

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC
INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE,
CENTRE EAU, TERRE ET
ENVIRONNEMENT (INRS-ETE)
QUÉBEC, QUÉBEC, CANADA**

**UNIVERSITÉ DE SAVOIE
ÉCOLE DOCTORALE SISEO
CAMPUS SCIENTIFIQUE
SAVOIE TECHNOLAC
LE BOURGET DU LAC, FRANCE**

Thèse préparée au sein du
Laboratoire Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) (Université de Savoie)
et du
Groupe de recherche en Assainissement et Décontamination Environnementale (INRS-ETE)

**Décontamination métallique, conservation des
propriétés fertilisantes et conditionnement des boues
d'épuration municipales par couplage des ultrasons
au procédé METIX-AC**

Samuel DE LA ROCHEBROCHARD

Thèse de doctorat en cotutelle présentée
pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph. D.) en sciences de l'eau (INRS-ETE) et
Docteur ès Sciences en Chimie (Université de Savoie)

Présentation publique le 17 Mai 2010 à 10h00 devant le jury d'évaluation composé de:

Rapporteurs	Pr Maria Elektorowicz, Université Concordia, Québec, Canada Pr Christophe Dagot, Université de Limoges, France
Président jury	Pr Patrick Drogui, INRS-ETE, Québec, Canada
Examineur externe	Dr Bernard David, Université de Savoie, France
Examineur interne	Pr Emmanuel Naffrechoux, Université de Savoie, France
Directeurs de recherche	Pr Jean-François Blais, INRS-ETE, Québec, Canada

© Droits réservés de Samuel DE LA ROCHEBROCHARD 2010

REMERCIEMENTS

Je souhaite sincèrement remercier Prs Emmanuel Naffrechoux et Jean-François Blais, les directeurs de thèse pour leur disponibilité, la qualité de leurs conseils et la confiance qu'ils m'ont accordée. Je remercie également Pr Guy Mercier, co-directeur de thèse et Pr Patrick Drogui pour leur suivi actif dans le déroulement de ce projet.

J'adresse aussi mes remerciements aux rapporteurs Pr Maria Elektorowicz et Pr Christophe Dagot pour avoir accepté de juger la qualité du présent travail. Je remercie également Pr Patrick Drogui et Dr Bernard David pour avoir accepté d'examiner cette étude.

Je remercie particulièrement tant Prs Elektorowicz et Dagot que les Prs Naffrechoux et Blais pour leur compréhension dans la période de décision de la date de soutenance et de finalisation de la rédaction.

J'adresse mes remerciements à Mmes Michelle Bordeleau, Myriam Chartier, Valérie Levigoureux, Violaine Naffrechoux, Évelyne Combet, Annie Millery et Mrs Claude Fachinger, Joël Suptil, Nicolas James, Nicolas Oberson, Jean-Daniel Bourgault, Christian Beck, Fabrice Arnaud, Dominique Fontvielle pour leur expertise analytique et technique.

Je remercie aussi le personnel de la station de Chambéry pour sa disponibilité pour l'échantillonnage.

Je remercie l'INRS-ETE, la région Rhône Alpes, le Fonds Québécois de la Recherche de la Nature et des Technologies et l'Agence Universitaire de la Francophonie pour leur soutien financier.

Je remercie également Mr Maurice Rochet, dans le cadre du Nouveau Chapitre de la Thèse, pour ses conseils avisés en préparation à l'insertion professionnelle.

Je remercie enfin tous ceux qui par leur contribution formelle et informelle ont contribué à rendre cette période, en plus de scientifiquement, humainement et culturellement enrichissante. Je pense tant aux amis rencontrés dans le cadre des études en France qu'au Québec. Je pense aussi tant aux membres du LCME qu'à ceux de l'INRS ETE.

Je pense également à ma famille pour son attention quotidienne.

RÉSUMÉ FRANÇAIS

La présente recherche à l'échelle laboratoire porte sur le couplage du procédé chimique METIX-AC aux ultrasons (METIX-AC-US) pour la décontamination métallique, la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement de boues d'épuration municipales. Dans une première étape de caractérisation en eau, il est montré que le suivi par spectrophotométrie UV des ions NO_2^- et NO_3^- formés est aussi fiable que la dosimétrie à l'iodure de potassium. Des efficacités sonochimiques similaires résultent de l'élévation d'un facteur de trois du rapport diamètre du réacteur/puissance acoustique volumique à surface émettrice constante. Cette conclusion d'intérêt économique est confirmée lorsque la puissance électrique effectivement consommée est prise en compte au lieu de la puissance acoustique. L'efficacité sonochimique décroît alors lorsque la hauteur d'eau (29-348 mm) augmente à 371 et 504 kHz alors que l'effet est non significatif à 22 kHz. L'effet de la fréquence sur la répartition du champ acoustique est supposé. Dans une deuxième étape, le procédé METIX-AC-US est appliqué aux boues dopées en Cu et Zn. À des teneurs en matière sèche (ST) de 0,4 et 2,1%, la décontamination est similaire (180-5600 $\text{kJ.kg}^{-1}\text{bs}$) à moindre (70000 $\text{kJ.kg}^{-1}\text{bs}$) pour Cu et similaire pour Zn par rapport au procédé METIX-AC. Pour un coût similaire à METIX-AC, le seuil réglementaire pour l'épandage n'est respecté qu'à 190 $\text{kJ.kg}^{-1}\text{bs}$ à 504 kHz. La conservation des propriétés fertilisantes et la qualité du conditionnement est similaire à moindre en METIX-AC-US (ST=2,1%). Les effets de la fréquence et de l'énergie spécifique acoustique sur la spéciation, ainsi que les propriétés des floccs, sont étudiés.

Mots clés :

ultrasons – configuration de réacteur – fréquence – boues activées – lixiviation – conditionnement – taille de particules – spéciation – métaux

TITRE ET RÉSUMÉ ANGLAIS

Title : Decontamination and conditioning of sewage sludge by the coupling of ultrasound with METIX-AC technology with preservation of fertilizing properties

Abstract : The objective of this research was to investigate in a laboratory scale the performance of an ultrasonication process in combination with the METIX-AC chemical technology, for metal removal and conditioning of sewage sludge with preservation of the fertilizing properties. The first step consisted in ultrasonic characterization in water. The measurement of the formation of nitrite and nitrate ions by UV spectrophotometry was demonstrated to be as reliable as a potassium iodide dosimeter. Similar sonochemical efficiencies resulted from a 3-time increase of reactor diameter to power density ratio at a constant emitting surface. This conclusion that had economic consequence was confirmed when effective consumed electric power was substituted to acoustic power. In these conditions, sonochemical efficiency decreased when water height increased (29-348 mm) at 371 and 504 kHz whereas the effect was not significant at 22 kHz. The effect of frequency on the distribution of acoustic yield was supposed. During a second step, the METIX-AC-US coupled process was applied to sludge enriched with Cu and Zn. Solubilization yields were similar (180-5600 kJ.kg⁻¹ tds) to lower (70000 kJ.kg⁻¹ tds) for Cu and similar for Zn in relation with METIX-AC process when dry matter content was 0.4 and 2.1%. The treatment cost was similar to METIX-AC and limiting values for landspreading were simultaneously respected at 190 kJ.kg⁻¹tds at 504 kHz. The preservation of fertilizing properties and the quality of conditioning was similar to lower with METIX-AC-US with a 2,1% dry matter content. The effects of frequency and specific acoustic energy on speciation, as well as floc properties, were considered.

