



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

M^{elle} SALMI Djamilia

Sur le thème

**Dégradation sonolytique, sonocatalytique et
sonophotocatalytique d'un colorant synthétique en
présence des phosphates d'argent Ag_3PO_4**

Soutenu publiquement le 05 juin 2023 à Tlemccen devant le jury composé de :

Mr FERRAH Nacer
Mr GUENFOUD Fouad
Mme BELFILALI Imane

MCA
MCA
MCA

Université de Naama
Université de Tlemccen
Université de Tlemccen

Président
Encadrant
Examinatrice



Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents,

Pour leur patience et leur réconfort dans les moments d'incertitude
et de frustration,

A tous les membres de ma famille,

A tous mes professeurs,

A tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à rendre ce
projet supportable, je dis merci à tous.



Remerciements



*A*vant tout,

Je remercie **ALLAH**, tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et surtout la santé pour entreprendre ce travail.

Puis je remercie mon encadrant Monsieur **GUENFOUD Fouad**, maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour ses conseils, ses informations, sa générosité et le temps qu'il nous a accordé.

Je voudrais également remercier Mme **BELFILALI Imane**, maître de conférences à l'université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail et elle faisait partie du jury.

Je veux aussi remercier Monsieur **FERRAH Nacer**, maître de conférences à l'université de Naama, d'accepter de présider ce jury.

Mes remerciements également à tous les enseignants du département Chimie de l'université Tlemcen et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de fin d'études. Enfin, il y a beaucoup de personnes qui je tiens à remercier pour leur aide scientifique, morale

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale.....	1
CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Partie A: Aperçu Général sur les Colorants textiles.....	4
I. Introduction.....	4
II. Définition d'un colorant.....	5
III. Classification selon les classes chimiques	5
IV. Procédés classiques de traitement des colorants	9
V. Traitement des effluents colorés	10
Partie B : Aperçu Général sur la photocatalyse hétérogène	10
I. Introduction.....	10
II. La photocatalyse hétérogène	12
II.1. Principe de la photocatalyse	12
II.2. Paramètres affectant l'activité photocatalytique	13
Partie C : Aperçu Général sur la Sonochimie	13
I. Introduction	13
II. Généralités sur les ultrasons	14
III. Génération des ondes ultrasonores	15
a. Transducteur	15
b. Effet piézoélectrique	15
IV. Cavitation ultrasonore	16
V. Réactions sonochimiques.....	17
VI. Paramètres influençant les réactions sonochimiques	18
VI.1 Paramètres liés à la technique	18
VI.2 Paramètres liés au milieu réactionnel :	19
VI.3 Paramètres liés aux polluants à dégrader	20

CHAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTALE.....	21
I. Produits utilisés.....	22
II. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	27
III. Dispositif expérimental	27
Réacteur sonochimique	27
Réacteur photochimique	28
Lampe	29
III. Méthodes d'analyse.....	29
III.1. Le principe.....	31
III.2. Le pH mètre	33
III.3. La centrifugeuse	33
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION.....	34
I.1. Méthode calorimétrique.....	35
a. Mise en œuvre	35
b. Résultats expérimentaux.....	36
I.2. Dosimétrie	37
a. Dosimétrie KI (Réaction de weissler).....	37
Principe.....	37
Mode opératoire.....	38
Résultats.....	38
III. Caractérisation du matériau Ag_3PO_4	38
1. Analyse par diffraction des rayons X	39
2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR)	39
III. Dégradation du MG par les procédés sonolytiques.....	40
III.1 La Sonolyse du MG	40
a. Effet du pH initial	40
b. Effet de la puissance électrique	41
c. Effet de la concentration initiale du colorant.....	42

Table des matières

III.2. La Sonocatalyse du MG.....	43
a. Effet du pH initial	43
b. Effet de la concentration de photocatalyseur [Ag ₃ PO ₄]	44
c. Effet de la concentration initiale du colorant	45
III.3.La Sonophotocatalyse du MG	46
a. Effet du pH initial	46
b. Effet de la concentration de photocatalyseur [Ag ₃ PO ₄]	47
c. Effet de la concentration initiale du colorant	48
III. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancés.....	49
Conclusion générale	52
Références bibliographiques.....	55

Liste des Figures

Figures N°	Titres	Page
Figure 1	Valeurs des exportations de textiles par payes dans le monde 2020	4
Figure 2	Les différents procédés d'oxydation avancée	12
Figure 3	Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance	15
Figure 4	Fonctionnement d'un transducteur	16
Figure 5	Principe de la piézoélectrique	17
Figure 6	Cycle de vie d'une bulle de cavitation	17
Figure 7	Bulle de cavitation ; zones réactionnelles et réaction de dégradation des polluants	19
Figure 8	Spectre d'absorption du Vert Malachite à différents pH du milieu	26
Figure 9	La coloration du vert malachite à différents pH	26
Figure 10	Courbe d'étalonnage du colorant vert Malachite (MG)	27
Figure 11	Dispositif pour les procédés ultrasonores	28
Figure 12	Réacteur employé pour la photodégradation du colorant	29
Figure 13	Un spectrophotomètre UV-Visible	30
Figure 14	Schéma d'un spectrophotomètre	31
Figure 15	Spectrophotomètre infrarouge IRTF-Perkin-Elmer	32
Figure 16	Diffractomètre 'Rigaku Mini Flex 600	33
Figure 17	Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau distillée	36

Figure 18	La variation de la puissance acoustique	37
Figure 19	La quantité de triiodure formée en fonction du temps	38
Figure 20	Diffractogramme du matériau Ag_3PO_4	39
Figure 21	Spectres infrarouge du matériau Ag_3PO_4	40
Figure 22	Effet du pH sur la dégradation sonolytique (US) du MG	40
Figure 23	Effet de la puissance sur la dégradation du MG par la sonolyse	42
Figure 24	Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonolytique du MG	42
Figure 25	Effet du pH sur la dégradation sonocatalytique du MG	44
Figure 26	Effet de la concentration de photocatalyseur sur la dégradation sonocatalytique du MG	45
Figure 27	Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonocatalytique du MG	46
Figure 28	Effet du pH sur la dégradation sonophotocatalytique du MG	47
Figure 29	Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation sonophotocatalyse du MG	48
Figure 30	Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonophotocatalytique	49
Figure 31	Comparaison entre les différents procédés utilisés pour la dégradation du MG	50

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau 1	Classification selon les classes chimiques	5
Tableau 2	Le potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants	12
Tableau 3	Produits chimiques utilisés dans cette étude	23
Tableau 4	Caractéristiques physico-chimiques du Vert malachite	24
Tableau 5	Couleur du vert malachite en fonction pH	25
Tableau 6	Coefficient d'absorption molaire du MG à différents longueurs d'onde	26
Tableau 7	Rendement de dégradation du MG par le procédé US seul, effet de pH	41
Tableau 8	Rendement de dégradation du MG par le procédé US seul, effet de concentration de colorant (mg/L)	43

Tableau 9	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ , effet de pH	44
Tableau 10	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ , effet de concentration du photocatalyseur	45
Tableau 11	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ , effet de concentration du colorant	46
Tableau 12	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ /UV _{LED12 W} , effet de pH	47
Tableau 13	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ /UV _{LED12W} , effet de la concentration du photocatalyseur	48
Tableau 14	Rendement de dégradation du MG par le procédé US/Ag ₃ PO ₄ /UV _{LED12W} , effet de la concentration du du colorant	49
Tableau 15	Rendement de comparaison entre les différents procédés pour la dégradation de MG	50

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
MG	Vert Malachite	-
POA	Les Procédés d'oxydation avancée	-
C	Concentration	mg/L
λ	Longueur d'onde de la radiation	nm
ϵ	Coefficient d'extinction molaire	L/mol.cm
UV	Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV	-
US	Ultrasons	-
F	Fréquence	KHz
pH	Potentiel d'hydrogène	-
HO[·]	Le radical hydroxyle	-
e⁻	électron	-
UV-Vis	Ultraviolet-visible	-
C₀	Concentration initiale du substrat	mol /L

Introduction



Introduction Générale

Les ressources en eau douce de la planète, si elles sont gérées de manière durable et efficace, peuvent répondre à la demande en eau de la population mondiale croissante avec une eau de bonne qualité. Toutefois, la pénurie d'eau et la dégradation de la qualité de l'eau constituent des défis majeurs pour garantir une quantité suffisante d'eau de bonne qualité afin de répondre aux besoins humains, environnementaux, sociaux et économiques et de soutenir le développement durable des pays.

La dégradation généralisée de la qualité de l'eau dans le monde est le problème le plus grave, menaçant la santé humaine et l'intégrité des écosystèmes, mais représentant également une préoccupation majeure pour la durabilité des ressources en eau. Les nouveaux défis en matière de qualité de l'eau, tels que les polluants émergents et la réutilisation sûre des eaux usées, sont encore plus préoccupants et requièrent une attention urgente.

Actuellement, la contamination de l'eau due à l'incapacité des industries textiles à se débarrasser correctement de leurs eaux usées est l'un des principaux défis qui affectent le monde entier. Les eaux usées contenant des colorants sont un pollueur important de l'environnement qui affecte également la santé humaine, car les industries textiles génèrent de grandes quantités d'eaux usées très colorées contenant une gamme variée de polluants persistants.

Les procédés d'oxydation avancée (abréviation : POA), au sens large, désignent un ensemble de procédures de traitement chimique conçues pour éliminer les matières organiques (et parfois inorganiques) dans l'eau et les eaux usées par oxydation au moyen de réactions avec des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Dans les applications réelles du traitement des eaux usées, cependant, ce terme se réfère généralement plus spécifiquement à un sous-ensemble de ces procédés chimiques qui utilisent l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), la sonolyse et/ou la lumière UV.

Le présent travail vise à étudier la dégradation du colorant, Vert Malachite (MG), un colorant cationique, par les procédés sonolytique (US), sonocatalytiques (US/ Ag_3PO_4), photocatalytiques (UV/ Ag_3PO_4), sonophotocatalytiques (US/UV/ Ag_3PO_4). En utilisant le photocatalyseur solide Ag_3PO_4 .

Pour mettre en œuvre cet objectif, nous avons divisé notre travail en trois chapitres :

- Le premier chapitre est spécifique à une synthèse bibliographique sur les colorants, et donne des informations générales sur le traitement sonochimiques des polluants organiques.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales qui ont permis l'application pratique de cette étude. Les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse, les modes opératoires.
- Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus lors de la décomposition de ce polluant selon différents processus sonochimiques, en catalyse hétérogène, utilisés dans ce travail aussi, la présentation de la caractérisation du réacteur ultrasonore.
- Enfin, nous terminons par une conclusion générale présentant les principaux résultats de travail

CHAPITRE 1

Synthèse
bibliographique

Partie A : Aperçu Général sur les Colorants textiles

I. Introduction

Le mot textile est dérivé du mot latin "texere". Cela signifie tisser ou tricoter. L'industrie textile, dont on pense qu'elle est apparue en 5000 avant J.-C., répond à l'un des besoins fondamentaux les plus importants de l'homme. Grâce à cette caractéristique, l'industrie textile a conservé son importance à des échelles croissantes jusqu'à aujourd'hui et a été à l'origine de l'industrialisation qui a conduit à la révolution industrielle. Aujourd'hui, elle est devenue une industrie globale dans le monde entier et fournit des revenus et des emplois importants à de nombreux pays. Selon les données de 2020, la Chine détient la plus grande part des exportations mondiales de textiles, comme le montre la figure 1[1].

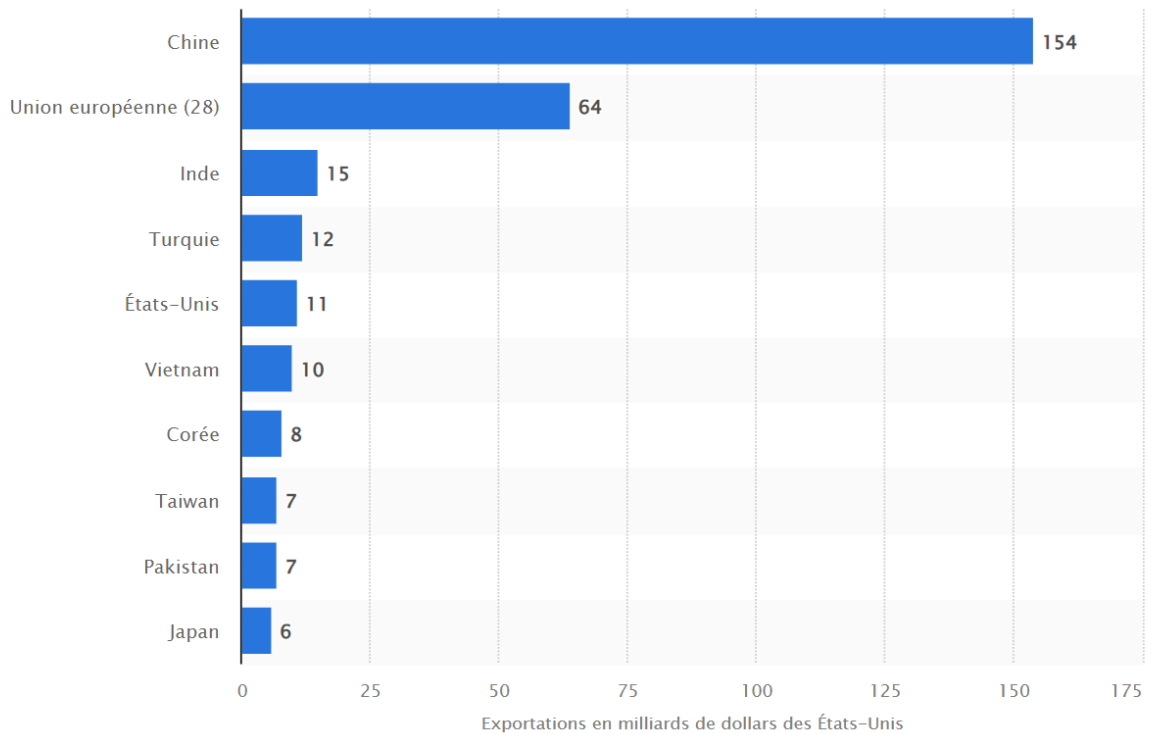


Figure 1 : Valeurs des exportations de textiles par pays dans le monde 2020[1]

Au cours des différentes étapes de la teinture, une grande consommation d'eau se produit et de grands volumes d'effluents de composition variée sont également produits. Si l'on considère à

la fois le volume et la composition des effluents générés, l'industrie textile est classée comme la plus polluante des secteurs industriels[2, 3]. Les effluents de l'industrie textile, contenant des colorants, sont très colorés et sont donc visuellement identifiables. Au-delà des questions esthétiques, selon une recherche menée par l'Ecological and Toxicological Association of the dyestuff (ETDA), parmi plus de 90 % des 4000 colorants testés, les valeurs de dose létale 50 (LD50) obtenues, étaient supérieures à 2 000 mg·kg⁻¹ de poids corporel[4].

La production totale de colorants dans le monde est estimée à 800 000 tonnes/an et au moins 10 à 15 % d'entre eux pénètrent dans l'environnement par le biais des effluents[5]. Les effluents contenant des colorants textiles sont généralement déversés quotidiennement en grandes quantités dans les masses d'eau naturelles du monde entier. Les colorants sont considérés comme les composés les plus problématiques dans les effluents textiles en raison de leur grande solubilité dans l'eau et de leur faible dégradabilité[6].

II. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance chimique capable d'entrer en contact avec un support, et la coloration plus agrégée du produit de contraste est liée à sa synthèse chimique, les premières colorantes étaient d'origines végétales (garance, gaude) ou animales (cochenille)[7].

