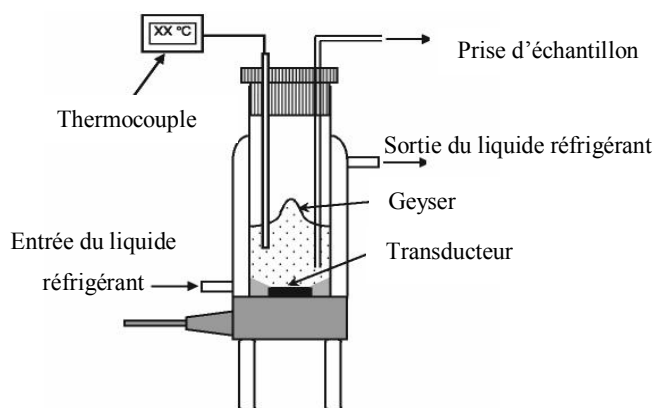
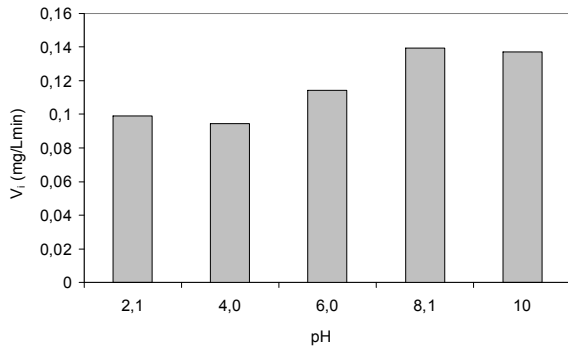


Fig. 3. Vitesse initiale de décoloration sonochimique du vert de malachite en fonction de la concentration initiale (fréquence = 1700 kHz, puissance = 17 W,  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $V = 100$  mL,  $\text{pH}$  naturel  $\sim 5$ ).

### III.2. Effet du pH

L'effet du pH sur la décoloration sonochimique du vert de malachite a été examiné pour des pH allant de 2 à 10 pour une concentration initiale de 5 mg/L et un volume de 100 mL.



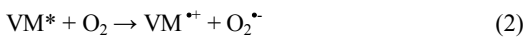


**Fig.4.** Vitesse initiale de la décoloration sonochimique du vert de malachite en fonction du pH (fréquence = 1700 kHz, puissance = 17 W, T= 25± 1°C, V = 100 mL)

Les résultats obtenus montrent qu'à des valeurs de pH supérieures à 6,9 (qui correspond à la valeur du pKa du vert de malachite), la vitesse initiale de la décoloration est plus rapide. Ceci est dû au changement des propriétés hydrophiles du colorant.

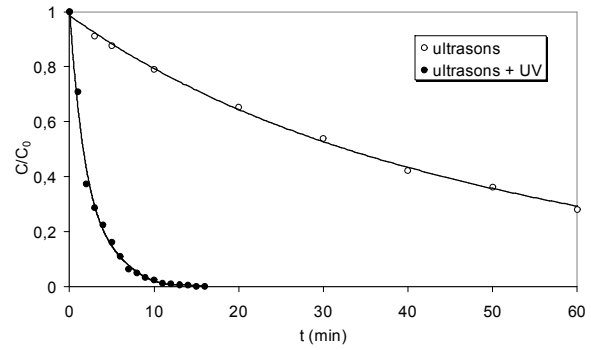
### III.3. Effet des irradiations ultraviolettes

L'influence de la combinaison des irradiations ultraviolettes à 254 nm avec les ultrasons de haute fréquence sur la décoloration du vert de malachite (5 mg/L) est présentée sur la Fig. 5. Cette figure montre que la décoloration du vert de malachite par la méthode photosonochimique (UV + ultrasons) est très rapide. Cette amélioration nette de la décoloration est due à la réaction des molécules du colorant avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  produits par sonolyse et à la dégradation du colorant en présence des irradiations ultraviolettes selon les réactions (1) à (3).



où : VM est le vert de malachite [9].