Keywords :

ultrasound – reactor configuration – frequency – waste activated sludge – leaching – conditioning – particle size – speciation - metals

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ FRANÇAIS.....	v
TITRE ET RÉSUMÉ ANGLAIS.....	vi
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	xvii
LISTE DES TABLEAUX.....	xxiii
ACRONYMES.....	xxvii
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1 Boues d'épuration, un déchet valorisable.....	3
I.1.1 Caractérisation des boues.....	3
I.1.1.1 Matière organique.....	3
I.1.1.2 Éléments fertilisants.....	4
I.1.1.3 Éléments traces métalliques.....	5
I.1.1.4 Microorganismes.....	11
I.1.1.5 Odeurs.....	13
I.1.1.6 Eaux usées.....	13
I.1.1.7 Conclusion.....	14
I.1.2 Caractérisation physique.....	14
I.1.3 Valorisation vs élimination des boues.....	15
I.2 Procédés chimiques.....	16
I.2.1 Procédé METIX-AC.....	16
I.2.1.1 Principes et avantages.....	16
I.2.1.2 Paramètres généraux.....	17
I.2.1.3 Mécanisme.....	19
I.2.2 Décontamination métallique.....	21
I.2.2.1 État de l'art.....	21
I.2.2.2 Comparaison à d'autres procédés.....	22

I.2.3	Stabilisation.....	25
I.2.3.1	Enlèvement des pathogènes	25
I.2.3.2	Réduction de l'émanation d'odeurs.....	25
I.2.4	Conservation des propriétés fertilisantes.....	25
I.2.5	Conditionnement et déshydratation.....	26
I.2.5.1	Mécanisme	27
I.2.5.2	Paramètres	27
I.2.5.3	État de l'art.....	31
I.2.5.4	Comparaison à d'autres procédés.....	32
I.2.6	Conclusion transversale sur le procédé	35
I.3	Ultrasons.....	36
I.3.1	Introduction	36
I.3.1.1	Avantages stratégiques, économiques et environnementaux	37
I.3.1.2	Perspectives d'amélioration	37
I.3.2	Cavitation et dynamique des bulles.....	37
I.3.2.1	Cycle de pression d'une onde acoustique	37
I.3.2.2	Définition de la cavitation acoustique.....	38
I.3.2.3	Résonance cavitationnelle	39
I.3.2.4	Temps de croissance et durée d'implosion d'une bulle de cavitation.....	39
I.3.2.5	Types de cavitation.....	40
I.3.3	Propagation des ondes ultrasonores dans les fluides.....	42
I.3.3.1	Réflexion	42
I.3.3.2	Atténuation	43
I.3.3.3	Champ acoustique	44
I.3.4	Effets chimiques des ultrasons	45
I.3.4.1	Théories de la cavitation	45
I.3.4.2	Bulle, un microréacteur chimique	46
I.3.5	Effets physiques et mécaniques des ultrasons.....	50

I.3.5.1	Mécanismes.....	50
I.3.5.2	Conséquences pratiques	50
I.3.6	Paramètres de la sonochimie	51
I.3.6.1	Paramètres instrumentaux: les réacteurs ultrasonores.....	51
I.3.6.2	Paramètres physiques	54
I.3.6.3	Paramètres chimiques.....	59
I.3.6.4	Paramètres thermodynamiques	60
I.3.7	Décontamination métallique	61
I.3.8	Désintégration, déshydratation et stabilisation.....	62
I.3.8.1	Mécanisme général de la désintégration	62
I.3.8.2	Paramètres généraux et état de l'art	63
I.3.8.3	Conservation des propriétés fertilisantes.....	72
I.3.8.4	Comparaison à d'autres procédés.....	74
I.4	Couplage des ultrasons aux procédés chimiques	75
I.4.1	Décontamination métallique	75
I.4.1.1	Mécanisme général couplage ultrasons-lixiviation chimique	76
I.4.1.2	Cinétique de lixiviation	77
I.4.1.3	Hypothèse sur le mécanisme du couplage ultrasons-METIX-AC: SonoFenton.....	79
I.4.1.4	Paramètres d'influence sur la lixiviation des métaux.....	80
I.4.1.5	Extraction de métaux: lixiviation assistée par ultrasons	84
I.4.2	Conditionnement et déshydratation de la boue	87
I.4.2.1	Conditionnement	87
I.4.2.2	Déshydratation: sonification suivie de la déshydratation.....	88
I.5	Hypothèses et objectifs de recherche	89
I.6	Conclusion générale	90
Chapitre II	MATÉRIELS ET MÉTHODES	93
II.1	Échantillonnage et caractéristiques des boues	93

II.2	Réacteur à ultrasons	94
II.3	Traitement	96
II.3.1	Caractérisation des réacteurs à ultrasons.....	96
II.3.2	Dopage des boues.....	96
II.3.3	Différents types de procédés appliqués aux boues.....	99
II.4	Mesures analytiques, prélèvement et conditionnement d'échantillons.....	100
II.4.1	Statistique.....	100
II.4.2	Caractérisation des réacteurs à ultrasons.....	101
II.4.2.1	Calorimétrie.....	101
II.4.2.2	Dosimétrie par oxydation des ions iodure et par formation des ions nitrite, nitrate et évolution du pH.....	102
II.4.3	Mesures en boues	105
II.5	Efficacités des procédés	107
II.5.1	Décontamination métallique	107
II.5.2	Conservation des propriétés fertilisantes.....	111
II.5.3	Conditionnement.....	114
II.5.4	Coût.....	117
Chapitre III	CARACTÉRISATION DE RÉACTEURS SONOCHIMIQUES.....	119
III.1	Comparaison de méthodes de caractérisation de réacteurs sonochimiques à 366 kHz à différentes configurations de réacteur	119
III.1.1	Introduction.....	119
III.1.2	Effet de la température	120
III.1.3	Comparaison de techniques analytiques: spectrophotométrie versus chromatographie ionique.....	121
III.1.4	Dosimétrie par l'oxydation de KI vs dosimétrie des ions H^+ , NO_2^- et NO_3^- ..	123
III.1.4.1	Étude avec le transducteur P1-89.....	123
III.1.4.2	Application à un autre transducteur	129
III.1.5	Effet de la configuration de réacteur	130
III.1.5.1	Comparaison entre les transducteurs P1-89 et PIC-181.....	130

III.1.5.2	Variation du rendement acoustique.....	131
III.1.5.3	Variation de la production sonochimique	132
III.1.6	Conclusion.....	136
III.2	Effet de la hauteur d'eau et de la fréquence sur l'efficacité sonochimique de réacteurs cup-horn.....	137
III.2.1	Introduction	137
III.2.2	Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur à 368±3 kHz avec deux transducteurs.....	137
III.2.2.1	Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^-	138
III.2.2.2	Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur l'efficacité sonochimique de plusieurs systèmes réactionnels	143
III.2.3	Effet de la hauteur d'eau et de la fréquence (22, 371 (PIC-181-3) et 504 kHz) en réacteur 2	149
III.2.3.1	Effet de la fréquence et de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^-	149
III.2.3.2	Effet de la fréquence et de la hauteur d'eau sur l'efficacité sonochimique SE_{KI}	152
III.2.4	Conclusion.....	160
III.3	Caractérisation en boues.....	161
III.3.1	Effet de la teneur en matière sèche et de la fréquence sur le rendement acoustique à différentes puissances électriques actives - conditions de sonification des boues A1, A2 et B (définies au II.3.2)	161
III.3.2	Discussion des sources de variabilité (non aléatoire) des rendements acoustiques en boues	164
Chapitre IV MISE AU POINT DU COUPLAGE ULTRASON-METIX-AC POUR LA DÉCONTAMINATION MÉTALLIQUE, LA CONSERVATION DES PROPRIÉTÉS FERTILISANTES ET LE CONDITIONNEMENT DE BOUES D'EPURATION MUNICIPALES		165
IV.1	Étude de la comparabilité des procédés au vu de l'ensemble des objectifs	165
IV.1.1	Variation des conditions de sonification (boues B seulement)	165

IV.1.2	Conclusion.....	166
IV.1.3	Tableaux de résultats sur l'ensemble des objectifs	167
IV.1.3.1	Boues A1 et A2	167
IV.1.3.2	Boues B	167
IV.2	Décontamination métallique	173
IV.2.1	Étude des effets de matrice.....	173
IV.2.2	Effet du dopage sur la représentativité de la spéciation	176
IV.2.2.1	Boues A2.....	176
IV.2.2.2	Boues B	176
IV.2.2.3	Discussion	176
IV.2.3	Effet de la teneur en matière sèche et en métal à différentes énergies spécifiques acoustiques	177
IV.2.3.1	Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence en boues A2	177
IV.2.3.2	Effet de la teneur en matière sèche et en métal à 22 kHz.....	185
IV.2.4	Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence en boues B	191
IV.2.4.1	Effet du temps de traitement	194
IV.2.4.2	Effet des ultrasons	194
IV.2.4.3	Effet des procédés METIX-AC et METIX-AC-US.....	198
IV.2.4.4	Effet sur la spéciation des métaux.....	210
IV.2.4.5	Effet sur la taille des particules	213
IV.2.4.6	Discussion de l'effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence	217
IV.3	Conservation des propriétés fertilisantes.....	222
IV.3.1	Teneurs initiales des boues en DCO et P	222
IV.3.2	Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence sur les boues A1 et A2	222
IV.3.3	Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence sur les boues B..	224