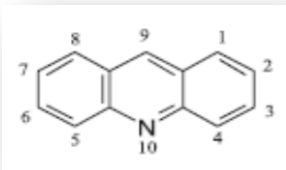
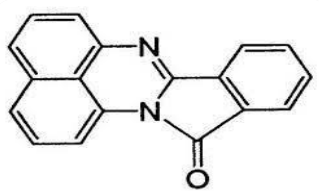
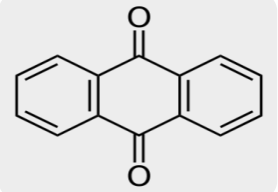
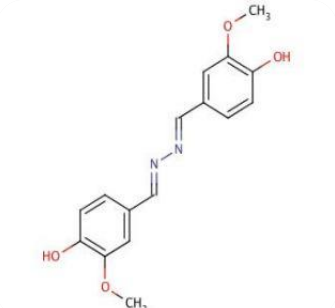
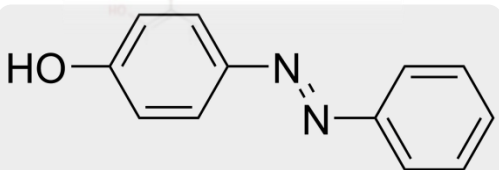
De nos jours, la plupart des colorantes utilisés sont des dérivés des hydrocarbures présents dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour les fibres a été particulièrement florissante pour les colorants qui ont une orientation acide ou basique apparent.[4]

III. Classification selon les classes chimiques

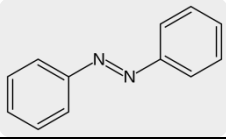
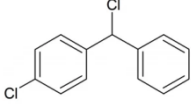
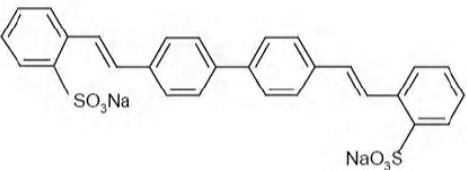
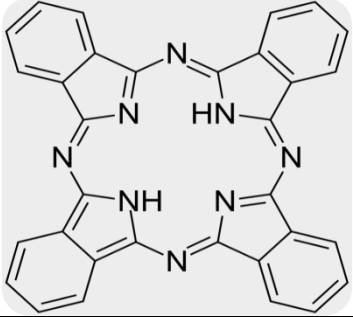
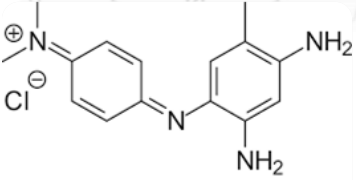
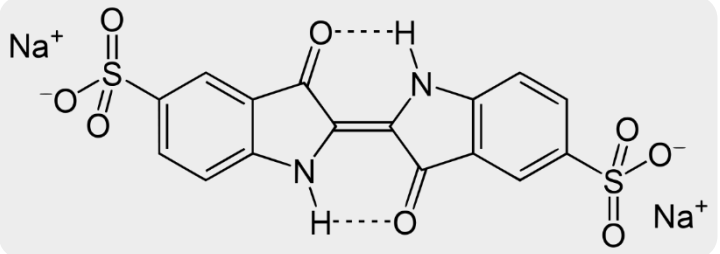
Les colorants et les pigments peuvent être classés selon les classes chimiques auxquelles ils appartiennent et selon les applications auxquelles ils sont destinés.

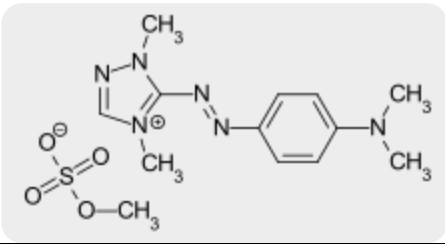
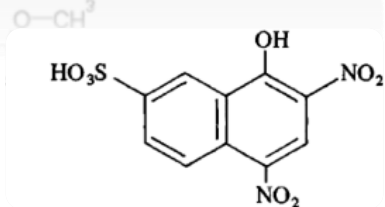
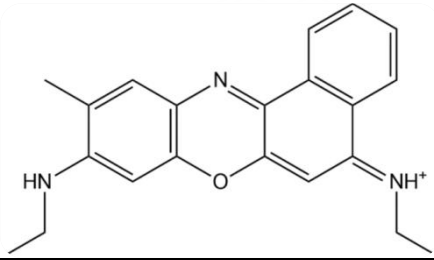
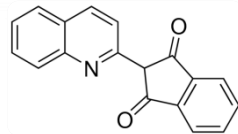
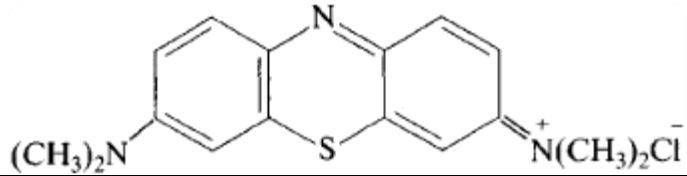
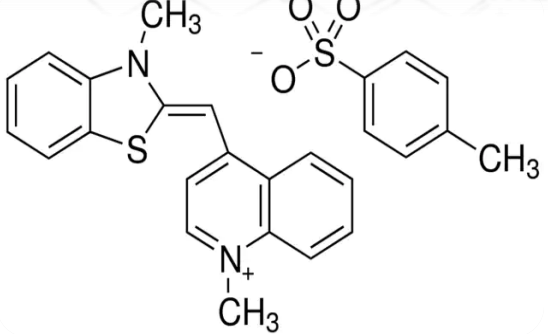
Selon le Colour Index, les colorants et les pigments peuvent être classés en 26 types selon les critères des classes chimiques et en 20 types, plus quelques subdivisions, du point de vue des applications (Tableau 1).

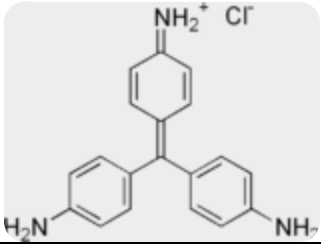
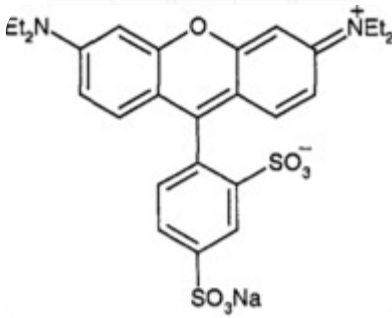
Tableau 1 : Classification selon les classes chimiques [8]

Classe	Classification par application	Formules chimiques
Acridine	Pigments organiques de base	
Aminocétone	Dans la cuve, les mordants	
Anthraquinone	Acides, mordants, dispersants, azoïques, directs, réactifs pigments organiques.	
Azine	Acides, bases, solvants, pigments organiques	
Azo	Acides, direct, dispersé, basique, mordant, réactif	

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Azoïque	Basique, naphtol	
Diphénylm-éthane	Acides, basiques, mordants	
Stilbène	Azurants optiques directs et réactifs	
Phtalocyanine	Pigments organiques, acides, directs, azoïques, cuve, réactifs, solvants.	
Indamine et indophénol	Basique, solvants	
Indigoïde	Dans la cuve, les pigments organiques	

<p>Méthine et polyméthine</p>	<p>Basique, dispersé</p>	
<p>Nitro</p>	<p>Acide, dispersants, mordants</p>	
<p>Oxazine</p>	<p>Basique, mordants, pigments organiques.</p>	
<p>Quinoléne</p>	<p>Acides, basiques</p>	
<p>Thiazine</p>	<p>Basique, mordants</p>	
<p>Thiazol</p>	<p>Agents de blanchiment optique, de base, directs</p>	

<p>Triarylméthane</p>	<p>Acides , basiques, mordants</p>	
<p>Xanthène</p>	<p>Acides, basiques, mordants, azurants optiques, solvants.</p>	

IV. Procédés classiques de traitement des colorants

Lors des différentes étapes de teinture, plus ou moins des colorants sont gaspillés du fait du manque de surfaces à colorer. Le traitement des textiles indésirables, du fait de leur composition hétérogène conduit à jamais à une chaîne de traitement qui comprend l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape comprend l'élimination de la contamination insoluble au moyen d'un prétraitement et/ou d'un retour de traitements physiques ou physico-chimique, qui comprend la séparation des matières solide-liquide. Les techniques de contrôle de la pollution les plus courantes dans la deuxième étape dans le textile l'industrie sont divisées en trois catégories[9]:

- Physiques : coagulation, floculation, filtration osmose inverse.
- Chimiques : méthode complexométrique, Réduction par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.
- Biologiques : traitement aérobie, traitement anaérobie.

Cependant, ces procédés ne conduisent pas à une minéralisation complète du colorant, il est donc devenu nécessaire de développer une méthode plus adaptée de traitement de l'effluent tissulaire, permettant une minéralisation complète.

V. Traitement des effluents colorés

De nombreux colorants peuvent être observés dans l'eau, même à des très faibles concentrations (<1mg/L). Par conséquent, il est impliqué dans les problèmes de pollution liés à la génération d'une énorme quantité d'eaux usées contenant des colorants résiduels[10]. La toxicité des colorants sollicite les efforts des chercheurs ou des utilisateurs de leurs compositions chimiques qui varient d'un type à l'autre, ainsi que les consignes d'utilisation. De nombreuses recherches ont montré les effets toxiques et/ou cancérogènes des colorants azoïques ce qui met en évidence que les déchets liquides qui comprenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés dans les milieux récepteurs[11, 12]. En effet, leur toxicité est due à la teneur en groupements cancérogènes tels que Les groupements aromatiques, le sel de plomb. Ces groupements cancérogènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidines de l'ADN et de l'ARN, et à partir de là, elles provoquent des modifications du code génétique avec mutation et risque de cancer[10]. Parmi les colorants industriels, on connaît particulièrement la toxicité des colorants azoïque, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (-N=N-)[12, 13]. Pour la fabrication des amines primaires qui provoquent la méthémoglobinémie, qui se caractérise par une altération du transport de l'oxygène dans le sang. Outre les difficultés esthétiques des effluents pollués colorés, les colorants absorbent fortement la lumière solaire bloquant ainsi, l'activité photosynthétiques de divers espèces aquatiques et alarmant gravement l'écosystème[13]. Cependant, les déchets industriels liquides ne contiennent généralement pas qu'un seul type de polluant. Le plus souvent, on observe des polluants liquides très complexes de base chimique différente. Pour cet événement nous avons connaissance d'un autre ensemble de polluants rejetés, notamment les tensioactifs.

Partie B : Aperçu Général sur la photocatalyse hétérogène

I. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été largement étudiés pour le traitement de l'eau potable et des effluents industriels. Généralement, la plupart des POA sont basés sur la

génération d'espèces oxydantes hautement réactives, telles que les radicaux hydroxyles qui pourraient dégrader une variété de polluants organiques[14]. Le tableau 2 montre le potentiel d'oxydo-réduction de certains agents oxydants courants et puissants. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont actuellement populaires dans le traitement des effluents pour dégrader les composés récalcitrants, qui sont difficiles à éliminer par des procédés biologiques. Malgré leur grande efficacité, lorsqu'ils sont appliqués de manière isolée dans le traitement des polluants organiques, les POA ne permettent pas d'atteindre les normes de rejet des effluents établies par la législation en vigueur, ce qui nécessite l'application de techniques de post-traitement[15].

Tableau 2 : Le potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants

Oxydant	Pouvoir oxydant, E°(EH), V
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$2\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

La polyvalence des POA est également renforcée par le fait qu'ils offrent différentes voies possibles pour la production de radicaux. Cela permet une meilleure conformité avec les exigences spécifiques du traitement. La Figure 2 suivante regroupe les principaux POA rencontrés dans la littérature[16].

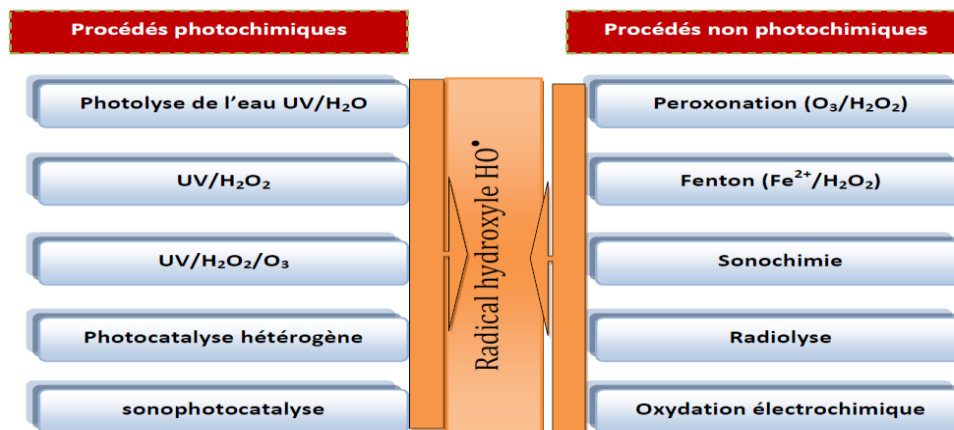


Figure 2 : Les différents procédés d'oxydation avancée[15]

II. La photocatalyse hétérogène

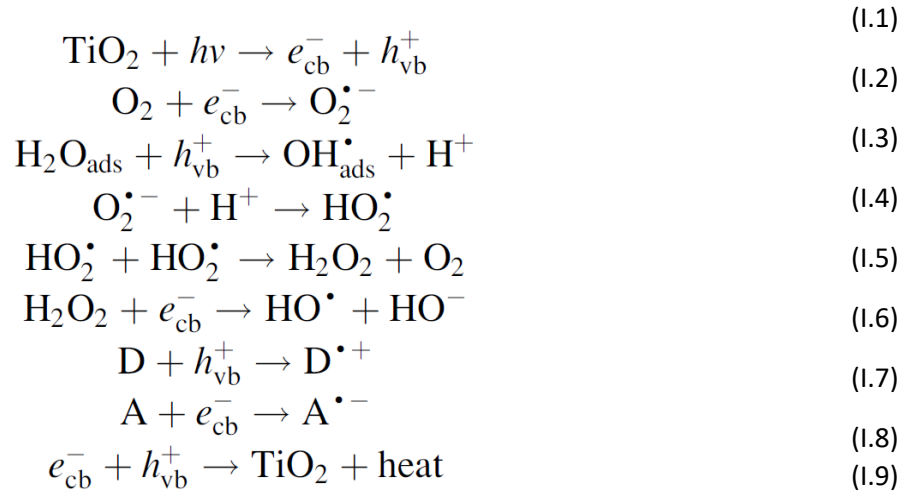
La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Ce procédé a vu le jour en 1972, lorsque Fujishima et Honda ont utilisé des électrodes avec du dioxyde de titane pour réaliser des expériences sur la photooxydation de l'eau[17]. Cette expérience a démontré qu'il était possible de détruire les liaisons des molécules d'eau à l'aide d'un semi-conducteur activé par les radiations solaires, et à partir de ces résultats, des travaux sévères ont commencé à être développés dans ce domaine de recherche[18]. Cependant, ce n'est que dans les années 1980 que les chercheurs ont identifié la photocatalyse comme une technologie prometteuse pour le traitement des effluents[19].

II.1 Principe de la photocatalyse

Les procédés photocatalytiques utilisent un oxyde métallique semi-conducteur comme catalyseur et de l'oxygène comme agent oxydant[20]. De nombreux catalyseurs ont été testés jusqu'à présent, mais seul le TiO_2 sous forme d'anatase (l'une des trois formes minérales du dioxyde de titane) semble présenter les caractéristiques les plus intéressantes, telles qu'une grande stabilité, de bonnes performances et un faible coût[19]. Pour expliquer le principe de la photocatalyse, on a pris l'exemple de dioxyde de titane TiO_2 .

L'écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction du TiO_2 (anatase) est de 3,2 eV, ce qui implique que l'absorption de photons de longueur d'onde inférieure à 384 nm peut photoactiver des électrons (e^-) de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant des trous (h^+) dans la bande de valence (réaction 1)[21]. Les électrons et les trous peuvent à leur tour entraîner des réactions de réduction et d'oxydation, respectivement. Par exemple, en présence d'une solution d'eau oxygénée, (e^-) peut réduire l' O_2 adsorbé pour former le radical superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet -}$) (réaction 3), et le (h^+) peut oxyder un accepteur d'électrons tel que l'eau pour former le radical hydroxyle ($-\text{OH}$) (réaction 3)[21].

Les réactions 5 et 6 de la séquence ci-dessus montrent la formation de peroxyde d'hydrogène, qui est connu pour se diviser en deux radicaux hydroxyles par photolyse aqueuse ou pour accepter un électron (réaction 6). Les réactions 7 et 8 montrent comment le trou (h^+_{vb}) peut réagir directement avec un donneur d'électron organique adsorbé (D) et comment un trou de la bande de conduction (e^-_{cb}) peut réduire un accepteur d'électron adsorbé. La recombinaison concurrente des deux porteurs de charge libère de la chaleur (réaction 9)[21].