D'autre part, l'amélioration de décoloration par association des irradiations ultraviolettes et ultrasonores est aussi due à la décomposition du peroxyde d'hydrogène formé par la sonolyse de l'eau en présence d'UV pour former des radicaux hydroxyles :

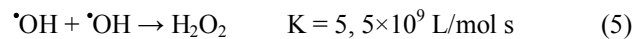


**Fig.5.** Décoloration du vert de malachite (5 mg/L) par la technique photosonochimique; (fréquence = 1700 kHz, puissance = 17 W, T= 25± 1°C, V = 100 mL, pH naturel ~ 5)

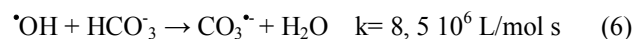
### III.4. Effet des hydrogénocarbonates

L'élimination sonochimique du vert de malachite est réalisée dans la solution par la réaction du polluant avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  formé à l'intérieur de la bulle de cavitation.

La plupart des  $\cdot\text{OH}$  provenant de la bulle et éjectés dans la solution sont piégés par le polluant dans le cas où la concentration du soluté est élevé. La combinaison des  $\cdot\text{OH}$  (réaction 5) est une réaction dominante dans l'eau pure ou lorsque la concentration du vert de malachite est faible.



L'influence de l'ajout des ions hydrogénocarbonates (1000 à 3000 mg/L) sur la décoloration sonochimique du vert de malachite (0,5 mg/L) est présentée sur la Fig. 6. Les résultats expérimentaux présentés sur cette figure indiquent clairement l'amélioration de la décoloration en présence d'hydrogénocarbonates. Ces résultats peuvent être expliqués par la formation du radical carbonate  $\text{CO}_3^{\cdot-}$  qui réagit avec le colorant et accélère la décoloration. Toutes les expériences sont réalisées à pH de 8,3 [11].



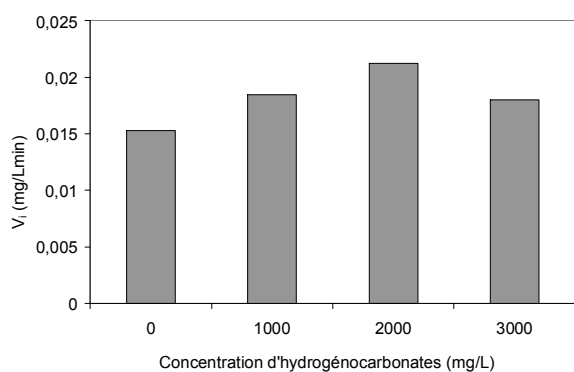


Fig.6. Vitesse initiale de la décoloration sonochimique du vert de malachite (0,5 mg/L) en présence d'hydrogencarbonates (fréquence =1700 kHz, puissance =17 W, T=25± 1°C, V = 100 mL, pH 8,3).

## VI. Conclusion

Le présent travail démontre l'efficacité des ultrasons à 1700 KHz vis-à-vis du traitement des eaux contaminées par le vert de malachite. Les résultats obtenus montrent que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination du vert de malachite. La vitesse initiale de décoloration sonochimique augmente avec la concentration initiale du colorant. Ceci est dû à l'augmentation de la probabilité d'attaque des molécules du colorant par les radicaux hydroxyles. La décoloration du vert de malachite est plus efficace quand le pH de la solution est supérieur au pKa de la molécule. De plus, une intensification extraordinaire de la décoloration est obtenue par la technique photosonochimique (US+UV). Enfin, une amélioration significative de la décoloration du vert de malachite à faible concentration (0,5 mg/L) est obtenue en présence des ions hydrogencarbonate.

## V. Références

- [1] S.D. Khattri, M.K. Singh, Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent, *Adsorpt. Sci. Technol.* 17 (1999) 269–282.
- [2] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66 (2004) 319–329.
- [3] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [4] G. Crini, P-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, Presse universitaires de France, 2007.
- [5] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 455–461.
- [6] J-H Sun, S-P Sun, J-Y Sun, R-X Sun, L-P Qiao, H-Q Guon, M-H Fan, Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 14 (2007) 761-766.
- [7] T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [8] 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.
- [9] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combinations, *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (2009) 593-598.
- [10] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Sonochemical and Photosonochemical Degradation of 4-chlorophenol in aqueous media. *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 981–987.
- [11] C. Pétrier, R. T-P, E. Combet, G. Sarantakos, S. Baup, C. Pulgarin, Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 111–115.