IV.3.3.1	Effet des ultrasons	224
IV.3.3.2	Effet de METIX-AC.....	226
IV.3.3.3	Effet de METIX-AC-US	227
IV.4	Conditionnement	230
IV.4.1	Effet des paramètres de conditionnement	230
IV.4.1.1	Sélection du polymère pour les boues traitées	230
IV.4.1.2	Effet de la qualité du polymère: effet de la fraîcheur et du mode de préparation de la solution de Zetag Na ₄ Fe(CN) ₆	232
IV.4.1.3	Effet de la teneur en polymère sur le TSC et la siccité	233
IV.4.2	Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence	233
IV.4.2.1	Effet des ultrasons	233
IV.4.2.2	Effet de METIX-AC.....	236
IV.4.2.3	Effet de METIX-AC-US	237
IV.5	Coût du procédé	238
IV.6	Hypothèses sur la variation de la taille des particules.....	239
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		243
	Synthèse	243
	Perspectives	247
Références bibliographiques		251
Annexes		271
1.	Diagrammes tension-pH de Cu et Zn dans l'eau.....	271
2.	Schémas de la station d'épuration de Chambéry	273
3.	Faisceau acoustique spatial des transducteurs plans	275
4.	Exemple de détermination des fréquences de résonance	278
5.	Propriétés des céramiques P1-89 et PIC 181	281
5.1.	Fiche technique de la céramique P1-89 (Saint Gobain Quartz, Nemours, France)	281
5.2.	Fiche technique de la céramique PIC-181 (société PI Ceramic, Allemagne)	282
6.	Détails des composantes du montage ultrasonore.....	283

7. Expériences préliminaires méthodologiques: effet du temps de sonification et du temps de mesure	287
7.1. Exemples de graphiques de calorimétrie.....	287
7.2. Exemples de graphiques de dosimétrie par oxydation de l'iodure de potassium...	288
7.3. Exemples de graphiques de dosimétrie par formation des ions nitrite, nitrate et de l'évolution du pH	290
8. Article relatif à la partie III.1	292
9. Conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteurs 1 et 2 à 366, 371, 504 et 22 kHz en eau	299
10. Détermination des conditions d'analyse granulométrique	302
10.1. Principe.....	302
10.2. Effet du dégazage en boues non traitées sur les mesures granulométriques	303
10.3. Effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées	305
10.4. Mesures en boues lixiviées (METIX-AC, METIX-AC-US)	308
11. Protocole d'extractions séquentielles de métaux sur sédiments humides et oxiques (issu de la publication (Tessier et al. 1979))	310
11.1. Matériel	310
11.2. Réactifs.....	310
11.3. Poids sec.....	311
11.4. Préparatifs.....	311
11.5. Remarques.....	311
11.6. Extractions.....	312
11.6.1. Fraction 1 : Métaux échangeables:.....	312
11.6.2. Fraction 2 : Métaux liés aux carbonates:.....	312
11.6.3. Fraction 3 : Oxydes de manganèse et de fer:	313
11.6.3.1. Fraction 3a : Oxydes de manganèse:.....	313
11.6.3.2. Fraction 3b : Oxydes de fer:.....	313
11.6.4. Fraction 4 : Métaux liés à la matière organique:.....	314

11.6.5.	Fraction 5 : Métaux liés à la matière cristalline:	315
11.7.	Étalons servant à l'analyse des métaux:.....	315
11.8.	Analyse.....	316
12.	Bilan de masse sur les métaux.....	317
13.	Détails des conditions opératoires des procédés en boues	321
14.	Nouveau Chapitre de la Thèse	323
14.1.	Cadre général et enjeux de la thèse	324
14.1.1.	Présentation succincte	324
14.1.2.	La thèse dans son contexte	324
14.1.3.	Motivations à étudier en thèse.....	325
14.2.	Déroulement, gestion et coût de votre projet	325
14.2.1.	Préparation et cadrage du projet.....	325
14.2.2.	Conduite du projet.....	326
14.2.3.	Évaluation et prise en charge du coût de votre projet	328
14.3.	Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles illustrées par des exemples	331
14.3.1.	Domaines d'expertise scientifique, économique et technique	331
14.3.2.	Compétences méthodologiques.....	331
14.3.3.	Qualités personnelles.....	332
14.3.4.	Construction d'un réseau professionnel et personnel.....	334
14.3.5.	Transférabilité des compétences en dehors du domaine de recherche.....	334
14.4.	Résultats et impact de la thèse.....	335

LISTE DES FIGURES

Figure I-1	Représentation schématique d'un floccule de boue activée selon une échelle arbitraire de taille	11
Figure I-2	Schéma du procédé METIX-AC.....	16
Figure I-3	Croissance et implosion des bulles de gaz sous l'effet des ultrasons en milieu liquide	38
Figure I-4	Trois zones de réactions sonochimiques	46
Figure I-5	Réacteur de type cup-horn.....	53
Figure I-6	Lixiviation de contaminants dans des particules de sol ou de minerai: (a) lixiviation normale; (b) lixiviation en présence d'ultrasons	76
Figure I-7	Mécanisme de changement de la surface d'une particule sous agitation seulement, en présence de lixiviant ou d'ultrasons	80
Figure II-1	Photographie du montage ultrasonore – exemple à une fréquence de 22 kHz, réacteur 2	94
Figure II-2	Schéma des réacteurs à ultrasons 1 et 2	94
Figure III-1	Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température régulée du liquide	120
Figure III-2	Variation des vitesses de formation de I_3^- , NO_2^- , NO_3^- , H^+ , en fonction de la puissance acoustique avec le transducteur P1-89	125
Figure III-3	Rapports d'efficacités sonochimiques en fonction de la puissance acoustique ..	126
Figure III-4	Variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active avec le transducteur P1-89	131
Figure III-5	Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique volumique avec le transducteur P1-89	133
Figure III-6	Variation de l'efficacité sonochimique en fonction du rapport $D_{réacteur}/$ puissance acoustique volumique avec le transducteur P1-89.....	134
Figure III-7	Variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active à différentes hauteurs d'eau	138

Figure III-8	Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la hauteur d'eau à différentes puissances électriques actives	142
Figure III-9	Variation du rendement acoustique en fonction de la hauteur d'eau pour différentes puissances électriques actives	143
Figure III-10	Variation de l'efficacité sonochimique SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau.....	144
Figure III-11	Rapports d'efficacités sonochimiques en fonction de la hauteur d'eau	146
Figure III-12	Variation de l'efficacité sonochimique en fonction du rapport $D_{réacteur}/$ puissance acoustique volumique.....	147
Figure III-13	Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique à différentes fréquences et hauteurs d'eau	149
Figure III-14	Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la hauteur d'eau à 22 kHz et à différentes puissances électriques actives en réacteur 2	151
Figure III-15	Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la hauteur d'eau à différentes fréquences et puissances électriques actives en réacteur 2	151
Figure III-16	Variation de l'efficacité sonochimique acoustique SE_{KI} et électrique effective SE_{KI}^{el} en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 2 à différentes fréquences puissances électriques actives	152
Figure III-17	Variation de l'efficacité sonochimique SE_{KI} en fonction de la fréquence à différentes hauteurs d'eau en réacteur 2	159
Figure IV-1	Variation du pourcentage d'effets de matrice en fonction des teneurs de H_2SO_4 , $FeCl_3$, H_2O_2 en procédés METIX-AC, METIX-AC-US à 22 et 504 kHz en boues B	175
Figure IV-2	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en fonction du temps de traitement en réacteur 2	178
Figure IV-3	Effet du dopage et des procédés US, METIX-AC et METIX-AC-US sur la spéciation de Cu et Zn en boues A2	182
Figure IV-4	Évolution du pourcentage en volume des particules en fonction de la taille des particules	183