II.2. Paramètres affectant l'activité photocatalytique

Le taux de photo-dégradation d'un polluant organique par la photocatalyse hétérogène dépend principalement des paramètres suivants : la structure, la forme, la taille et la surface du catalyseur, la température de réaction, le pH, l'intensité lumineuse, la quantité de catalyseur et la concentration des eaux usées [22-24]

Partie C : Aperçu Général sur la Sonochimie

I. Introduction

Depuis le début du 20e siècle, les ultrasons ont suscité une attention considérable en raison de l'amélioration des effets chimiques et physiques dans de nombreux processus. Dans les années 1930, on a découvert que la sonication induisait la dégradation des polymères. La première preuve expérimentale de la formation de radicaux hydroxyles en solution aqueuse a été rapportée par Parke et Taylor (1956).

En raison de leur capacité à produire des espèces radicalaires (principalement le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui favorisent la dégradation des substances réfractaires dans l'eau, les ultrasons ont été considérés comme un procédé d'oxydation avancé (POA). Actuellement, ce procédé est un POA alternatif ayant le potentiel d'éliminer les polluants chimiques et microbiologiques dans les eaux usées en tant que technologie de traitement tertiaire. Les ultrasons présentent des avantages uniques par rapport aux autres AOP, comme l'absence d'ajout

de réactifs, la facilité de manipulation et la dégradation différentielle ou sélective en fonction de la nature du polluant.

II. Généralités sur les ultrasons

Les ultrasons sont des ondes acoustiques nécessaires aux humains avec des fréquences qui varient entre 16KHz et 100MHz[25] .une onde ultrasonore est une oscillation mécanique sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence, cette dernière devrait être divisée en fonction de sa fréquence et sa puissance en ultrasons à basse, haut et très haut fréquence, deux signes de base qui permettent de classifier les ultrasons sont la fréquence et la puissance, décrits à la figure 3[12, 25].

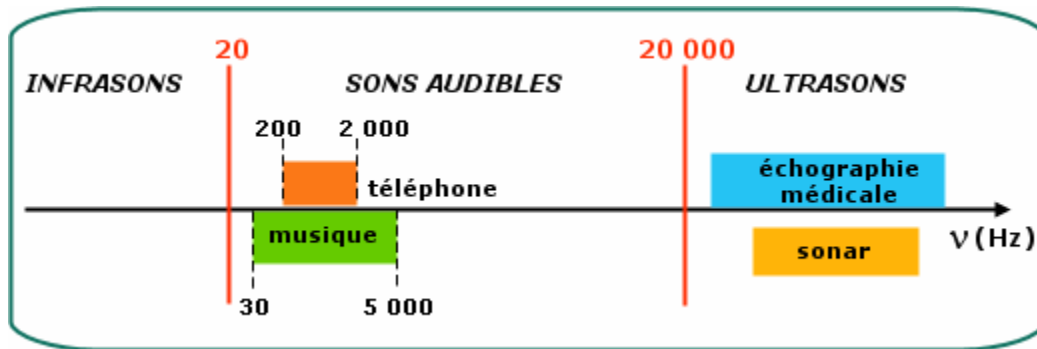


Figure 3 : Classification des ultrasons en fonction de leur fréquence et de leur puissance

- Selon l'échelle de fréquence, le domaine ultrasonore est différencié entre des ultrasons basse fréquence (16 à 100 KHz), des ultrasons de haute fréquence (100KHz à 1000 KHz) et finalement ultrasons de très haute fréquence (supérieure à 1MKHz)[26].
- Suivant l'échelle de puissance, Aune moment où il est inférieur à 1watt(W), les ultrasons sont de faible puissance, ici, il n'y a pas d'interaction de conflit vibratoire avec le matériau, et les ultrasons ne génèrent aucune modification du milieu qu'ils traversent, lorsque la puissance ultrasonore est supérieure à 10W, l'émission ultrasonore est susceptible de modifier le milieu traversé, et de celui-ci au niveau de domaine des ultrasons de puissance permet à ce remplacement d'être [26]:

- Une substance chimique après reformage du système de réaction qui se produit avec les radicaux libres, ...) cette dernière application est recommandée en sonochimie, qui 'est le domaine de l'utilisation des ultrasons dans les processus de structuration.
- Une substance physique suite à un dégazage ou un décapage[25, 27].

III. Génération des ondes ultrasonores

Il existe deux voies pour générer des ultrasons dans les éléments à tester [28]:

- Les méthodes avec contact, utilisant un transducteur électro-acoustique, et un oscillateur mécanique.
- Les méthodes dites sans contact, pour lequel des ondes ultrasonores sont produites sur la face de la pièce qui lui correspond, de toute manière valable pour activer les particules du milieu.

a. Transducteur :

Un traducteur est un dispositif qui génère des ondes ultrasonores et est communément appelé traducteur. Les transducteurs piézoélectriques transmettent l'énergie électrique en énergie mécanique ultrasonore (Figure 4)[29].

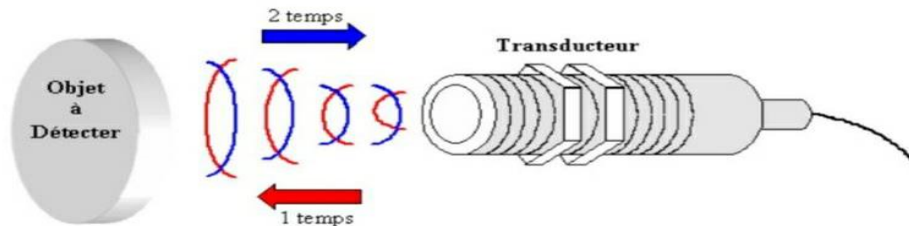


Figure 4: fonctionnement d'un transducteur.

b. Effet piézoélectrique :

Certains matériaux sont devenus électriquement polarisés lorsqu'ils ont été soumis à une contrainte mécanique. C'est l'activité piézoélectrique, qui a été explorée en 1880 par Pierre et Jacques Curie[28].

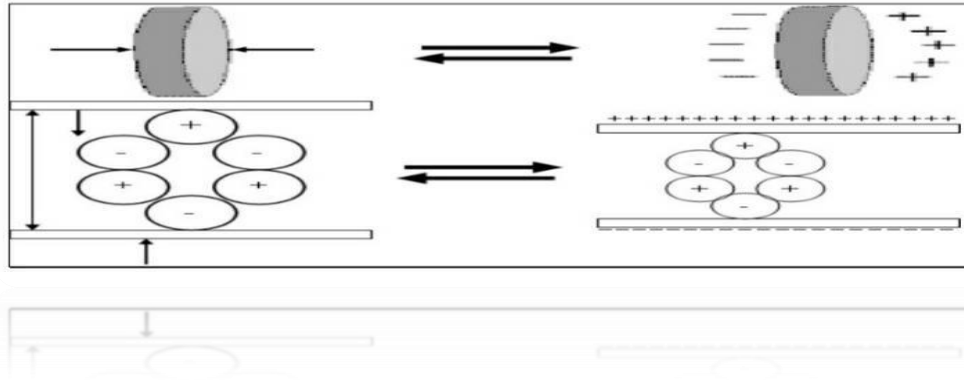


Figure 5 : principe de l'apiezoelectrique.

IV. Cavitation ultrasonore

Le phénomène physique dans lequel les ultrasons interfèrent avec le milieu sont connu début du siècle, pour être la cavitation, c'est-à-dire la création au milieu de cavités résonnantes, l'implosions de ces cavités donne l'énergie nécessaire pour stimuler les transformations physico-chimiques du milieu. Alors que les ondes ultrasonores sont distribuées dans un milieu liquide, elles vont transmettre aux particules qui composent le milieu un mouvement vibratoire, les molécules vont vibrer dans le sens de la position, et elles vont alternativement converger puis s'éloigner les unes des autres[30].

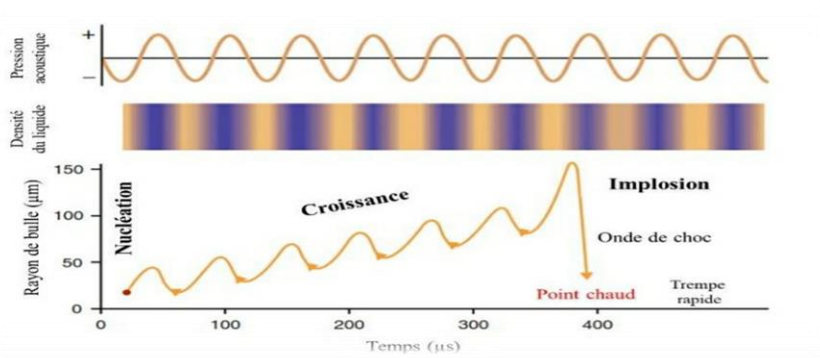


Figure 6 : Cycle de vie d'une bulle de cavitation ultrasonore.

Lors des phases de compression, la distance moyenne entre les particules se détériore, par contre, dans le cadre des phases de dilatation, la distance moyenne augmente lors de ces phases de dilatation, si la pression acoustique négative, qui accompagne le passage de l'onde, est suffisamment élevée pour conduire à ce que la distance moyenne entre les molécules formant le milieu soit supérieure à la distance de la molécule critique nécessaire à maintenir la cohésion du

liquide, celle-ci est rompue et des vides et des cavités se créent :des bulles de cavitation se forment[30, 31]. Les bulles de cavitation ne sont souvent pas vides, mais contiennent soit des gaz dissous dans le liquide, soit de la vapeur en équilibre avec le liquide (mélange des deux)[30].

La cavitation par ultrasonore est un processus en trois étapes : la formation de la bulle(nucléation), puis sa croissance et enfin son implosion, dans la phase naissance le condition c'est passage d'une onde ultrasonore dans le milieu liquide (irradiation d'un liquide), et formation de microbulles ; si la pression acoustique négative est suffisamment élevée, dans la phase croissance ;il faut que cavitation soit stable, enfin la phase croissance effondrement et sonoluminescence : il faut que les bulles atteignent une taille dite critique .

V. Réactions sonochimiques

La bulle de cavitation est un microréacteur, siège de toutes les réactions sonochimiques.Lorsque la sonolyse aqueuse se produit en présence de substances organiques dissoutes, un ensemble de processus chimiques peut se produire, principalement sur la nature physique et chimique du soluté. D'après la théorie du point chaud, les réactions sonochimiques peuvent avoir lieu dans trois régions comme le montre la figure 7 (i) à l'intérieur de la bulle de cavitation, (ii) à l'interface bulle-solution et (iii) dans la solution. Ainsi, pour autorisation de prédire le comportement de la molécule dans une solution aqueuse et sa capacité à pénétrer dans la bulle, interagir à l'interface, ou rester au cœur de la solution, pour étudier le rapport d'hydrophobicité (nombre de groupes hydrophobes sur le nombre de groupes hydrophiles) de nombreux composés organiques. Il a montré par exemple, pour un composé comme l'éthanol, qui présente deux sites d'hydrophobicité (atome de carbone), et un site d'hydrophile (groupe hydroxyle), son rapport d'hydrophobicité est 2.

Enfin, on conclut que lorsque le rapport d'hydrophobicité est faible, la possibilité de solubilité est plus grande, et la réaction sonochimique se produit principalement dans la solution, en ce qui concerne la localisation des réactions chimiques,

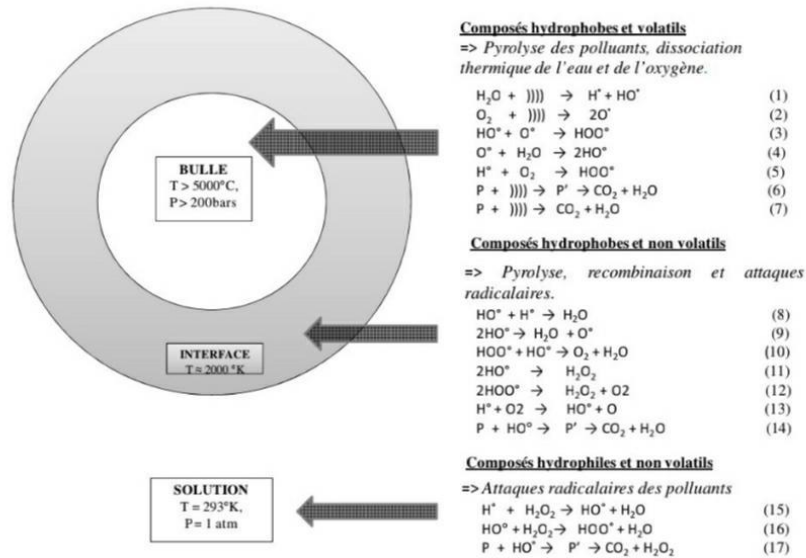


Figure 7 : Bulle de cavitation ;zones réactionnelles et réaction de dégradation des polluants.

VI. Paramètres influençant les réactions sonochimiques

La vitesse et le rendement des réactions qui surviennent après un déclenchement des ondes ultrasonores en milieu liquide sont susceptibles d'être affectés par de nombreux paramètres regroupés en 3 familles, à savoir : les paramètres liés à la technique, les paramètres liés au milieu réactionnel et les paramètres liés au composé à dégrader.

VI.1 Paramètres liés à la technique :

- **Puissance et intensité acoustique** : la cavitation acoustique est liée à la puissance des ultrasons affectant la population des bulles. En effet, l'augmentation de la puissance ultrasonore entraîne une augmentation du nombre de radicaux HO^\cdot .
- **Fréquence** : une racine radicalaire plus grande à haute fréquence qu'à basse fréquence.
- **pH** : le pH joue un rôle majeur dans la décomposition sonochimique des polluants chimiques en milieu aqueux, car il modifie ses propriétés physiques en ionisant les groupements fonctionnels, par exemple, un composé hydrophile est exposé une protonation lorsque le milieu est acide, et à partir de là, son hydrophobicité s'aggrave. Ainsi, la forme protonique devient prédominante. Dans ce cas, sa dégradation augmente, par contre, en milieu basique, il prend une forme ionique qui accroît sa solubilité et donc

ralenti sa décomposition. Cependant, la sonolyse d'une solution aqueuse saturée en air ou en azote, entraîne une diminution du PH du milieu.

Cette situation peut se justifier par la formation des acides nitreux et nitrique par oxydation du diazote.

- **Géométrie du réacteur** : conditionne la propagation de l'onde ultrasonore, qui affectent l'intensité de la cavitation et la propagation du processus de cavitation, par conséquent, la taille du réacteur doit être réglée de manière appropriée en fonction des attentes, la zone de concentration des substrats à décomposer, de la hauteur du liquide, etc.....
- **Propriétés physico-chimiques** : les propriétés physico-chimiques du milieu liquide (la tension superficielle, la viscosité etc...), vers lequel se déplacer le composé à dégrader, affectent principalement les performances d'un procédé sonochimique. Le processus de cavitation (taille initial des noyaux produit) s'accorder principalement sur ces caractéristiques. La possibilité de définir le début de la cavitation comme l'énergie minimale requise pour que le processus de cavitation soit approprié. Bref. Les propriétés physiques affectent le milieu de réaction chimique affecte fortement la cavitation acoustique, y compris les processus chimiques qui en résultent, qui s'améliorent ou non, conduisant à l'habilité du processus dans la détérioration des composés organiques.

VI.2 Paramètres liés au milieu réactionnel :

- **Tension superficielle** : la préférence pour une faible tension superficielle est rationnelle pour obtenir un bon profit pour le procédé. La tension superficielle affecte le volume des sphères donc le seuil de cavitation.
- **Viscosité** : la viscosité affecte le seuil de la cavitation, Au fur et à mesure qu'elle augmente, la puissance nécessaire pour atteindre simultanément le seuil de la cavitation. Augment également, en fait, les liquides visqueux nécessitent de grandes différences de pression acoustique pour pénétrer dans la cavitation.

La dynamique des bulles est affaiblie par dissipation de l'énergie dans les forces de cohérence du fluide, d'où la faible viscosité du fluide se traduit par un processus efficace.

- **Température** : un paramètre important qui a un effet complexe, car il convient à la viscosité du milieu, à la concentration des gaz dissous et à la pression de vapeur.

- **Gaz dissous** : une solution soumise aux irradiations ultrasonores nécessite des gaz dissous pour démarrer le processus de cavitation.