Figure IV-5	Évolution du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédés METIX-AC-1 et 2, METIX-AC-US-1, $E_S = 193 \pm 52 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 4277 \pm 1150 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US-2, $E_S = 189 \pm 30 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 4636 \pm 1247 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz	192
Figure IV-6	Évolution du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédés METIX-AC-1 et 2, METIX-AC-US-1, $E_S = 181 \pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 3288 \pm 511 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US-2, $E_S = 182 \pm 76 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 5576 \pm 2321 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz	193
Figure IV-7	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn par le procédé US – $E_S = 172 \pm 11 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 656 \pm 42 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 990 \pm 64 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 4062 \pm 263 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz et AG	195
Figure IV-8	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn par le procédé US – $E_S = 196 \pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 622 \pm 92 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 1163 \pm 85 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S = 3797 \pm 579 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz	196
Figure IV-9	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédé US à 22 kHz et 504 kHz en fonction de l'énergie spécifique acoustique selon la porosité de filtration.....	197
Figure IV-10	Évolution du rendement de solubilisation de Cu et Zn en moyenne des procédés METIX-AC, METIX-AC-US, $E_S = 182 \pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 599 \pm 93 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 1112 \pm 84 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz	199
Figure IV-11	Évolution du rendement de solubilisation de Cu et Zn en moyenne de procédés METIX-AC, METIX-AC-US, $E_S = 191 \pm 51 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 760 \pm 204 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 1126 \pm 303 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC-US, $E_S = 4457 \pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz	200
Figure IV-12	Variation de la vitesse de solubilisation de Cu et Zn en fonction de l'énergie spécifique acoustique, sur la base de rendements de solubilisation mesurés à 7±2min, 12±2min, 18±2 min en procédés METIX-AC-US à 22 kHz et METIX-AC	202
Figure IV-13	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en fonction de l'énergie spécifique acoustique à 44±4min, 62±6min, 200±0 min en procédés METIX-AC-US à 22 kHz et METIX-AC	203
Figure IV-14	Variation de la vitesse de solubilisation de Cu et Zn en fonction de l'énergie spécifique acoustique, sur la base de rendements de solubilisation mesurés à 7±2min, 12±2min, 18±3 min en procédés METIX-AC-US à 504 kHz et METIX-AC	204

Figure IV-15	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en fonction de l'énergie spécifique acoustique à 40±5min, 62±7min, 204±4 min en procédés METIX-AC-US à 504 kHz et METIX-AC	205
Figure IV-16	Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédé METIX-AC-US à 22 kHz (a) et 504 kHz (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique selon la porosité de filtration	209
Figure IV-17	Effet du dopage sur la spéciation des métaux en boues B	211
Figure IV-18	Effet des procédés METIX-AC et METIX-AC-US à différentes fréquences et énergies spécifiques acoustiques sur la spéciation de Cu et Zn en boues B traitées	212
Figure IV-19	Variation du volume des particules en fonction de la taille des particules à 22 kHz en boues B non traitées, en procédés US: $E_S=172\pm 11 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S=4062\pm 263 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC, METIX-AC-US: $E_S=182\pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S=4432\pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$	213
Figure IV-20	Variation du volume des particules en fonction de la taille des particules à 504 kHz en boues B non traitées, en procédés US: $E_S=196\pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S=3797\pm 559 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, METIX-AC, METIX-AC-US: $E_S=191\pm 51 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $E_S=4457\pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$	214
Figure IV-21	Variation du d_{10} , d_{50} et d_{90} en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US et METIX-AC-US à 22 et 504 kHz	216
Figure IV-22	Variation des rapports $\text{DCO}_S/\text{DCO}_T$ et P_S/P_T à l'instant initial et final en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US	225
Figure IV-23	Variation des rendements de solubilisation de DCO et P en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé METIX-AC-US	228
Figure IV-24	Variation des abattements de TSC et des rapports de siccité en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US et METIX-AC-US	234
Figure IV-25	Représentation schématique d'un floc biologique après floculation par un polymère cationique	239
Figure 0-1	Diagramme d'équilibre tension - pH du système cuivre-eau	271
Figure 0-2	Diagramme d'équilibre tension - pH du système zinc-eau	272
Figure 0-3	Synoptique du traitement des eaux usées de la station d'épuration de Chambéry – point d'échantillonnage des boues A	273
Figure 0-4	Synoptique du traitement des boues de la station d'épuration de Chambéry – point d'échantillonnage des boues B	274

Figure 0-5	Le champ ultrasonore d'un transducteur plan	275
Figure 0-6	Schéma de la céramique circulaire émettrice	275
Figure 0-7	Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence.....	278
Figure 0-8	Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence.....	279
Figure 0-9	Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence.....	279
Figure 0-10	Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence en réacteur 2	280
Figure 0-11	Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence en réacteur 2	280
Figure 0-12	Variation de la température en fonction du temps de sonification.....	287
Figure 0-13	Variation de la concentration en I_3^- en fonction du temps de sonification à différentes fréquences	289
Figure 0-14	Variation de l'absorbance mesurée de $NO_2^- + NO_3^-$	290
Figure 0-15	Effet de la vitesse d'agitation et de pompage sur la taille des particules en boues non traitées B	305
Figure 0-16	Effet de la vitesse d'agitation et de pompage sur la taille des particules en boues traitées B traitées par METIX-AC	308
Figure 0-17	Bilan de masse des métaux selon les étapes du procédé METIX-AC et les analyses	317

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1	Teneurs moyennes et limites en éléments traces métalliques (mg.kg^{-1} bs) dans les boues d'épuration municipales en France et au Québec et spéciation majoritaire par métal.....	10
Tableau I-2	Comparaison de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène, de l'hydrolyse thermique acide et basique et de la biolixiviation pour la décontamination métallique de boues activées déshydratées	24
Tableau I-3	Comparaison de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène, des traitements thermiques, hydrolyse thermique acide et basique et de biolixiviation pour l'amélioration de la déshydratabilité des boues activées.....	34
Tableau I-4	Réduction de la taille des particules en fonction du temps de sonification, de la puissance acoustique volumique et de l'énergie spécifique acoustique résultante dans différentes études en boues activées.....	67
Tableau I-5	Synthèse des gammes de conditions de sonification utilisées selon l'objectif recherché – le nombre de publications est indiqué entre parenthèses.....	71
Tableau I-6	Synthèse des gammes de conditions de lixiviation et de sonification utilisées selon l'objectif recherché	91
Tableau II-1	Caractéristiques et teneurs moyennes en métaux, en DCO et P total des boues biologiques municipales non digérées de l'usine de dépollution de Chambéry	93
Tableau II-2	Caractéristiques des réacteurs à ultrasons 1 et 2	95
Tableau II-3	Gammes de facteurs ultrasonores étudiés en caractérisation de réacteurs ...	96
Tableau II-4	Teneurs moyennes en métaux, DCO et P en fraction solide et soluble des boues biologiques municipales non digérées de l'usine de dépollution de Chambéry après dilution et dopage	98
Tableau II-5	Gammes des facteurs étudiés en procédés appliqués aux boues.....	99
Tableau II-6	Organisation des expérimentations en boues B.....	99
Tableau II-7	Conditions d'analyse des ions nitrite et nitrate par chromatographie ionique	104
Tableau II-8	Conditions d'analyse des métaux par absorption atomique de flamme.....	109
Tableau II-9	Étalonnages et limites de détection des métaux selon les fractions d'extraction séquentielle	110

Tableau II-10	Pourcentages d'écart en analyse des métaux en digestion partielle et en extraction séquentielle.....	110
Tableau II-11	Conditions de réalisation des ajouts dosés	111
Tableau II-12	Étalonnages et limites de détection pour la DCO et le phosphore.....	113
Tableau III-1	Comparaison des vitesses de formation de NO_2^- et NO_3^- déterminées après analyses par spectrophotométrie et chromatographie ionique	121
Tableau III-2	Variation des vitesses de formation des efficacités sonochimiques (SE) associées à I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ en fonction de la puissance acoustique en réacteur 1 et 2 avec le transducteur P1-89.....	124
Tableau III-3	Variation des vitesses de formation, des efficacités sonochimiques pour la formation de I_3^- , $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ et H^+ en fonction de la puissance acoustique en réacteurs 1 et 2 avec le transducteur PIC-181	129
Tableau III-4	Conditions de puissances électriques nominales et actives requises en fonction des puissances acoustiques volumiques recherchées et de la fréquence et rendements acoustiques	163
Tableau IV-1	Effet de la variation de la hauteur de boues sur la puissance acoustique volumique: quantification des incertitudes liées à la réduction de la hauteur de boues conditionnées sous l'effet de l'agitation mécanique et de la sonification.....	166
Tableau IV-2	Efficacités des procédés pour la décontamination métallique	168
Tableau IV-3	Efficacités des procédés pour la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement	169
Tableau IV-4	Efficacités des procédés pour la décontamination métallique	170
Tableau IV-5	Efficacités des procédés pour la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement	171
Tableau IV-6	Efficacités des procédés pour la décontamination métallique et la conservation des propriétés fertilisantes	172
Tableau IV-7	Effets de matrice quantifiés en pourcentages (%) par la méthode des ajouts dosés sur l'ensemble des procédés étudiés en boues A2 et B	173
Tableau IV-8	Efficacités des procédés pour la décontamination métallique en fonction de la teneur en matière sèche	187
Tableau IV-9	Sélection du polymère sur la base du TSC en boues conditionnées	231

Tableau 0-1	Correspondance entre puissances électriques nominale, active et transférée (valeurs médianes et étendues).....	284
Tableau 0-2	Conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 1 avec les transducteurs P1-89 (365 kHz) et PIC-181 (371 kHz) en fonction de la hauteur d'eau...	299
Tableau 0-3	Variation des conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 2 avec les transducteurs P1-89 (367 kHz) et PIC-181 (371 kHz) et à 504 kHz en fonction de la hauteur d'eau	300
Tableau 0-4	Variation des conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 2 à 22 kHz en fonction de la hauteur d'eau.....	301
Tableau 0-5	Facteurs et niveaux choisis pour l'étude de l'effet du dégazage sur les mesures granulométriques.....	302
Tableau 0-6	Conditions expérimentales et réponses pour l'étude de l'effet du dégazage .	303
Tableau 0-7	Tableau des moyennes pour l'étude de l'effet du dégazage.....	303
Tableau 0-8	Tableau des interactions pour l'étude de l'effet du dégazage	303
Tableau 0-9	Calcul des effets pour l'étude de l'effet du dégazage	304
Tableau 0-10	Calcul des interactions pour l'étude de l'effet du dégazage	304
Tableau 0-11	Équation des modèles linéaires par réponse pour l'étude de l'effet du dégazage	304
Tableau 0-12	Conditions expérimentales et réponses pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées.....	306
Tableau 0-13	Tableau des moyennes pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées	306
Tableau 0-14	Tableau des interactions pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées	306
Tableau 0-15	Calcul des effets pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées	307
Tableau 0-16	Calcul des interactions pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées	307
Tableau 0-17	Équation des modèles linéaires par réponse pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées.....	307

Tableau 0-18	Conditions expérimentales et réponses pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues traitées par METIX-AC	309
Tableau 0-19	Variation des teneurs en Cu et Zn selon une détermination par digestion partielle, totale ou par la somme des teneurs d'extraction séquentielle – pourcentages d'écart par rapport à la somme des teneurs d'extraction séquentielle indiqué entre parenthèses	319
Tableau 0-20	Détails des conditions opératoires des procédés pour la décontamination métallique, le conditionnement et la conservation des propriétés fertilisantes	321
Tableau 0-21	Détails des conditions opératoires des procédés pour la décontamination métallique, le conditionnement et la conservation des propriétés fertilisantes	322
Tableau 0-22	Estimation du coût consolidé de la thèse	329
Tableau 0-23	Tableau des charges et produits du budget de thèse	330

ACRONYMES

bs	Boues sèches
$D_{\text{réacteur}}$	Diamètre de réacteur (mm)
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCOs	Demande chimique en oxygène soluble ($\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$)
DCOT	Demande chimique en oxygène totale (mg.kg^{-1} bs)
DD_{DCO}	Degré de désintégration de la DCO (%)
EPS	Substances exo-polymériques
E_s	Énergie spécifique acoustique (kJ.kg^{-1} bs)
E_{US}	Énergie acoustique (J.mol^{-1})
f	Fréquence ultrasonore (kHz)
h	Hauteur d'eau (mm)
I_{US}	Intensité acoustique (W.cm^{-2})
P	Phosphore
P_{Ae}	Puissance électrique nominale (W)
POR	Potentiel d'oxydoréduction (mV)
P_{US}	Puissance acoustique (W)
P_{USv}	Puissance acoustique volumique (W.L^{-1})
S/L	Rapport solide/liquide
SRF	Résistance spécifique à la filtration (m.kg^{-1} bs)
ST	Solides totaux (% ou g.L^{-1})
SV	Solides volatils
TSC	Temps de succion capillaire (sec)
TRH	Temps de rétention hydraulique (sec)
t_{US}	Période de sonification (min)
UFC	Unités formant des colonies
US	Ultrasons

AG Agitation

1 Euro Équivaut à 1,40\$ (canadien) (16/03/2010)

INTRODUCTION

L'augmentation des quantités de boues issues de stations d'épuration, en raison d'une élévation de la densité de population et des exigences en termes de qualité environnementale, est à l'origine de problèmes d'élimination à l'échelle planétaire. En Allemagne, 60 millions de m³ de boues d'épuration municipales sont produites chaque année (Nickel 2002). La production annuelle de l'Union Européenne est estimée à 15-20 (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) (2005) millions de tonnes de matière sèche.

La présence d'éléments traces métalliques ou métaux traces (Ag, Cd, Ni, Pb, Cr, Cu, Hg, Zn) dans les boues d'épuration est attribuable à des sources domestiques, industrielles (Nicholson *et al.* 2003), (Swierk *et al.* 2007) et au ruissellement urbain. D'autres sources sont issues des activités agricoles, par les fertilisants, le fumier animal et les pesticides contenant des métaux traces toxiques, des activités métallurgiques incluant les mines, les traitements de finition, des activités de production énergétiques et le transport, des produits microélectroniques et de l'élimination des déchets (Bradl 2005). En dépit d'une réduction significative des apports industriels sous l'effet de contrôles réglementaires, 50% des métaux en boues proviennent de sources industrielles (Nicholson *et al.* 2003). Les sources industrielles Lors du traitement des eaux usées, les métaux de faible solubilité voire insolubles (Ni, Pb, Zn) et les métaux adsorbés aux particules solides sont enlevés pendant la décantation primaire par sorption sur les solides biologiques décantables (Stephenson & Lester 1987b). De même, les métaux solubles (Cd, Cr et Cu) sont enlevés de la phase liquide lors du traitement des boues activées par biosorption (Stephenson & Lester 1987a) et bioaccumulation (Chipasa 2003).

Le problème de contrôle de la pollution de l'eau est converti en un problème d'élimination de déchet solide (Weemaes & Verstraete 1998a) chimique et microbiologique (Westrell *et al.* 2004). Des contraintes économiques et environnementales définissent donc la voie d'élimination (incinération, enfouissement) ou de valorisation (épandage) choisie, ainsi que la hiérarchisation des objectifs pour le procédé de traitement. Le traitement des boues d'épuration représente de 25 à 50%, en termes de coût d'investissement et de fonctionnement, du coût total du procédé de traitement des eaux usées (Neyens *et al.* 2004) (Saveyn *et al.* 2008).

La présente recherche s'inscrit dans la dynamique de conception de nouveaux procédés économiquement applicables à l'échelle de stations d'épuration et environnementalement viables pour la décontamination, la stabilisation et le conditionnement des boues d'épuration municipales tout en conservant leurs propriétés fertilisantes.

Le premier chapitre présente une caractérisation des boues d'épuration selon des critères physiques, chimiques et microbiologiques. La première partie vise également à démontrer que parmi les procédés existants, le procédé METIX-AC est apte à répondre à ces objectifs. Les ultrasons sont également présentés par leurs effets physiques et chimiques avantageux tout en mettant en évidence leurs limites. L'état de l'art sur le couplage des ultrasons aux procédés chimiques est développé afin de démontrer son aptitude à répondre aux objectifs de procédé. Dans l'optique d'une réduction des coûts de traitement et de l'usage de produits chimiques, il sera supposé et justifié que la technique des ultrasons, couplée au procédé METIX-AC, permettrait une amélioration des performances du procédé METIX-AC. Sur la base des effets synergiques et des points cruciaux supposés du couplage, les objectifs de recherche sont énoncés.