VI.3 Paramètres liés aux polluants à dégrader :

- **Concentration** : Lors d'une forte concentration du composé se décomposés à l'interface où s'érigent les radicaux HO \cdot , ces derniers se recombinent faiblement et interagissent efficacement avec le composé.
- **Hydrophobicité/ hydrophobie** : Ces propriétés jouent un rôle très déterminant dans la dégradation des composés par sonolyse. En plus, ces caractères dépendent fortement de la pression de vapeur et de la constante d'Henry.

CHAPITRE 2

Partie Expérimentale



Le travail de ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Inorganique et environnement (LCIE), université de Tlemcen. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

I. Produits utilisés

I.1.Réactifs

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. A l'origine un composé modèle, des réactifs de performance variables, des acides et des bases pour ajuster le pH, et divers réactifs utilisés dans le dosimètre, tous ces composés ont été utilisés sans purification préalable.

Tableau 03 : Produits chimiques utilisés dans cette étude

Produits	Formule brute	Qualité	Utilisation
Vert de malachite	$C_{46}H_{50}N_4.3C_2H_2O_4$	99%	Polluant modèle
Chlorure de sodium	NaCl	99%	Dosimètre
Sulfate d'ammonium et de fer (II) hexahydraté	$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2.6H_2O$	99%	
Iodure de Potassium	KI	99%-100%	
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Variation de pH
Acide sulfurique	H_2SO_4	95%-97%	
Sulfate de fer(III)	$Fe(SO_4)_3$	99%	Réactifs
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	10%	

I.2. Polluant de l'étude

Dans ce travail, le polluant utilisé comme modèle est un colorant cationique appelé le vert malachite (MG), également appelé vert d'aniline, vert basique 4, vert diamant B ou vert victoria B, nom IUPAC : 4-[(4-diméthylaminophényl) -phényl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline est un produit chimique toxique principalement utilisé comme colorant. Il peut être utilisé comme antiseptique topique ou pour traiter les parasites, les infections fongiques et les infections

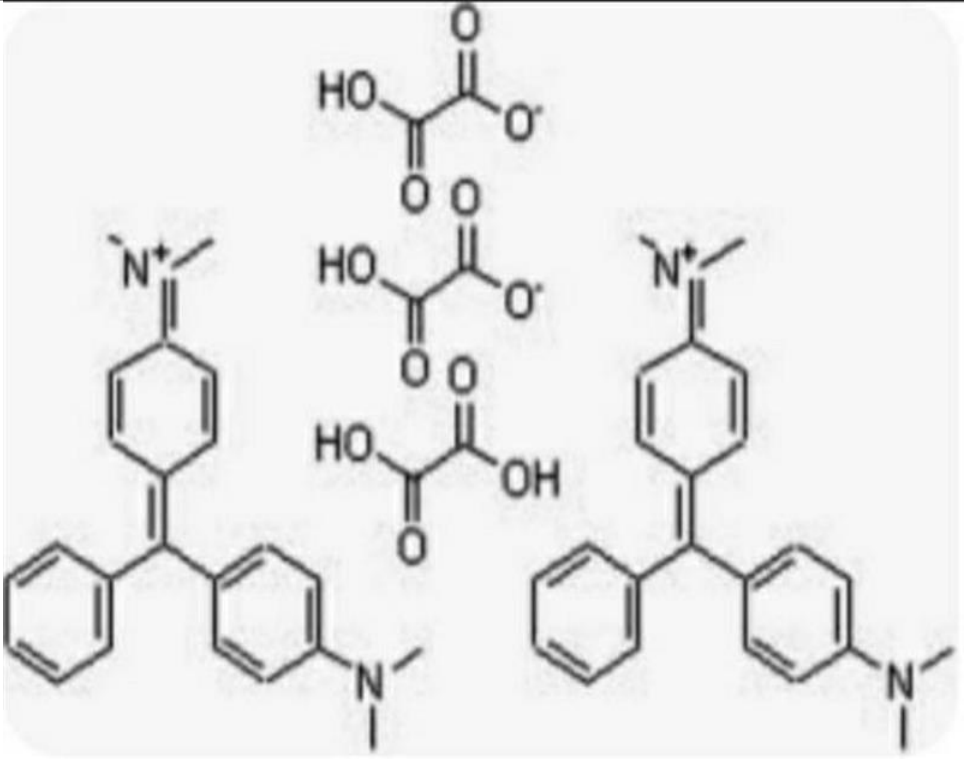

bactériennes chez les poissons et les œufs de poisson. Il est également utilisé comme colorant bactériologique.

Toutefois, en 1992, au Canada, il a été établi qu'il existe un risque important pour la santé des personnes qui consomment du poisson contaminé par le vert de malachite. Ce produit chimique a été classé dans la catégorie II des dangers pour la santé, car il s'est avéré toxique pour les cellules humaines et susceptibles de provoquer la formation de tumeurs du foie. Toutefois, en raison de sa facilité et de son faible coût de fabrication, il est encore utilisé dans certains pays où les lois sont moins restrictives, à des fins autres que l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine et de Taïwan ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. En 2006, la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis a également détecté du vert de malachite dans des fruits de mer importés dans ce pays pour la consommation humaine par la Chine, où l'utilisation de cette substance est également interdite dans l'aquaculture. En juin 2007, la FDA a bloqué l'importation de plusieurs variétés de fruits de mer en raison de la contamination persistante par le vert de malachite[]. Cette substance est interdite aux États-Unis depuis 1983 dans les applications liées à l'alimentation.

Les caractéristiques physico-chimiques de ce colorant, ainsi que leur structure sont données dans le tableau 04,

Tableau04 : caractéristiques physico-chimiques du Vert malachite.

Caractéristiques	Polluant cible : vert de malachite
Formule brute	$C_{46}H_{50}N_4 \cdot 3C_2H_2O_4$

Structure	
Numéro de CAS	2437-29-8
Couleur	Vert foncé 
Masse molaire(g/mol)	929.02
Densité apparente	400-500Kg/m ³
λ_{max}(nm)	617
Etat	Poudreux
Solubilité dans l'eau	110g/l à(24°C)
Point de fusion	159°C
pKa	pKa ₁ :1,3 pka ₂ :Environ 12,5
Odeur	Inodore
Nom systématique d'après IUPAC	[4-[[4-(diméthylamino)phényl]phénylméthyl-déne]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène]-diméthyl azane ;2-hydroxy-2-oxoacétate ;acide oxalique.

Ci-dessous sont les couleurs du vert de malachite, avec les zones des virages de pH.

Tableau05 : couleur du vert malachite en fonction pH

Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	forme basique incolore
zone de virage de pH	0,2 - 1,8	11,5 - 13,2	≥13,2

Détermination de longueur d’onde d’absorption maximale du colorant MG :

Afin de déterminer la longueur d’onde maximale λ_{max} avec laquelle nous allons travailler, le spectre UV-Visible de colorant utilisé dans cette étude est le vert malachite. Son spectre d’absorption présente trois bandes, une dans l’UV et deux dans le visible. La première à 316 nm et la seconde à 425 nm correspondent à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la troisième la plus intense à 617 nm correspondante à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (Figure 8). Cette dernière est responsable de la coloration bleu –vert qui caractérise le vert malachite.

A différents pH (figure 08), l’intensité des bandes caractéristiques du vert malachite diminue, ceci est expliqué par la délocalisation des électrons π ce qui traduit par l’effet hypochrome sur la bande d’absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

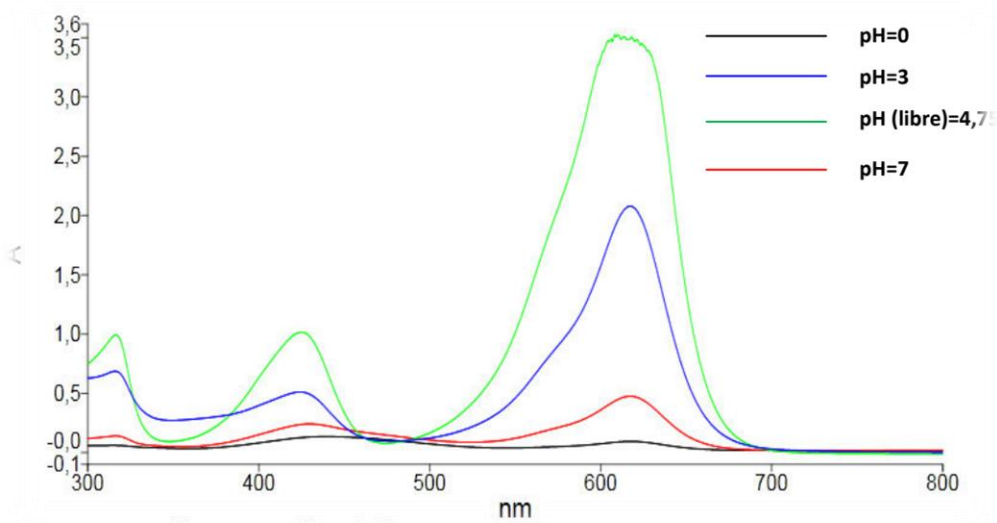


Figure 8 : Spectre d’absorption du vert malachite à différents pH du milieu, [MG]=20mg/L.



Figure 9: La coloration du vert malachite à différents pH.

Les coefficients d'absorption molaire (ϵ) aux longueurs d'onde d'intérêt pour une concentration massique de 20 mg/L sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 06 : Coefficient d'absorption molaire du MG à différentes longueurs d'onde

λ (nm)	316	425	617
ϵ ($M^{-1}.cm^{-1}$)	$3,256.10^4$	$3,353.10^4$	$1,088.10^5$

II.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une solution aqueuse, le colorant MG absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{max}=617nm$), pour cette étude de la loi de BEER-LAMBERT, nous avons effectué la mesure de l'absorbance pour différentes solutions du MG à des concentrations connues (5,10,15,20 mg/L). Les résultats sont disponibles sur la figure 10.

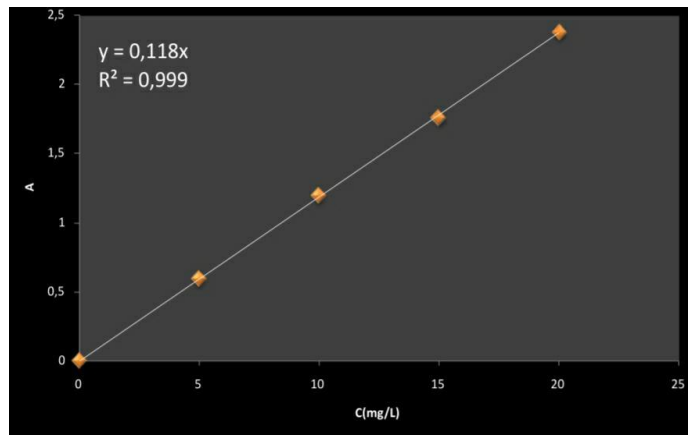


Figure 10 : Courbe d'étalonnage du colorant Vert Malachite (MG).

A partir de la figure 10, il est permis de commenter que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0,999 Formant une bonne convergence linéaire avec une pente

égale à 0,118. Ceci nous permet de parler que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée dans ce domaine de concentration, et à partir de là nous aide à lier la concentration à l'absorbance selon les relations suivantes :

$$A_{t=0} = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \dots\dots\dots(1)$$

$$A_{\text{un temps } t} = \epsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots(2)$$

On obtient le rapport (1) / (2) suivant :

$$A/A_0 = C/C_0 \dots\dots\dots(3)$$

Avec C/C_0 : la quantité de polluant restant en solution.

II. Synthèse du photocatalyseur

0.43g d'AgNO₃ ont été ajoutés à 100 mL d'eau distillée et ont été agités jusqu'à dissolution complète. Sous agitation intense, 100 mL de solution aqueuse de KH₂PO₄ (0.89gKH₂PO₄ +100 mL H₂O) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution ci-dessus pour former un précipité. Après avoir agité vigoureusement pendant 60 min, l'échantillon résultant a été recueilli par filtration et séché à 80°C.

III. Dispositif expérimental

III.1. Montage utilisé

▪ Réacteur sonochimique

La décomposition sonochimique du vert malachite a été réalisée dans un récipient cylindrique en verre, borosilicaté à double paroi, pour faire circuler l'eau de refroidissement du système, avec un volume de traitement totale 500mL (figure 11).

Des ondes ultrasonores d'une fréquence de 500KHz, et d'amplitude fluctuante sont émises à

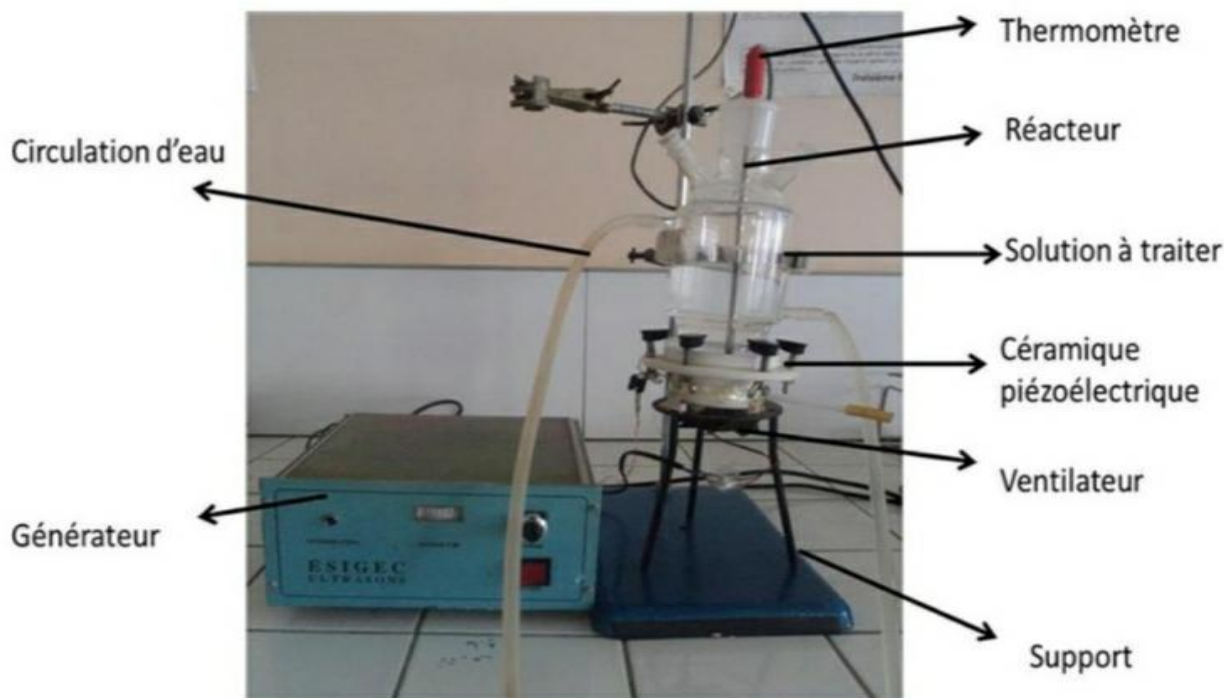


Figure 11 : Dispositif pour les procédés ultrasonores.

Travers un disque en céramique piézo-électrique de 4 cm d'épaisseur reposant au fond du réacteur (diamètre 5 cm) Pour éviter d'échauffer la céramique ce qui peut entraîner sa dilatation ainsi que sa rétraction, un ventilateur est construit dans le substrat du système. La source d'alimentation électrique est un générateur de haute fréquence (Radiocoms Systèmes ULV300A).

La température de la solution est contrôlée par un thermocouple de type TS400 immerger dans la solution. Cette solution est maintenue à une température stable à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ par un système de contrôle de température crythermostat (FISHER SCIENTIFIQUE ISOTEMP), pour éviter les variations thermiques créent par les ultrasons, ce qui peut affecter la cinétique de la réaction. Les échantillons ont été périodiquement prélevés.

▪ Réacteur photochimique

La photodissociation de polluant organique (MG) par les procédés photochimiques, a été réalisée selon une procédure photochimique dans un réacteur pyrex à disque compact de 500mL à double enveloppe, et une chemise pour maintenir une température stable. Le réacteur est placé

sur un agitateur magnétique, et la solution de vert de malachite est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique, la quantité (Volume) de cette traitement est de 500mL. Des échantillons sont prélevés périodiquement pour analyse. En mode, de dégradation photocatalytique, et sonocatalytique, sonophotocatalytique. Les échantillons dérivés sont soumis à une centrifugeuse (500tours/mn pendant 10minutes), pour isoler les particules de photocatalyseur, sonophotocatalyseur et sonocatalyseur de la solution.