Dans le deuxième chapitre, la technique expérimentale utilisée est présentée avant de présenter les résultats et discussions dans les troisième et quatrième chapitres.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation de réacteurs sonochimiques. Une première partie compare les méthodes de caractérisation en eau de réacteurs sonochimiques à 366 kHz à différentes configurations de réacteur. À la configuration de réacteur retenue, une deuxième partie étudie principalement l'effet de la hauteur d'eau et la fréquence (22, 368 et 504 kHz) sur l'efficacité sonochimique. À la hauteur de liquide retenue, une troisième partie présente la caractérisation à différentes fréquences (22, 368 et 504 kHz) du réacteur sélectionné, en boues d'épuration.

Le quatrième chapitre décrit la mise au point du couplage du procédé METIX-AC aux ultrasons pour la décontamination métallique, la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement de boues d'épuration municipales dopées en Cu et Zn. Pour chaque objectif, dans un premier temps, l'effet de la teneur en matière sèche, la teneur initiale en éléments traces métalliques est étudié à 22 kHz. Dans un deuxième temps, l'effet de la fréquence et de l'énergie spécifique acoustique, par variation du temps de sonification et de la puissance acoustique volumique, est recherché. Une analyse technico-économique est également réalisée.

Une section portant sur les conclusions et les perspectives de recherche est proposée après la présentation des résultats de cette recherche.

Enfin, après la présentation des références bibliographiques, des annexes suivent en réponse et complément à certaines parties du document. Une présentation du Nouveau Chapitre de la Thèse®, bilan de compétences réalisé avec l'association Bernard Grégory, est également incluse.

CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Boues d'épuration, un déchet valorisable

Les boues d'épuration font partie de la classe des matières résiduelles fertilisantes (MRF) et sont appelées biosolides, nom donné par une firme de relation publique aux États-Unis au début des années 1990.

I.1.1 Caractérisation des boues

I.1.1.1 Matière organique

Les boues d'épuration sont principalement constituées de matière organique. Une analyse de la matière organique en termes de taille permet de distinguer deux fractions:

- La matière organique soluble, quantifiée par une DCO ou un COT solubles;
- La matière organique particulaire, retenue par une filtration sur une membrane de 0,45 μm de porosité et quantifiée par une DCO ou un COT particulaires.

I.1.1.1.1 Définition des composés humiques

Les substances humiques sont une composante de la matière organique soluble (Harter & Naidu 1995). Ce sont des macromolécules complexes subdivisées en trois groupes: les acides humiques, les acides fulviques (Antonelli *et al.* 2001) et les humines (Duthil 1971). Des composés de même type sont présents dans les boues d'épuration (Hernandez *et al.* 1988).

Bien que les substances humiques d'origine diverse présentent des différences importantes qui demandent d'être caractérisées et spécifiées, elles ont des propriétés et un comportement commun (Kinniburgh *et al.* 1996). Cette observation permet ainsi de faire référence dans cette partie à des études réalisées autant dans les boues que dans le sol.

I.1.1.1.2 Propriétés chimiques des substances humiques

Les acides humiques, fraction majoritaire de la classe des substances humiques, contiennent des groupements fonctionnels de type carboxyle, acide aminé, hydroxyle phénolique et carbonyle (Gobbels & Puttmann 1997). Ils sont caractérisés par un degré élevé d'aromaticité, par une basse teneur en élément azote. À l'inverse, les acides fulviques sont dotés de nombreux groupements fonctionnels oxygénés et azotés de type carboxyle, alcool et/ou phénol, et peptide (fonction amide) (Antonelli *et al.* 2001).

I.1.1.2 Éléments fertilisants

Les éléments fertilisants principaux disponibles pour les plantes (% massiques retrouvés après traitement par boues activées) sont l'azote (N_{TKN} (2,3-5,4%), $N-NH_4$, $N-NO_3$) et le phosphore (1,5-3,7%) (P_2O_5) (Environnement Québec 2004). Dans l'eau usée, le phosphore peut être sous forme assimilable (biomolécules telles que l'ADN, ARN, ATP), de polyphosphates inorganiques, de précipités de Ca ou Fe ($FePO_4(Al)$, $Fe(OH)_3-P$, $Mn(OH)_4-P$) et de polyphosphates adsorbés sur les cellules bactériennes. L'adsorption physicochimique repose sur des interactions de Van der Waals et/ou des liaisons covalentes avec une substance organique. Le phosphore lié chimiquement est alors lié au Al et K ou issu du démantèlement des polyphosphates dans les microorganismes (Choi *et al.* 2009). L'azote représente de 6 à 17% de la fraction organique (Singh & Agrawal 2008) et présente le plus grand intérêt économique (La Mer & Healy 1966).

L'efficacité de l'azote en agriculture, caractérisée par le rapport de l'azote disponible sur l'azote total, est dépendante de la nature du matériau de la boue, de sa composition chimique et du rapport C/N qui doit être inférieur à 20. De même un ratio C/S de 5 est recommandé (Mercier *et al.* 2006). Il est recommandé que la teneur en éléments fertilisants des boues épandues réponde seulement aux besoins des cultures. En effet, sous l'effet du ruissellement, de l'érosion ou du lessivage potentiel des matières fertilisantes, une contamination des eaux de surface ou souterraines peut avoir lieu. D'autres paramètres agro-environnementaux portent sur le potassium (0,01-0,36%) (K_2O), le magnésium (0,41-0,60%) (MgO), le sodium, le bore et le pH. Aucun critère réglementaire n'a été défini par le Ministère (Environnement Québec 2004). Le calcium (1,6-7,3%) (CaO) et le soufre sont également considérés (La Mer & Healy 1966).

I.1.1.3 Éléments traces métalliques

I.1.1.3.1 Toxicité

La toxicité dépend de la nature de l'élément et de sa teneur dans les boues. À basses teneurs, Fe (Yoshizaki & Tomida 2000), Mn, Zn, Cu, Ni et Mo sont des micronutriments essentiels pour les plantes (Kazi *et al.* 2006). Les teneurs en boues et prédominances relatives des éléments traces métalliques dépendent elles-mêmes du type de boue. Par exemple, l'écotoxicité des boues issues d'industries galvaniques réside dans leurs concentrations élevées en métaux lixiviables, parmi lesquels les métaux de transition Cr, Ni et Cu. Les teneurs en Zn et Fe sont moindres (Swierk *et al.* 2007). De même, le type de boue peut demander de prendre en considération d'autres éléments traces métalliques : Hg, Pb (Nicholson *et al.* 2003) et Ag. L'impact sur les eaux et aliments est discuté en partie I.1.3.

I.1.1.3.2 Mécanismes d'interaction du métal avec le floc bactérien

La biosorption est responsable de l'accumulation des métaux dans les boues. Les sites de liaison sont présents dans la paroi cellulaire et dans les substances exo-polymériques (Neyens *et al.* 2004). Dans le cas de la chélation, il s'agit d'une liaison covalente de coordination, spécifique d'un site, à constante de stabilité élevée (chimisorption spécifique). Elle implique la création de deux liaisons de coordination ou plus avec des fonctions chimiques chargées négativement (Choi & Yun 2006). Les protéines, de teneur élevée, sont supposées être davantage impliquées que les sucres dans les liaisons électrostatiques avec les cations multivalents (Neyens *et al.* 2004). D'un point de vue qualitatif, la compréhension de l'interaction cation métallique/ligand est apportée par la théorie des acides et des bases mous et durs, classés en fonction de leur polarisabilité, électronégativité et POR. Les réactions sont favorisées entre les acides et les bases de la même catégorie (Pearson 1963). Dans le cas de l'échange de cations, qui demande la présence de fonctions protonnées (Choi & Yun 2006) telles que carboxyle, alcool, amine (Tipping & Hurley 1992), la liaison ionique est décrite par une constante de stabilité faible (Chang *et al.* 2006) (sorption non-spécifique). L'inclusion des métaux traces toxiques dans la structure intracellulaire des micro-organismes semble être de moindre importance que la rétention par échange d'ion avec les biopolymères (Yoshizaki & Tomida 2000). À la lumière des mécanismes ayant lieu dans le sol, le cation est supposé participer avec ces oxydes à des réactions d'oxydo-réduction couplées à des réactions de chimisorption-remplacement (oxydes de manganèse), ainsi qu'à des réactions de précipitation de surface (oxydes d'aluminium) (Harter & Naidu 1995) et de co-précipitation (Forstner *et al.* 1981).