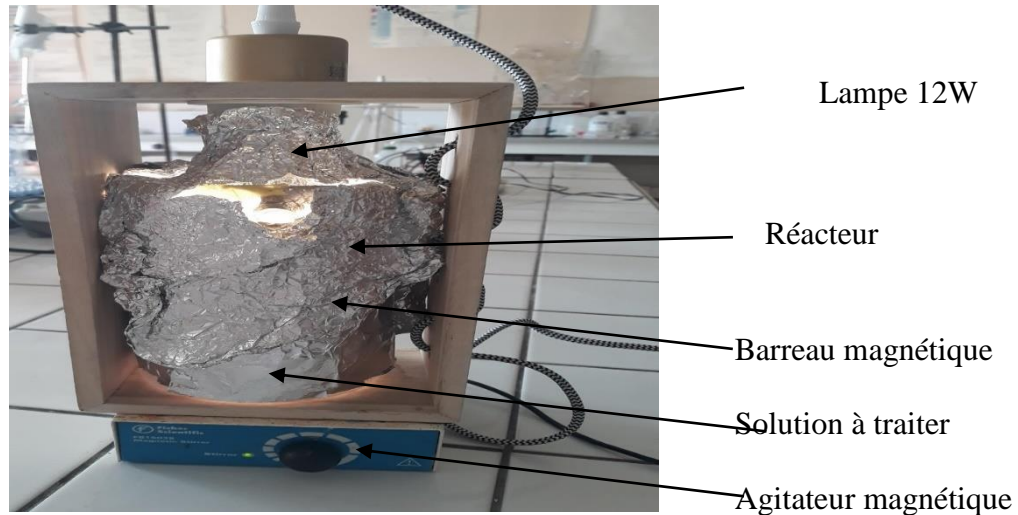


Figure 12 : Réacteur employé pour la photodégradation du colorant.

▪ Lampe

La crédibilité est que la quantité de rayonnement ultraviolet dans les ampoules LED est plus déficiente que toutes les lampes. à l'exception de cela, la quantité d'urée qui s'écoule de ces ampoules dans leurs zones extérieures par rapport à leur capacité de production à l'intérieur de la salle des lampes est très faible, de plus c'est plus sain et moins nocif. Pour cela on choisit une lampe LED de type 12W.

Avant d'utiliser la lampe, le réacteur était recouvert par un film d'aluminium pour se protéger du rayonnement diffus. la solution est en consommation constante, agitation continue, pour protéger la cohérence du système réactionnel.

III. Méthodes d'analyse

III.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La détermination de la teneur en colorant utilisé dans les différentes solutions s'effectue au moyen du spectrophotomètre de la forme visible des rayons ultraviolets de type Perkin Elmer-Lambda 25. Ce mécanisme d'analyse permet de connaître la longueur d'onde maximale d'absorption de l'échantillon, qui est une propriété de la molécule. Des calculs d'absorbance pour les composants dans l'UV-Visible et le rayonnement approximatif, ont été effectués par application de la loi de Beer-Lambert.



Figure 13 : Un spectrophotomètre UV-Visible

Un spectrophotomètre est se compose d'un lien exceptionnel en trois parties :

Source lumineuse : il s'agit d'une lampe à évacuation au deutérium utilisée dans la gamme de longueurs d'onde.

Monochromateur : le composant principal est la grille, le filtre de couleur ou le prisme, qui comprend le rôle de séparations du rayonnement sur lequel la mesure a lieu.

Cuve : Présentant soit le modèle, soit la source, elle doit être transparent à la radioactivité calculée.

Détecteur : il s'agit d'une photodiode (semi-conducteur), lorsqu'un faisceau monochromatique de rayonnement incident d'intensité I_0 traverse un matériau coloré. Surveillez l'absorption d'énergie pour que l'intensité du faisceau I est plus faible.

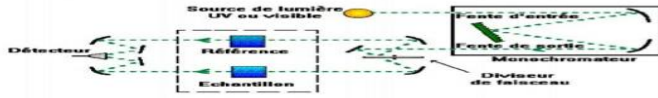


Figure14 : Schéma d'un spectrophotomètre.

▪ **Le principe**

Cette absorption monochromatique est représentée par la loi de Beer-Lambert qui s'incarne dans la formule :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots (3)$$

Avec : A : Absorbance,

I_0 : intensité du rayonnement incident,

I : intensité du faisceau émergent,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire spécifique ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$),

l : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C : concentration du soluté (mol/l).

Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La détermination de la composition du photocatalyseur Ag_3PO_4 , l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est nécessaire. Le spectre du matériau obtenu a été enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} dans un spectrophotomètre Perkin-Elmer.



Figure 15 : Spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer

Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX), ou diffraction des poudres de rayons X, utilise des rayons X sur des échantillons organiques et inorganiques cristallins. Les rayons sont diffractés selon un schéma déterminé par la position, la disposition et la taille des constituants du cristal. Les photons diffusés, qui peuvent subir des interférences ultérieures, conduisent à un schéma de diffraction caractéristique, qui est spécifique à la poudre cristalline et peut servir d'"empreinte digitale". La sensibilité se situe généralement entre le microgramme et le milligramme. Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) du matériau a été effectué sur un diffractomètre « Rigaku Mini Flex 600 » disponible à la faculté des Science-Université de Tlemcen. Nous avons fait la mesure dans la plage d'angle (2θ) de 2 à 40° et elle a été balayée avec un pas de 0,02°. La vitesse de numérisation utilisée est 4deg/min



Figure 16 : Diffractomètre "Rigaku Mini Flex 600

III.2. Le pH mètre

Les mesures du pH ont été réalisées avec un pH-mètre à présentation numérique de marque (consort C3030) avec une électrode combinée.

Pour déterminer, ajuster le pH de la solution de vert malachite (MG), nous avons également utilisé :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration molaire 1M.
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire 1M.

III.3. La centrifugeuse

La technique de centrifugation est mise en œuvre à l'aide d'une centrifugeuse pour protéger l'isolement de la solution hétérogène du vert de malachite/ Ag_3PO_4 . Préalablement à la réalisation

Des analyses UV/Vis.

CHAPITRE 3



Résultats et Discussion |

Caractérisation du réacteur sonochimique.

L'irradiation par les ondes ultrasoniques induit une cavitation dans une solution, et une action chimique déclenchée par des radicaux qui se produit. Cette action chimique serait la plus efficace dans la région des fréquences de plusieurs centaines de kilohertz. L'application de la sonochimie basée sur l'action chimique ultrasonique reste à l'échelle du laboratoire et n'a pas encore atteint l'échelle pratique industrielle[32, 33].

Afin de réaliser des applications pratiques de la sonochimie, il est nécessaire d'augmenter l'échelle des réacteurs sonochimiques. Pour cela nous avons utilisé un réacteur sonochimique cylindrique de 500 kHz qui est long dans la direction de l'irradiation, et nous avons utilisé la calorimétrie et la dosimétrie de l'iodure de potassium (KI), pour évaluer l'efficacité de la réaction sonochimique et le champ de réaction du réacteur.

I.1. Méthode calorimétrique

La puissance ultrasonore fournie au milieu est mesurée par calorimétrie. Cette méthode est classiquement utilisée pour caractériser thermiquement un réacteur à ultrasons en surveillant le changement de température du milieu irradié[34]. Le réacteur est soigneusement isolé thermiquement et une sonde de température est placée dans le réacteur pour confirmer l'homogénéité de la température à l'intérieur du milieu irradié.

Avant la calorimétrie la température du liquide à l'intérieur de la cuve est réduite de 5°C par rapport à la température ambiante, et la mesure s'arrête lorsque la température du liquide irradiée est supérieure de 5°C à la température ambiante. En supposant que le réacteur est isolé thermiquement, la puissance ultrasonore est obtenue par le bilan énergétique suivant :

$$P_{ac} = m C_p (dT/dt) \dots\dots\dots (4)$$

- m (g): la masse du liquide soumise aux ultrasons (l'eau en général),
- $C_p(J/Kg.K)$: la capacité calorifique du liquide,
- dT/dt : est la pente de la courbe expérimentale au point où la température de l'eau irradiée par les US est égale à la température ambiante.

a. Mise en œuvre

La mesure de la température par un thermocouple est effectuée pour des puissances variables, varie de 20 à 100 W, et pour chaque puissance la mesure dure 300 secondes et chaque manipulation est répétée au moins 3 fois afin de vérifier l'efficacité des résultats.

b. Résultats expérimentaux

L'augmentation de température en fonction du temps reçu pour chaque puissance électrique fournie par le transformateur de puissance est représentée dans la figure 17. Nous concluons que la puissance électrique de 80W correspond à une puissance calorimétrique de 22W, soit un rendement de mesure calorimétrique allant jusqu'à 27,5% pour le transducteur utilisé.

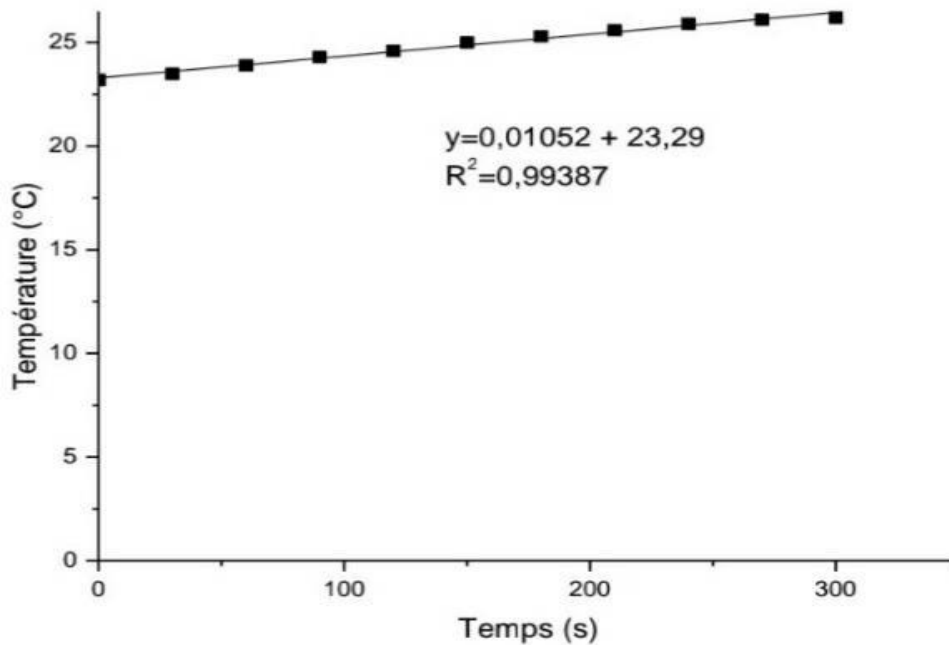


Figure 17: Variation de la température en fonction du temps lors de la sonolyse de l'eau distillée (conditions opératoires : $V = 500 \text{ mL}$; $f = 500 \text{ kHz}$, $P_{\text{élect}}=80\text{W}$).

Nous remarquons que la température augmente en fonction du temps et la puissance acoustique est calculée en appliquant l'équation 2. Selon la figure 18 la puissance acoustique cédée de la solution est proportionnelle à la puissance électrique fournie par le générateur.

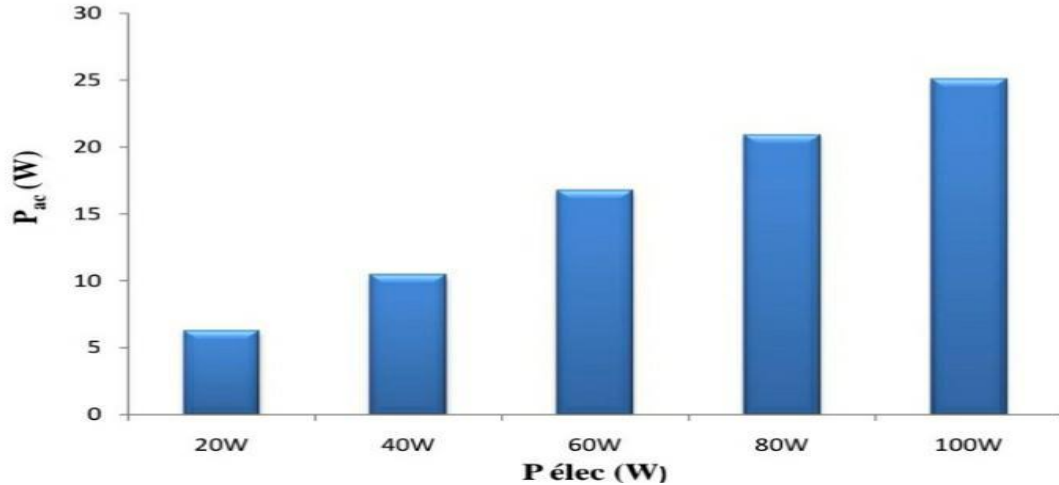


Figure 18 : la variation de la puissance acoustique

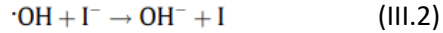
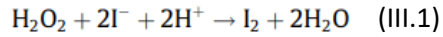
I.2. Dosimétrie

a. Dosimétrie KI (Réaction de weissler)

- Principe

Dans la méthode de dosimétrie du KI, la détermination de l'activité de cavitation est basée sur le fait que les ions iode dans une solution aqueuse de KI peuvent être transformés en molécules d'iode sous irradiation ultrasonique. La libération d'iode peut donc être utilisée pour mesurer la cavitation acoustique. Lorsque la solution aqueuse d'iodure de potassium (KI) est irradiée, une oxydation se produit et les ions I sont oxydés par les radicaux générés pour donner I₂.

L'excès d'ions I⁻ présents dans la solution réagit avec I₂ pour former I₃⁻. Les quantités d'ions I₃⁻ peuvent être quantifiées par spectrophotomètre UV à 353 nm [35]. Les principales réactions qui se produisent dans cette méthode sont présentées ci-dessous (réactions) :



- **Mode opératoire**

150 mL d'une solution de KI (0,1M) est irradié pour un temps de sonolyse de 60 min, sous une fréquence de 500 KHz et une puissance électrique imposée de 80W. L'oxydation de KI a été suivie par mesure spectrophotométrique à 353 nm. Les résultats de la dosimétrie de KI montrent très clairement que l'augmentation de la puissance électrique a un impact sur l'oxydation de KI.

- **Résultats**

La cinétique de génération de I_3^- lors de la sonolyse pendant 500KHz et 80W est illustrée sur la figure 19. Les résultats de cette figure montrent que la concentration de I_3^- progresse linéairement avec le temps pendant 60 minutes de sonolyse et que la quantité de I_3^- formé est de $83,72\mu\text{M}$ pour un volume de 500mL.

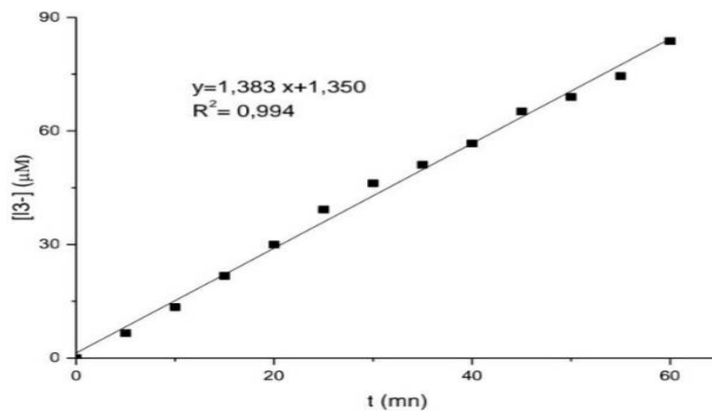


Figure 19 : la quantité de triiodure formée en fonction du temps

(Conditions opératoires : V=500mL, f(US)=500KHz, P_{élect}=80W).

I. Caractérisation du matériau Ag_3PO_4

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

Comme le montre la figure 20, le diagramme XRD de l' Ag_3PO_4 préparé dans ce travail est en bonne conformité avec les données standard (JCPDS No. 06-0505), indiquant la formation de la phase Ag_3PO_4 pure avec une structure cubique centre et un groupe spatial de $p43n$ [36, 37]. Les pics de diffraction intenses et bien définis suggèrent que l'échantillon d' Ag_3PO_4 est bien cristallisé et il n'y a pas d'impuretés observées dans les schémas XRD.

Les pics de diffraction observés correspondent bien au fichier standard JCPDS de Ag_3PO_4 (fiche JCPDS n° 06-0505)[35]. Les diagrammes de diffraction des matériaux montrent des pics à $21,18^\circ$, $29,98^\circ$, $33,58^\circ$, $36,88^\circ$, $48,08^\circ$, $55,28^\circ$, $57,58^\circ$, qui correspondent aux plans (110), (200), (210), (211), (310), (320) et (321), respectivement.

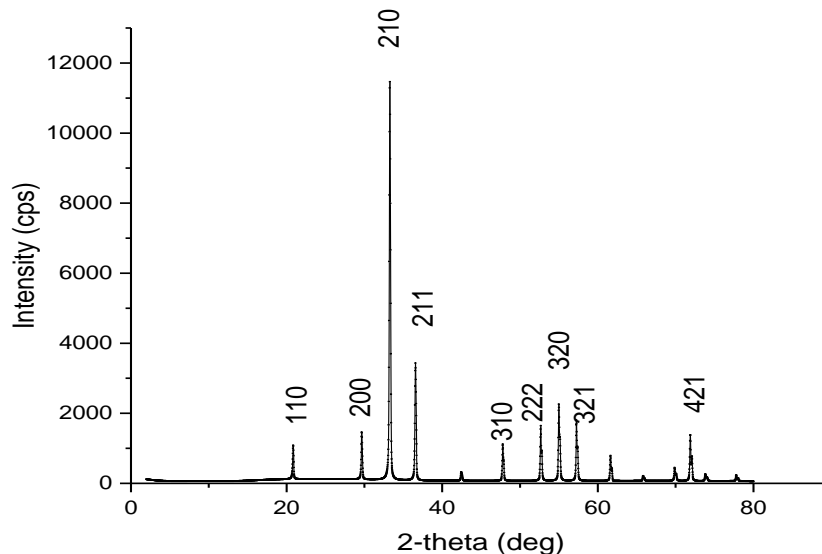


Figure 20 : Diffractogramme du matériau Ag_3PO_4 .

2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR)

La figure 21 , montre le spectre infrarouge du matériau préparé dans cette étude (Ag_3PO_4). En analysant le spectre, les bandes présentent sont distribuées à :

- La bande intense à 560 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion $\text{O}=\text{P}-\text{O}$ [38]
- La bande intense à 1010 cm^{-1} est attribuée à la vibration asymétrique de $\text{P}-\text{O}$ [39, 40].
- La bande à 1384 cm^{-1} est attribuée à la vibration asymétrique de $\text{P}=\text{O}$ [39].

- Deux bandes fortes à 3150-3500 et 1662 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation et à la déformation O-H des molécules d'eau, qui ont été absorbées sur l' Ag_3PO_4 [40].

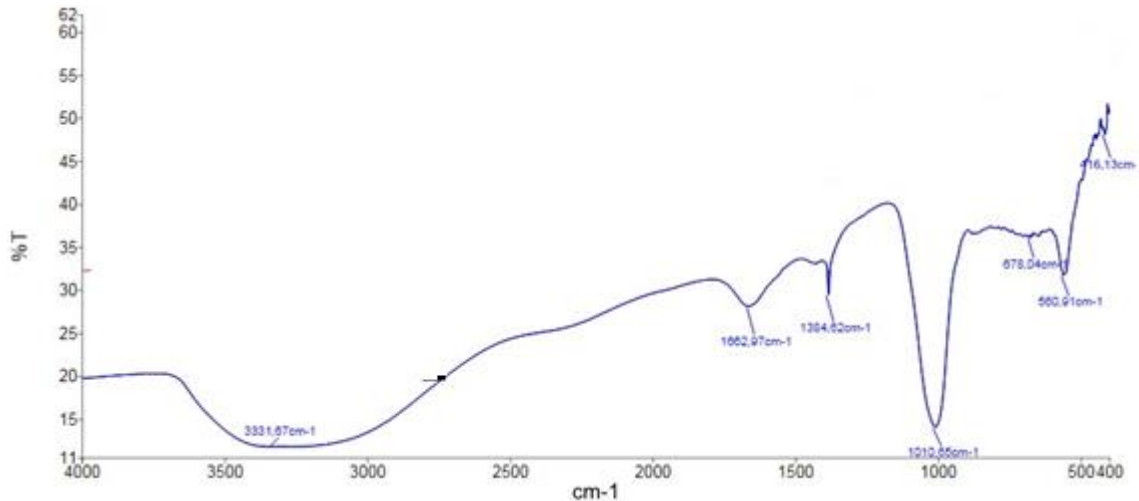


Figure 21 : Spectres infrarouge du matériau Ag_3PO_4 .

II. Dégradation du MG par les procédés sonolytiques.

III.1 La Sonolyse du MG

a. Effet du pH initial

Le pH de la solution est un facteur crucial qui détermine le taux de décomposition et donc l'efficacité globale du pesticide éliminé. L'effet du pH sur la dégradation sonochimique du vert de malachite a été examiné pour des pH allant de 3 à 7 pour une concentration initiale de 20 mg/L et un volume de 500 mL.

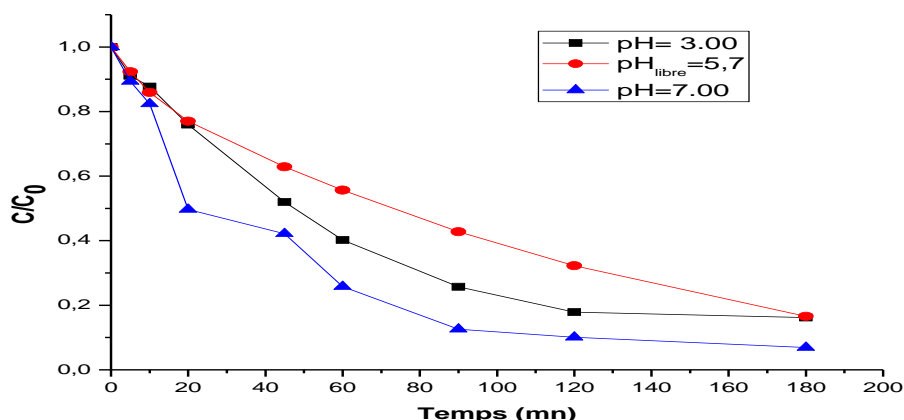


Figure 22: Effet du pH sur la dégradation sonolytique (US) du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500\text{mL}$, $[MG]=20\text{mg/L}$, $P_{\text{élect}}=80\text{ W}$, $f=500\text{KHz}$, $T=20\pm 1^{\circ}\text{C}$).

Tableau 07 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US seul de pH.

pH	3	5,7	7
Rendement(%)	84	83.5	93.1

Les résultats de la figure et tableau montrent que les rendements d'élimination a été reçue pour le colorant est meilleure à pH=7 avec un rendement 93.1%. 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 bas, la dégradation est moins importante, car la molécule est plus hydrophile, et elle tend à s'éloigner de l'interface bulle/solution[41].

b. Effet de la puissance électrique

D'après les études examinées, la puissance acoustique joue un rôle important dans la dégradation sonochimique des colorants [42, 43]. L'élimination sonolytique du MG (20mg/L) en solution aqueuse a été mise en œuvre en variant les puissances électriques (60, 80, 100 W). Nous analysons la figure, Les résultats montrent clairement que la réactivité sonochimique augmente proportionnellement à la puissance acoustique. La dégradation du MG sous la puissance électrique de 80W et de 100 W est la même avec un rendement de 94%. les chercheurs ont

expliqué ceci : Une augmentation de la puissance acoustique conduit à une augmentation du taux et du nombre de bulles de cavitation et à une augmentation de la concentration des radicaux HO[·] générés [44].

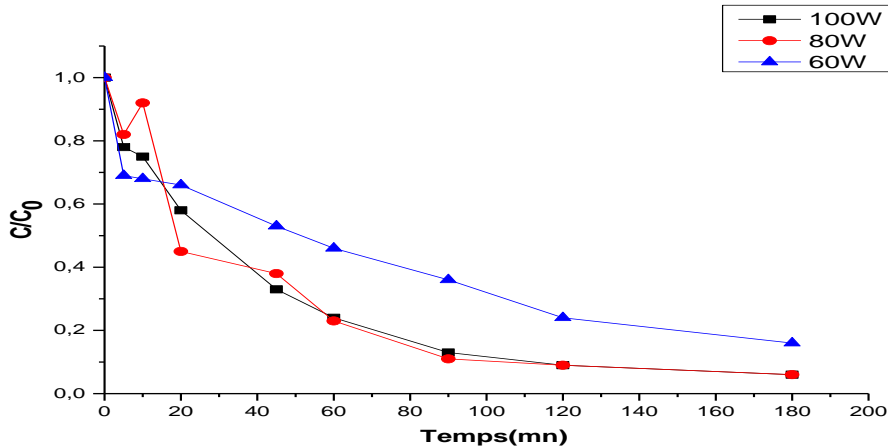


Figure 23 : Effet de la puissance sur la dégradation du MG par la sonolyse.

(Conditions opératoires : $V_{MG}=20\text{ppm}$, $P_{\text{élect}}=80\text{W}$, $\text{pH}=7$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$).

c. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration de MG sur la dégradation sonolytique a été étudié en faisant varier sa concentration entre 5 et 20 mg/L. nous observons que la dégradation sonolytique suivait une cinétique de premier ordre en fonction de la concentration de MG. Les courbes de la[MG] en fonction du temps étaient linéaires (données non présentées). Les résultats sont représentés sur la figure 24 et le tableau 08.

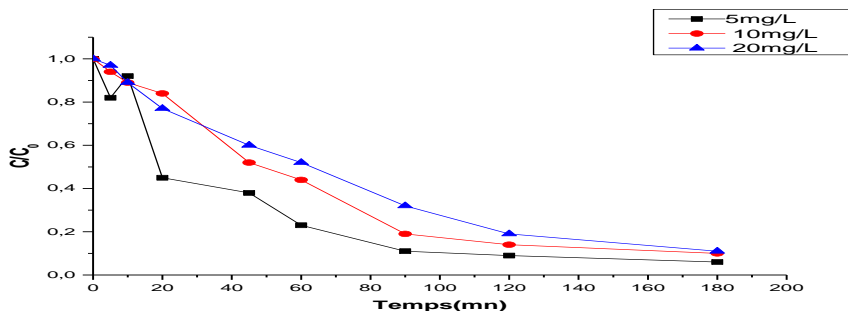


Figure 24 : Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonolytique du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500\text{mL}$, $f=500\text{KHz}$, $\text{pH}=7$, $P_{\text{élect}}=80\text{W}$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau 08 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US seul, effet de pH.

Concentration du colorant (mg/L)	5	10	20
Rendement (%)	94	90	89

En analysant la figure, nous pouvons dire que la dégradation diminue lorsque la concentration initiale de MG augmente. Cet acte 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 $\bullet\text{OH}$ à cause de la non-sélectivité de ces derniers[43].

III.2. La Sonocatalyse du MG

La combinaison de la sonochimie et de la catalyse peut être utilisée pour réaliser un certain nombre de réactions chimiques dans des conditions de travail pratiques (par exemple, des temps de réaction plus courts), contrairement aux méthodes plus conventionnelles[45]. Les réactions hétérogènes se déroulent via des intermédiaires ioniques provoqués par des effets mécaniques, tandis que la réaction radicale est principalement renforcée par la sonication. Dans le cas où les mécanismes radicaux et ioniques conduisent à d'autres produits, les ultrasons peuvent favoriser la réaction radicale, ce qui peut également fournir de nouvelles voies de synthèse[46].

La règle fondamentale de la sonocatalyse est la diffusion et la sorption des principaux composants sur une surface solide, suivies d'une série de réactions chimiques hétérogènes sur les sites actifs [47]. Dans un système de réaction hétérogène, l'amélioration de la réaction chimique est principalement due à des effets physiques. Les phénomènes physiques améliorent le transfert de masse à partir d'un mélange turbulent et d'un flux acoustique, génèrent une érosion par cavitation aux interfaces liquide-solide et sont responsables de la déformation des surfaces solides[48].

Dans cette recherche, le photocatalyseur Ag_3PO_4 est synthétisé par co-précipitation et utilisé pour la dégradation du Vert Malachite dans des solutions aqueuses. L'effet de plusieurs paramètres influençant l'efficacité de l'élimination, tels que le pH, la quantité de photocatalyseur, la concentration initiale du colorant et le temps de dégradation, a été étudié et optimisé.

a. Effet du pH initial

Pour l'évaluation, l'effet des pH compris entre 3 et 7 est étudié. La figure 25 montre que l'efficacité de dégradation la plus élevée est obtenue à pH =7, avec un pourcentage d'élimination d'environ 93 %. Ce pH est choisi comme pH optimisé pour les expériences suivantes.

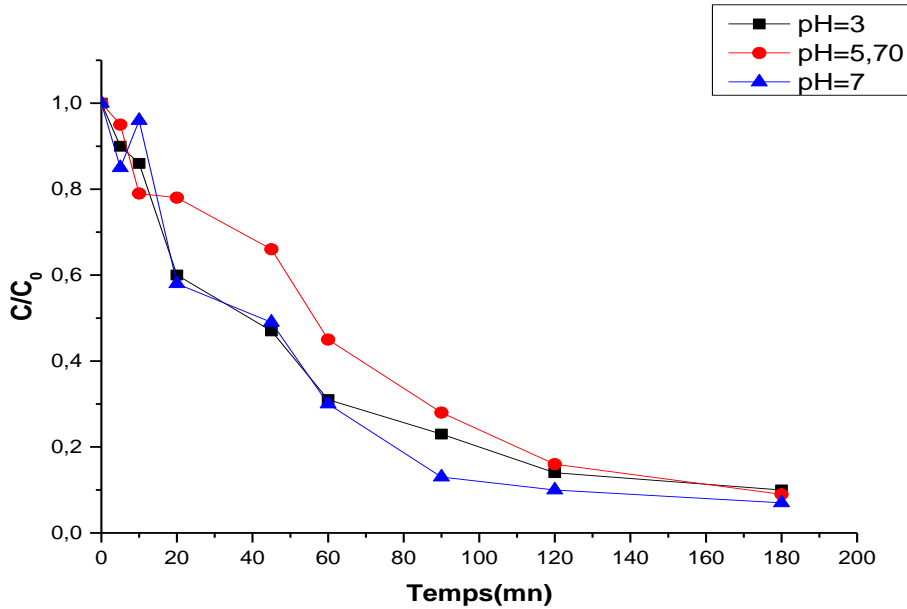


Figure 25 : Effet du pH sur la dégradation sonocatalytique du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500\text{mL}$, $f=500\text{KHz}$, $[MG]=20\text{ppm}$, $P_{\text{élec}}=80\text{W}$, $[Ag_3PO_4]=1\text{g/L}$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau 09 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US/ Ag_3PO_4 - effet de pH.

pH	3	5,7	7
Rendement(%)	90	91	93

b. Effet de la concentration de photocatalyseur $[Ag_3PO_4]$

La quantité du photocatalyseur est l'un des paramètres les plus importants dans les techniques de POA. L'augmentation de la dose d'adsorbant fournit plus d'électrons et de trous et produit ensuite des radicaux hydroxyles. Pour l'étude de ce paramètre, 0,25 à 1 gr de nanocatalyseur Ag_3PO_4 est utilisé. La figure montre qu'avec l'augmentation du dosage du matériau, le pourcentage d'élimination du MG augmente. L'efficacité d'élimination la plus élevée a été obtenue à 1 g/L de catalyseur. En accord avec ces résultats, il est montré que le Rendement de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à ce qu'elle

atteigne la concentration maximale du photocatalyseur égale à 1g/l jusqu'à ce que le rendement de dégradation a atteint 48% [17].