I.1.1.3.3 Spéciation totale des métaux

I.1.1.3.3.1 Principe

L'analyse de spéciation des métaux dans les boues dans notre cas, correspond à l'identification et la quantification des différentes espèces chimiques en présence, c'est à dire entre des formes spécifiques à chaque métal. Le fractionnement est la classification des différentes espèces chimiques d'un élément ou d'un groupe d'éléments dans un échantillon selon leurs propriétés physiques (e.g. taille, solubilité) et chimiques (e.g. liaisons, réactivité) (Templeton *et al.* 2000). Les nombreux procédés d'extraction séquentielle existants (Fuentes *et al.* 2004) diffèrent par la méthode d'extraction qu'ils suivent, mais les types de fractions se ressemblent quelque soit le procédé utilisé. Dans ce cadre, un fractionnement chimique et physique (Tessier *et al.* 1979b), très souvent utilisé, de drasticité croissante (Zufiaurrea *et al.* 1998), est présenté ci-dessous. Il décrit ainsi les différentes fractions sous lesquelles l'élément métallique peut être trouvé, par ordre décroissant de disponibilité physico-chimique:

1. Fraction échangeable ou ionique;
2. Fraction liée aux carbonates (soluble en phase acide (Shrivastava & Banerjee 2004));
3. Fraction réductible (liée aux oxydes de fer et de manganèse et aux hydroxydes);
4. Fraction oxydable (liée à la matière organique et aux sulfures (Zufiaurrea *et al.* 1998));
5. Fraction résiduelle ou inerte (liée aux silicates et une faible quantité de matière organique réfractaire).

Les deux premières fractions représentent les fractions mobiles, les 3^{èmes} et 4^{èmes} fractions sont moins mobiles et la cinquième fraction a une faible contribution à la biodisponibilité des métaux (Liu *et al.* 2007). En revanche, une autre étude indique que la quatrième fraction n'est ni mobile ni biodisponible en raison de la stabilité des complexes formés avec les substances humiques (García-Miragaya & Sosa 1994) dans (Nair *et al.* 2008).

I.1.1.3.3.2 Critique de la méthode

A titre de critique, par définition, le fractionnement, en raison de son caractère indirect, ne permet de déterminer que la concentration de quelques espèces, il ne donne pas la spéciation intégrale de l'élément. Une détermination directe est impossible (Templeton *et al.* 2000) dans notre cas et ce procédé reste adapté à l'objectif de décontamination, soit d'enlèvement des métaux d'une fraction vers une autre. Des fractionnements de métaux du type de (Tessier *et al.* 1979b) ont à l'origine été développés à l'intention d'études dans les sols et sédiments, avec des concentrations en éléments métalliques très inférieures à celles retrouvées dans les boues. De ce fait, des phénomènes de redistribution entre les fractions pendant la phase d'extraction (Ravishankar *et al.* 1994), dus également au fait que l'extractabilité soit déterminée par de faibles différences de pH, sont envisageables. Les fractionnements utilisés pour donner une spéciation des métaux d'intérêt suivent les mêmes critiques (Fuentes *et al.* 2004) (Alvarez *et al.* 2002). Ces conclusions donnent cependant probablement une bonne indication des tendances relatives à la distribution des métaux dans les boues en utilisant la même méthode de (Tessier *et al.* 1979b).

I.1.1.3.3.3 Comparaison

Le cuivre (II) est connu pour former des complexes très stables avec les acides fulviques (Harter & Naidu 1995) et humiques (Shrivastava & Banerjee 2004). Ces combinaisons sont plus stables que celles avec d'autres métaux traces tels que le plomb (II) et le cadmium (II) (Stevenson 1976), le zinc(II) et le nickel (II) (Tipping & Hurley 1992) et le chrome (III). Le cuivre est fortement associé avec des ligands organiques et est également probablement présent en phase résiduelle (Fuentes *et al.* 2004): 81% dans une boue industrielle issue d'une usine d'électroplaquage (Nair *et al.* 2008), 40% en boue municipale (Pérez-Cid *et al.* 1999). Le cuivre est connu pour être difficile à extraire des boues par un traitement acide (Ravishankar *et al.* 1994) et son extraction demande une modification du POR (Yoshizaki & Tomida 2000). Le cuivre peut être sous forme de sulfures ($pK=36$), insolubles en milieu acide (10^{-10} M à pH 2) mais aurait tendance à être lié aux thiolates des substances exo-polymériques sous forme de Cu(II) ou de Cu(I) en boue anaérobie (Yoshizaki & Tomida 2000).

Le chrome est principalement présent en fractions oxydables liées à la matière organique (Alvarez *et al.* 2002), (Swierk *et al.* 2007) ou résiduelle (Fuentes *et al.* 2004) en boues municipales activées. 93% de sa forme totale est en fraction résiduelle (Pérez-Cid *et al.* 1999) dans une boue municipale, 97% en boue industrielle d'électroplaquage (Nair *et al.* 2008). Dans cette boue, le plomb suit ce deuxième cas (Alvarez *et al.* 2002), étant pour 65% en

fraction résiduelle alors que Ni y est pour 26%. Le plomb est à 81% en fraction résiduelle (Pérez-Cid *et al.* 1999) en boue municipale et le nickel est à 50%.

Pb et Cu sont respectivement liés à la fraction échangeable à raison de 21 et 6% (Nair *et al.* 2008).

Le cadmium (Forstner *et al.* 1981), le nickel (50% sous forme non-résiduelle, particulièrement sous forme échangeable et liée aux carbonates) et le zinc (79% sous forme non-résiduelle, principalement lié aux oxydes de Fe-Mn) (Pérez-Cid *et al.* 1999) sont des éléments mobiles, dans les boues activées d'origine municipale (Alvarez *et al.* 2002), (Fuentes *et al.* 2004). Dans une boue industrielle d'électroplaquage, Zn, Cd et Ni sont respectivement liés à la fraction échangeable à raison de 65, 52 et 30%. Zn est particulièrement lié aux oxydes de Fe-Mn (21%), alors que Ni et Cd y sont liés pour 17% et 14% de la somme de l'ensemble des fractions (Nair *et al.* 2008).

I.1.1.3.3.4 Conclusion

Les proportions relatives de chaque fraction peuvent varier selon le type de boue (Cai *et al.* 2007), la spéciation doit donc être considérée sur une base individuelle (Ravishankar *et al.* 1994). Il est de ce fait difficile de tirer des conclusions unilatérales sur la stabilité relative des combinaisons chimiques préférentielles des métaux, d'autant plus que les protocoles d'extraction séquentielle varient selon les études; certaines tendances peuvent cependant être dégagées, en tenant compte de ces observations. Ainsi, ces résultats laissent supposer que le cuivre, le plomb et le chrome ont tendance à être moins disponibles que le zinc, le nickel et le cadmium dans les boues activées municipales. Une étude dans un sédiment de rivière et dans un sol amendé en boues d'épuration (Forstner *et al.* 1981) semble suivre cette classification, qui n'est qu'indicative.

I.1.1.3.4 Réglementation

La réglementation québécoise classe les boues en catégorie C1 et C2. Des boues ne respectant pas le critère C1 sont valorisables selon certaines restrictions et les boues ne respectant pas le critère C2 ne sont pas valorisables car elles présentent un risque de toxicité pour les plantes, les animaux ou les humains (Environnement Québec 2004).

Excepté pour Pb, la réglementation française est plus exigeante que le critère C1 québécois (Tableau I-1). Les objectifs de la réglementation européenne pour 2015 et 2025 sont moins exigeants que les réglementations française et québécoise (Union Européenne 2000). Dans la suite du document, les éléments traces métalliques sont désignés par le terme de métaux traces toxiques ou métaux quand il ne s'agit que de Cu et Zn. Des composés organiques toxiques peuvent également être présents dans les boues d'épuration, en raison d'effluents industriels et de lessivage par les eaux de pluie (Singh & Agrawal 2008). Ces composés peuvent être des antibiotiques (Gielen *et al.* 2009), des perturbateurs endocriniens, des pesticides (Carbonell *et al.* 2009), des composés halogénés (AOX), des surfactants (Linear Alkylbenzene Sulfonate), des plastifiants (di(2-ethylhexyl) phtalates, DEHP), des détergents (nonylphénol et nonylphenoléthoxylates (NPE)), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des biphénylpolychlorés (BPC), des dioxines et furanes (PCDD/F) (Union Européenne 2000). Ils ne seront pas abordés dans la présente étude.