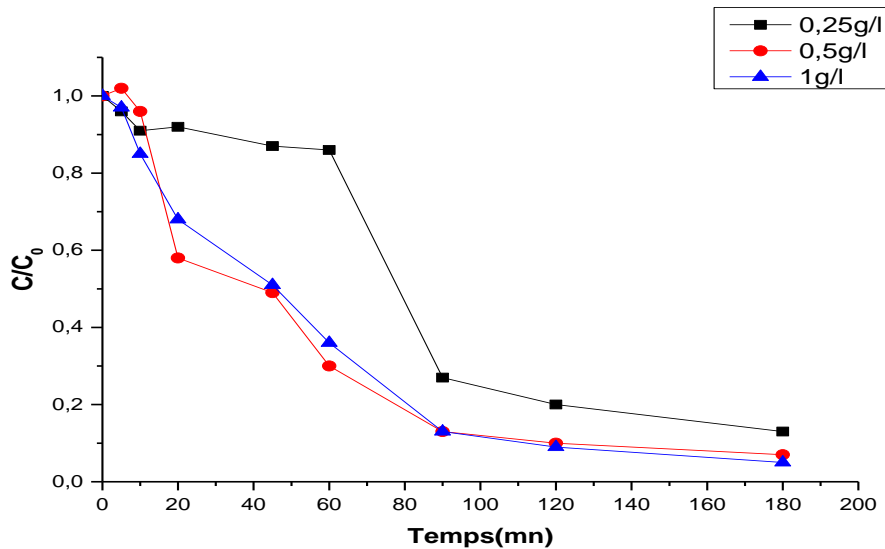


Figure 26 : Effet de la concentration de photocatalyseur sur la dégradation sonocatalytique du MG (Conditions opératoires : $V_{MG}=500ML$, $f=500KHz$, $P_{élect}=80 W$, $pH=7$, $T=20\pm 1^{\circ}C$).

Tableau 10 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US/ Ag_3PO_4 , effet de concentration du photocatalyseur.

Concentration du photocatalyseur (g/L)	0,25	0,5	1
Rendement(%)	85	93	95

c. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour obtenir le meilleur pourcentage d'élimination de MG avec le photocatalyseur Ag_3PO_4 , nous avons examiné la concentration initiale de vert malachite entre 5 et 20 mg/L. Comme le montre la figure 27, le meilleur pourcentage d'élimination a été obtenu à la concentration initiale de 5 mg/L. En raison de l'adsorption rapide des molécules de MG sur la surface du matériau Ag_3PO_4 par l'augmentation de la concentration du colorant, un nombre élevé de radicaux hydroxyles est nécessaire pour la dégradation du colorant.

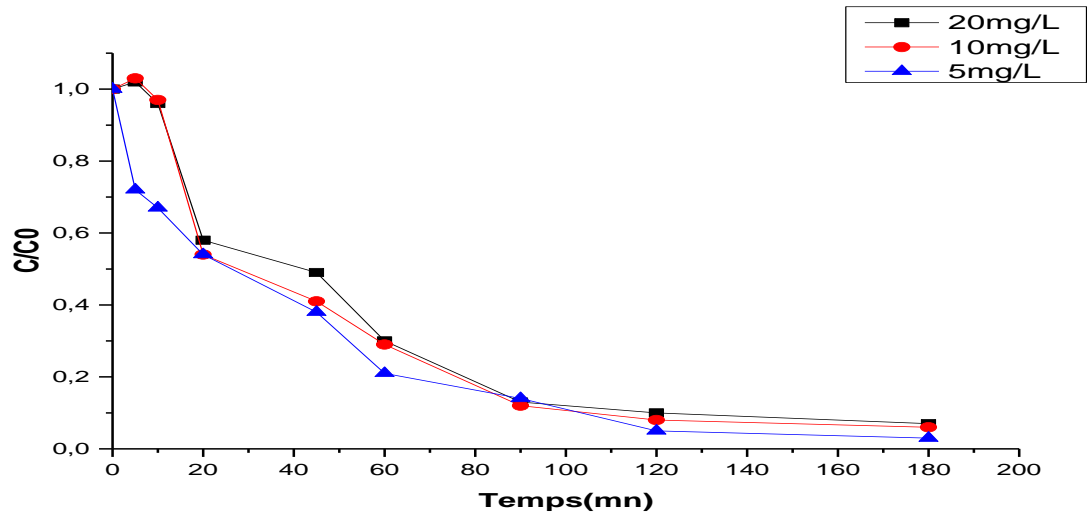


Figure 27: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonocatalytique du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500\text{mL}$, $f=500\text{KHz}$, $\text{pH}=7$, $P_{\text{elec}}=80\text{W}$, $[\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 1\text{g/l}$, $T=20\pm 1^\circ\text{C}$).

Tableau 11 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US/ Ag_3PO_4 , effet de concentration du colorant.

Concentration initial du colorant (mg/L)	5	10	20
Rendement(%)	97	94	93

III.3.La Sonophotocatalyse du MG

a. Effet du pH initial

Dans le cas de procédé sonophotocatalytique, avec même mise en œuvre, ajoute seulement lampe $\text{UV}_{\text{LED}12\text{W}}$, les résultats sont présentés sur la Figure 28, tableau 12.

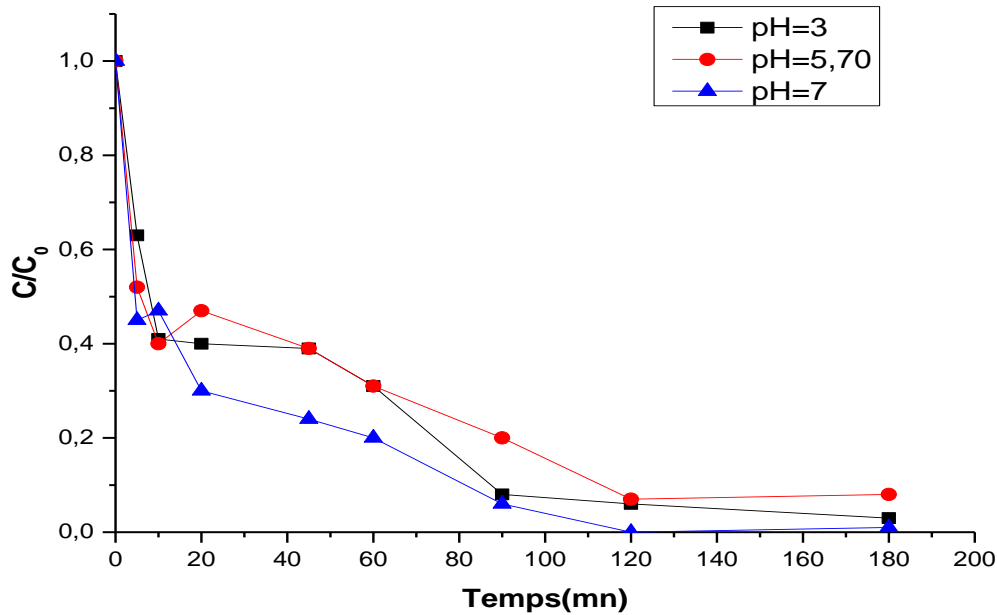


Figure 28: Effet du pH sur la dégradation sonophotocatalytique du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500$ mL, $f=500$ KHz, $[MG]=20$ ppm, $P_{elec}=80$ W, $[Ag_3PO_4]=1$ g/l, UV_{LED12w} , $T=15^\circ C$).

Tableau12 : Rendement de dégradation du MG par le procédé US/ Ag_3PO_4 / UV_{LED12w} , effet de pH.

pH	3	5,7	7
Rendement(%)	94	91,5	100

b. Effet de la concentration de photocatalyseur [Ag_3PO_4]

L'influence de la concentration de photocatalyseur sur la dissociation du MG a été explorée par sonophotocatalyse avec trois concentrations différentes [Ag_3PO_4], (0,25,0,5,1 g/l). Nous avons réalisé une série d'expériences 20 mg/ L, sous irradiation UV_{LED12w} pendant le temps 180 min, à pH de solution égale pH=7.1. l'effet de la concentration de sonophotocatalyse ($US/Ag_3PO_4/UV_{LED12w}$) sur la dégradation de colorant est représenté par la figure 29.

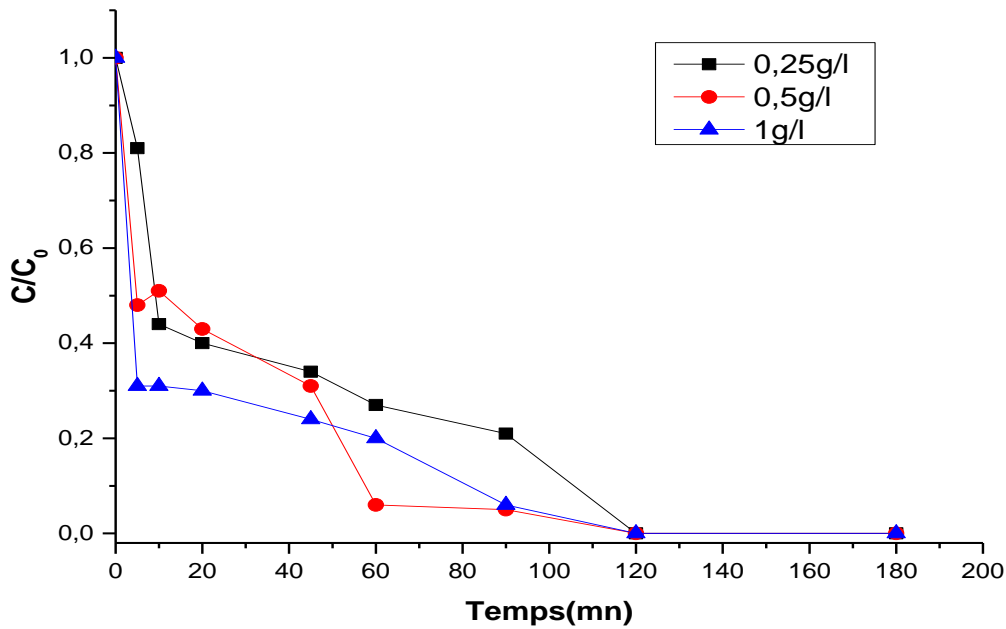


Figure 29: Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation sonophotocatalyse du MG,

(Conditions opératoires : $V_{MG}=500\text{mL}$, $f=500\text{KHz}$, $\text{PH}=7$, $P_{\text{élec}}=80\text{W}$, $T=15\pm 1^\circ\text{C}$).

Par conséquent, les résultats des taux de dégradation sont indiqués dans le tableau 13,

Concentration du photocatalyseur (g/l)	0,25	0,5	1
Rendement (%)	98,2	97,5	99,5

Tableau 13 : Rendement de dégradation du MG par le procédé $\text{US}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UV}_{\text{LED}12\text{ W}}$, effet de la concentration du photocatalyseur.

Ceci est montré d'après le fait que l'augmentation de la masse de photocatalyseur nous allons voire une augmentation de rendement de $[\text{Ag}_3\text{PO}_4]$.

c. Effet de la concentration initiale du colorant

L'efficacité de la concentration initiale de MG sur l'oxydation de l'activateur acoustique de MG a été étudiée, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Nous simulons la progression de la rétraction du MG par sonophotocatalyse en suspension aqueux, représenté sur la figure 30, tableau 14.

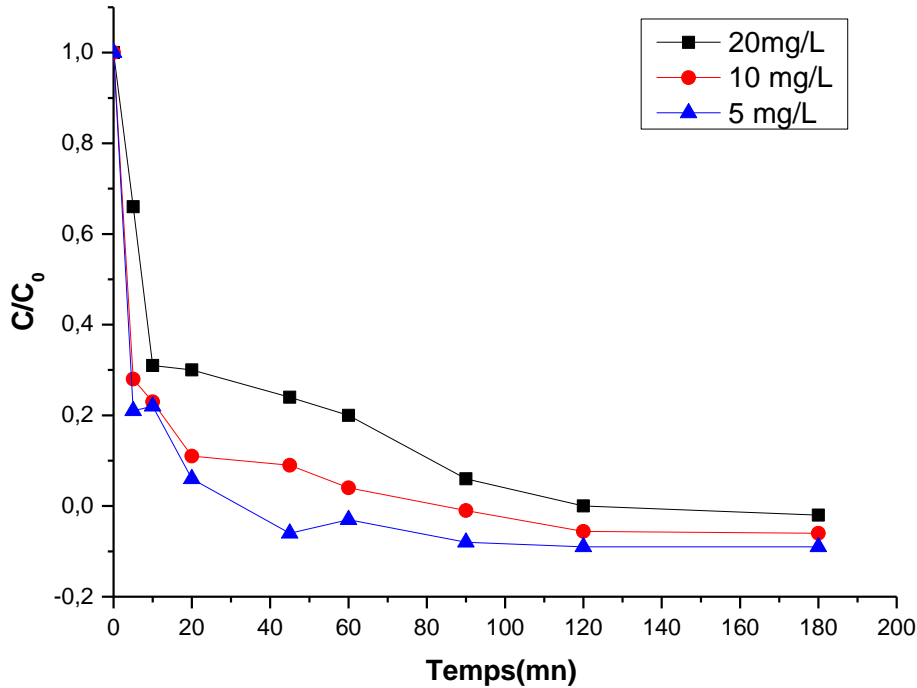


Figure 30: Effet de la concentration du colorant sur la dégradation sonophotocatalytique (Conditions opératoires : $V_{MG} = 500\text{mL}$, $\text{pH} = 7$, $P_{\text{élect}} = 80\text{W}$, $f = 500\text{KHz}$, $T = 15 \pm 1^\circ\text{C}$).

Concentration du colorant (mg/L)	5	10	20
Rendement (%)	100	98,2	97,5

Tableau 14 : Rendement de dégradation du MG par le procédé $\text{US}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{UV}_{\text{LED } 12\text{W}}$, effet de la concentration du colorant.

Les résultats ont montré que l'influence de décoloration du MG était inversement proportionnelle à sa concentration initiale. En conséquence, une augmentation de la concentration du colorant initiale de 5, 10, 20 mg/L, induit une diminution de la décoloration sonophotocatalytique.

III. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancés

La dégradation du MG au cours de la sonolyse (US), de la sonocatalyse (US + Ag_3PO_4), de la photocatalyse (UV + Ag_3PO_4) et de la sonophotocatalyse (US + UV + Ag_3PO_4) est étudiée

avec une concentration initiale de colorant de 20mg L^{-1} et une quantité fixe de catalyseur de 1 g L^{-1} . Les taux de dégradation obtenus pour les processus sonolytique, sonocatalytique, photocatalytique et sonophotocatalytique sont présentés dans la figure 31.

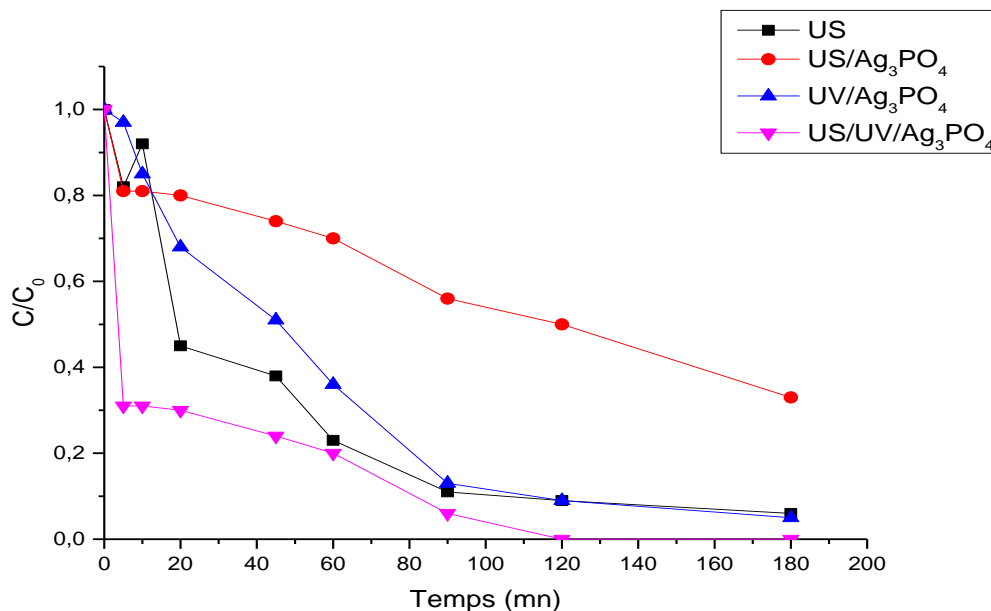


Figure 31 : Comparaison entre les différents procédés utilisés pour la dégradation du MG.

(Conditions opératoires : $V_{\text{MG}}=500\text{mL}$, $\text{pH}=7$, $[\text{MG}]=20\text{mg/L}$, $f=500\text{KHz}$, $P_{\text{élect}}=80\text{W}$, $[\text{Ag}_3\text{PO}_4]=0,5\text{g/l}$).

Tableau 15 : Rendement de comparaison entre les différents procédés pour la dégradation on de MG après 180 minutes de traitement.

Procédé	US	US/Ag ₃ PO ₄	UV/Ag ₃ PO ₄	US/UV/Ag ₃ PO ₄
Rendement (%)	94	77	95	100

La figure montre que le taux de dégradation sonocatalytique (US + Ag₃PO₄) était environ 1.6 fois plus élevé que le taux de dégradation sonochimique (US). Nous pouvons dire que la synergie d'irradiations d'US et les rayonnements UV ont une meilleure efficacité par rapport à l'irradiation UV et Irradiation ultrasoniques seules.

Conclusion



Conclusion générale

Le traitement des eaux est l'un des métiers de base pour de nombreux états, et d'autre part, pour éliminer la pollution des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques.

L'objectif de ce travail était d'éliminer le polluant organique récalcitrant qui est le vert Malachite (MG). Ce produit est largement utilisé dans le textile, la chimie, l'industrie etc..., les POA confirmé qu'il s'agit d'une bonne technique pour résoudre ce problème.

Dans un premier temps, nous sommes à la dégradation du Vert Malachite selon le procédé sonolytique par l'éduction des paramètres : l'effet du pH, l'effet de la puissance électrique, l'évolution de concentration initiale du colorant.

Selon l'étude de l'effet de la concentration du MG pour le procédé sonolytique, nous avons découvert que lorsque la concentration du polluant augmente, le rendement de dégradation diminue, les résultats obtenus montrent également que le procédé sonolytique est plus efficace au pH égale 7, avec un rendement 93,1%, nous avons aussi remarqué la meilleure puissance électrique c'est 80W avec $f=500$ KHz, $[MG]=20$ mg/L, $V_{MG}=500$ mL.

En second temps, nous avons expérimenté le polluant par la sonocatalyse (US/Ag₃PO₄), en utilisant le Ag₃PO₄ comme photocatalyseur, en étudiant l'effet de la concentration de ce dernier sur la décomposition, le meilleur rendement a été obtenue à 1 g/l de Ag₃PO₄, après la photocatalyse avec même conditions opératoires ajoute uniquement lampe LED12W.

En fin nous avons utilisé le procédé sonophotocatalytique (US/UV/Ag₃PO₄), les résultats montrent que :

- Le couplage entre différents procédés donnée un bon rendement (31%), dans effet de la concentration du colorant, aussi nous avons trouvé, une augmentation de [MG] à différent valeurs 5,10,20 mg/L induit une diminution de rendement, par le [Ag₃PO₄] , nous avons voir d'après le fait une augmentation de concentration de photocatalyseur [Ag₃PO₄] , le rendement augmente aussi
- La comparaison entre les procédés étudiés lors de ce travail montre que le procédé qui a présenté meilleure résultat est le procédé sonophotocatalytique (US/UV/Ag₃PO₄), avec

CONCLUSION GENERALE

pourcentage de dégradation 100%, avec un temps de traitement 180 min, après le procédé photocatalytique (UV/Ag₃PO₄), rendement égale 95%, ensuit la sonolytique (US) avec in rendement 94%, finalement la procédé sonocatalytique (US/Ag₃PO₄) avec un rendement égale 77%.

scientifique
Publications
Mécanique
conversation
Statistiques
éducation
Anglais
Lecture
Monde
fonction
journal
Mure
sciences
News
livre
Informatique
Documentation
conscience
Librairie
lettre
électronique
cours
digital
information
écriture
Vie
Mathématiques
Français

Bibliographie



Références bibliographiques

- [1] Atkar, A., et al., 22 - *Current limitations and challenges in the global textile sector*, in *Fundamentals of Natural Fibres and Textiles*, M.I.H. Mondal, Editor. 2021, Woodhead Publishing. p. 741-764.
- [2] Chen, X., et al., *Circular Economy and Sustainability of the Clothing and Textile Industry*. *Materials Circular Economy*, 2021. **3**(1): p. 12.
- [3] Bunekar, N., T. Tsung-yen, and S.S. Hwang, *Environmental Hazards on Textile Waste*, in *Nano-engineered Materials for Textile Waste Remediation*, A.K. Mishra, Editor. 2023, Springer Nature Singapore: Singapore. p. 153-161.
- [4] Das, D., S. Bakshi, and P. Bhattacharya, *Dyeing of EDTA-Modified Cotton With Reactive Dyes*. *Clothing and Textiles Research Journal*, 2016. **34**(3): p. 196-206.
- [5] Larouk, S. and T. Sehili, *Degradation de colorants azoïques par les procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse*. 2019, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [6] Bazié, B., et al., *Caractérisation d'extraits totaux de colorants à usage textile de dix plantes tinctoriales du Burkina Faso*. *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*, 2020. **49**: p. 31-40.
- [7] Khattab, T.A., M.S. Abdelrahman, and M. Rehan, *Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation*. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020. **27**(4): p. 3803-3818.
- [8] Affat, S.S., *Classifications, advantages, disadvantages, toxicity effects of natural and synthetic dyes: A review*. *University of Thi-Qar Journal of Science*, 2021. **8**(1): p. 130-135.
- [9] Saidi, F.Z., *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, 2013.
- [10] Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. 2008, Université de Marne la Vallée.
- [11] Boulal, A. and B. Mustapha, *Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation*. Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf-Oran-Algérie, 2014.
- [12] BOUTAMINE, Z., *Elimination d'un polluant organique modèle par sonochimie et procédés d'oxydation avancés*. 2014, Université de Annaba-Badji Mokhtar.
- [13] Howard, P.H., et al., *Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals*. 2017: Routledge.
- [14] Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. *Ozone: Science & Engineering*, 1987. **9**(4): p. 335-352.
- [15] Moravia, W.G., M.C.S. Amaral, and L.C. Lange, *Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system*. *Waste management*, 2013. **33** **1**: p. 89-101.

- [16] Dewil, R., et al., *New perspectives for advanced oxidation processes*. Journal of environmental management, 2017. **195**: p. 93-99.
- [17] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
- [18] Kumar, S.G. and L.G. Devi, *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, 2011. **115**(46): p. 13211-13241.
- [19] Wang, N., J. Yang, and H. He, *A novel two-step method to synthesize lotus-leaf-structured TiO₂ nanocrystals with good photocatalytic activity*. Powder Technology, 2011. **208**(3): p. 744-746.
- [20] Ollis, D.F. and H. Al-Ekabi, *Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992*. Vol. 3. 1993: Elsevier Science Limited.
- [21] Fujishima, A., X. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface science reports, 2008. **63**(12): p. 515-582.
- [22] Saravanan, R., et al., *Photocatalytic degradation of organic dye using nano ZnO*. International Journal of Nanoscience, 2011. **10**(01n02): p. 253-257.
- [23] Rajeshwar, K., et al., *Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media*. Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews, 2008. **9**(4): p. 171-192.
- [24] Ameta, R., et al., *Photocatalysis*, in *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. 2018, Elsevier. p. 135-175.
- [25] Hamdaoui, O., *Contribution à l'étude et à la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons*. 2004, Chambéry.
- [26] Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries*. 2014, Université de Grenoble.
- [27] Ferkous, H., *Elimination du colorant azoïque bleu noir naphthol dans l'eau par sonochimie et procédés innovants d'oxydation*. 2016, Ph. D. Thesis, Badji Mokhtar-Annaba University.
- [28] Chen, C.-H., *Ultrasonic and advanced methods for nondestructive testing and material characterization*. 2007: World Scientific.
- [29] Brissaud, M., *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*. 2007: PPUR presses polytechniques.
- [30] MEROUANI, S., *Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses: Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes*. 2010, Université de Annaba-Badji Mokhtar.
- [31] Laugier, F., *Les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert Gaz-Liquide, réaction Liquide-Liquide*. 2007.

- [32] Iida, Y., et al., *Sonochemistry and its dosimetry*. Microchemical Journal, 2005. **80**(2): p. 159-164.
- [33] Mason, T., et al., *Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor*. Ultrasonics Sonochemistry, 1994. **1**(2): p. S91-S95.
- [34] Toma, M., et al., *A calorimetric study of energy conversion efficiency of a sonochemical reactor at 500 kHz for organic solvents*. Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **18**(1): p. 197-208.
- [35] Merouani, S., et al., *Influence of experimental parameters on sonochemistry dosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1-3): p. 1007-1014.
- [36] Bhatt, D.K. and U.D. Patel, *Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using Ag₃PO₄ under visible light*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021. **149**: p. 109768.
- [37] Syazwani, O.N., et al., *Designing visible-light-driven photocatalyst of Ag₃PO₄/CeO₂ for enhanced photocatalytic activity under low light irradiation*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(1): p. 415-423.
- [38] Tong, Z.W., et al., *In situ fabrication of Ag₃PO₄/TiO₂ nanotube heterojunctions with enhanced visible-light photocatalytic activity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(18): p. 12199-12206.
- [39] Wang, J.-D., et al., *Silver phosphate crystal growth by screw dislocation driven of dynamic-template*. Crystal growth & design, 2013. **13**(11): p. 4837-4843.
- [40] El Masaoudi, H., et al., *Size control of Ag₃PO₄ nanoparticles using monoethanolamine and oleylamine chelating agents*. Journal of Nanostructures, 2020. **10**(2): p. 362-374.
- [41] Ghodbane, H. and O. Hamdaoui, *Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations*. Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(5): p. 593-598.
- [42] Chowdhury, P. and T. Viraraghavan, *Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes—a review*. Science of the total environment, 2009. **407**(8): p. 2474-2492.
- [43] Singla, R., F. Grieser, and M. Ashokkumar, *Sonochemical degradation of martius yellow dye in aqueous solution*. Ultrasonics sonochemistry, 2009. **16**(1): p. 28-34.
- [44] Pirsahab, M. and N. Moradi, *Sonochemical degradation of pesticides in aqueous solution: investigation on the influence of operating parameters and degradation pathway—a systematic review*. RSC advances, 2020. **10**(13): p. 7396-7423.

- [45] Shimizu, N., et al., *Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water*. Ultrasonics sonochemistry, 2007. **14**(2): p. 184-190.
- [46] Khataee, A., et al., *Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17*. Ultrasonics sonochemistry, 2015. **22**: p. 371-381.
- [47] Abdurahman, M.H., A.Z. Abdullah, and N.F. Shoparwe, *A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway*. Chemical Engineering Journal, 2021. **413**: p. 127412.
- [48] Ghosh, S., et al., *Photocatalytic and sonocatalytic dye degradation by sulfur vacancy rich ZnS nanopowder*. Journal of Nanoparticle Research, 2021. **23**: p. 1-12.

Résumé

Les procédés d'oxydation avancée sont des solutions potentiellement viables pour éliminer les polluants organiques. Au cours de cette étude, nous avons été fortement impliqués dans les techniques des procédés d'oxydation avancés POAs : la sonolyse et la sonocatalyse, la sonophotocatalyse. Ce travail consiste à étudier la décomposition de la Vert Malachite (MG) par la sonolyse, sonocatalyse, sonophotocatalyse à l'aide d'une lampe UV_{LED12W} dans une suspension aqueuse de Ag₃PO₄, ainsi par sonolyse dans un réacteur à ultrason d'une fréquence estimée à 500KHz et une puissance de 80W. des groupes opératoires ont été essayés comme suit : la sonolyse, la sonocatalyse, la photocatalyse, la sonophotocatalyse. nous avons préparé la photocatalyseur Ag₃PO₄ en laboratoire à base de nitrate d'argent AgNO₃, et de phosphate monopotassium ou dihydrogénophosphate de potassium de formule KH₂PO₄ par méthode de coprécipitation l'élimination du MG a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis .

Le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du MG, la quantité optimale d'Ag₃PO₄ a été fixée en sonocatalyse, photocatalyse, sonophotocatalyse est estimée à 1 g/l, la baisse de la concentration en polluant, accélère la décomposition du Vert Malachite (MG), les résultats obtenus ont montré que la méthode optimale pour le processus d'oxydation est celui US/UV/Ag₃PO₄ avec un rendement estimé à 100% après 180 minutes de traitement, et dans des conditions optimales : P_{elec}=80W, f=500KHz, [MG]=20mg/L, pH=7, [Ag₃PO₄]=1g/l.

Mot clés : Vert Malachite, dégradation, sonolyse, sonocatalyse, photocatalyse, sonophotocatalyse.

Abstract

Advanced oxidation processes are potentially viable solutions for removing organic pollutants during this study. We were heavily involved in the techniques of advanced d'oxydation processes : sonolysis, sonocatalysis, sonophotocatalysis. This work consists of studying the decomposition of green malachite by sonolysis, sonocatalysis, sonophotocatalysis, using a UV_{LED12W} lamp in an aqueous suspension of Ag₃PO₄, as well as acoustic analysis in an

ultrasonic reactor with an estimated frequency of 500KHz and a power of 80W. Several groups of opérations have been: sonolysis, sonocatalysis photocatalysis, sonophotocatalysis. We prepared an in vitro Ag_3PO_4 photocatalyst based on silver nitrate $AgNO_3$ and monopotassium phosphate or potassium dihydrogen phosphate for the dye KH_2PO_4 by co-precipitation method. MG removal was monitored by spectrophometry UV/Vis .

The degradation rate in inversely proportional to the initial concentration of MG, the optimal amount of Ag_3PO_4 in sonolysis, sonocatalysis ,sonophotocatalysis is estimated at 1g/l, the drop in pollutant concentration accelerates the decomposition of malachite green (MG), the obtained results showed that optimal methode for oxidation process is US/UV/ Ag_3PO_4 with an estimated yield of 100% after 180 minutes of treatment and under optimal conditions $P_{elec}=80W, f=500KHz, [MG]=20mg/L, pH=7, [Ag_3PO_4]=1g /l$.

Keywords: malachite green, degradation ,sonolysis, sonocatalysis,sonophotocatalysis.

ملخص

عمليات الأكسدة المتقدمة هي حلول قابلة للتطبيق لإزالة الملوثات العضوية. خلال هذه الدراسة ، شاركنا بقوة في تقنيات عمليات الأكسدة المتقدمة: POAs انحلال الموجات فوق الصوتية و sonocatalysis ، sonophotocatalysis. يتكون هذا العمل من دراسة تحلل الملكيت الأخضر (MG) عن طريق انحلال الموجات فوق الصوتية ، والتحليل الصوتي، والتحفيز الضوئي باستخدام مصباح UV_{LED12W} في تعليق مائي من Ag_3PO_4 ، وكذلك عن طريق انحلال الموجات فوق الصوتية في مفاعل بالموجات فوق الصوتية بتردد يقدر ب 500 كيلو هرتز وقوة 80 واط. تمت تجربة مجموعات التشغيل على النحو التالي: انحلال الموجات فوق الصوتية ، التحفيز الصوتي ، التحفيز الضوئي ، قمنا بإعداد المحفز الضوئي Ag_3PO_4 في المختبر على أساس نترات الفضة $AgNO_3$ ، وفوسفات أحادي البوتاسيوم أو ثنائي هيدروجينوفوسفات البوتاسيوم من الصيغ المثلئ KH_2PO_4 بطريقة الترسيب المشترك تم رصد إزالة MG بواسطة قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية.

يتناسب معدل التدهور عكسيا مع التطابق الأولي ل MG ، وتم إصلاح الكمية المثلئ من Ag_3PO_4 في التحفيز الصوتي، ويقدر التحفيز الضوئي ب 1 جم / لتر، وانخفاض تركيز الملوثات، ويسرع تحللا لملكيتا الأخضر (MG)، وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الطريقة المثلئ لعملية الأكسد هي أن $US / UV / Ag_3PO_4$ مع عائد يقدر ب 100%. بعد 180 دقيقة من العلاج وفي الظروف المثلئ $P_{elec} = 80W$ ، $f = 500KHz$ ، $[MG] = 20mg / L$ ، درجة الحموضة = 7 ، $[Ag_3PO_4] = 1g / l$ ،

الكلمات المفتاحية : أخضر الملكيت، تدهور، انحلال الصوت، التحفيز الضوئي، سونوكاتاليسيس .