Tableau I-1 Teneurs moyennes et limites en éléments traces métalliques (mg.kg⁻¹ bs) dans les boues d'épuration municipales en France et au Québec et spéciation majoritaire par métal (MO: Matière Organique, S: Sulfures) (métaux d'intérêt en gris)

Éléments-traces métalliques ⁽⁵⁾	France		Québec		DL ₅₀ orale (rat) ⁽⁶⁾ (mg.kg ⁻¹ poids corporel)	Fractions majoritaires (spéciation) avant traitement ⁽³⁾	
	Teneur limite ⁽¹⁾	Teneur moyenne ⁽⁴⁾	Teneur limite -catégorie				
			C1 ⁽²⁾	C2 ⁽²⁾			
Aluminium			25000	100000			
Arsenic	-		13	34	4,7	15-293	
Cadmium	3	3	3	10	4,9	2330	1, 2, 3, 4(S)
Cobalt	-		34	150	14,3	6171	
Chrome	120	134	210	1060	92		4 (MO), 5
Cuivre	300	371	400	1000	963		4 (MO+S), 5
Fer			25000	100000			
Molybdène	-	-	5,0	20	10,5		
Mercure	10	2,3	0,8	5	2,2		
Nickel	60	45	62	180	58		1, 2, 3, 4(S)
Plomb	180	95	150	300	167		4 (MO), 5
Sélénium	-	-	2,0	14	2,8		
Zinc	600	789	700	1850	692		1, 2, 3, 4

- (1) (AFNOR 2006);
 (2) (Environnement Québec 2004);
 (3) I.1.1.3.3.3;
 (4) (Duvaud et al. 1999);
 (5) (Desjardins & Brière 1994).

I.1.1.4 Microorganismes

I.1.1.4.1 Structure du floc

Le floc est formé d'une micro-structure de microorganismes acteurs de la biofloculation et d'une macro-structure de microorganismes filamenteux formant un squelette auquel les flocs de petite taille peuvent adhérer (Dewil *et al.* 2006). L'ensemble est négativement chargé. Cependant, la charge varie selon le traitement et le mélange final des boues, il est donc possible que certaines parties soient chargées positivement. Le floc est le résultat d'interactions physico-chimiques entre les microorganismes (principalement des bactéries), des particules inorganiques (silicates, calcium, phosphate et oxydes de fer), des EPS (I.1.1.4.2) et des cations multivalents (Figure I-1) (Neyens & Baeyens 2003b).

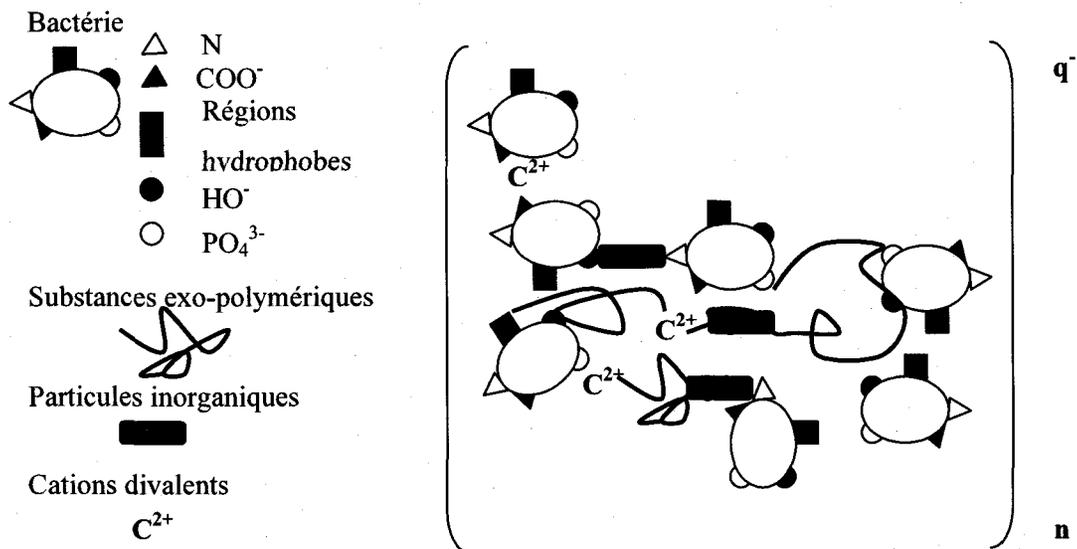


Figure I-1 Représentation schématique d'un floc de boue activée selon une échelle arbitraire de taille (Urbain *et al.* 1993) dans (Neyens & Baeyens 2003b)

I.1.1.4.2 Substances exo-polymériques

Les substances exo-polymériques (EPS), également appelés biopolymères (Dewil *et al.* 2007), résultent de l'activité microbienne et contiennent des protéines, des polysaccharides, des lipides, des sels inorganiques et des composés phénoliques dotés de groupements fonctionnels tels que carboxyle, hydroxyle et amine (Choi & Yun 2006). En présence avec de grandes quantités d'exo-enzymes, les protéines et les saccharides représentent de 70 à 80% du carbone organique extracellulaire (85% dans une boue activée alors que les 20 à 30% restants sont supposés correspondre aux composés humiques, lipides et aux acides uroniques et nucléiques (Neyens *et al.* 2004). En incluant l'eau qui est retenue dans leur structure, les substances exo-

polymériques représentent 80% de la masse de la boue activée et les parties les composant, reliées par des liaisons faibles, jouent un rôle important dans la stabilité du floc (Wang *et al.* 2006). En raison de l'activité microbienne, des gaz dissous et des bulles de gaz sont également présents dans la boue (Nickel & Neis 2007).

I.1.1.4.3 Réglementation sur les microorganismes pathogènes

Les bactéries, virus et protozoaires sont pris en compte. Dans une étude de risque microbiologique sont inclus des pathogènes tels que *Salmonella*, *Giardia*, *Cryptosporidium* (Graczyk *et al.* 2008), rotavirus, adénovirus ou des pathogènes à l'origine de maladies graves tel *E. coli* O157:H7 (EHEC). Les virus présentent le plus grand risque de cas potentiels alors que EHEC et *Cryptosporidium*, avec peu de cas endémiques, sont identifiés pour avoir le plus grand impact sur la communauté avec respectivement plus de 5% et 25% d'augmentation de vitesse d'infection (Westrell *et al.* 2004).

Seulement une partie des microorganismes est pathogène pour l'humain. La réglementation dépend du type de résidu et du traitement appliqué pour la stabilisation. Les objectifs portent sur la réduction de pathogènes et d'attraction de vecteurs d'agents pathogènes. Les biosolides de très haute qualité sanitaire, parfaitement hygiénisés (critère P1, classe A USEPA) sont distingués des biosolides destinés à un usage agricole, partiellement désinfectés (critère P2, classe B USEPA) (USEPA 1999), (Environnement Québec 2004). La réglementation québécoise porte sur les indicateurs bactériens de pathogènes *E. Coli* et non sur les coliformes fécaux (USEPA). Les boues sont de type P1 si elles ont $< 1\ 000\ E. coli$ (NPP) g^{-1} (bs) et < 3 salmonelles (NPP) $(4\ g)^{-1}$ bs. De plus, les boues doivent avoir été séchées à une température minimale de 80°C et avoir une siccité $> 90\%$. En réglementation française, *Salmonella* doit être absent dans 1,5 g (toutes cultures) et les œufs d'helminthes dans 1 g (cultures non maraîchères) ou 25 g (cultures maraîchères) (AFNOR 2006).

Les indicateurs bactériens de pathogènes ont été introduits comme mesure indirecte de la probabilité de la présence de bactéries, virus, protozoaires et helminthes dans l'eau. L'objectif était de minimiser le coût et le temps d'analyse, ainsi que les équipements spécifiques requis. Cependant, ces indicateurs n'ont pu être corrélés avec des parasites protozoaires tels que *Cryptosporidium* ou des virus entériques. Des indicateurs tels que les coliformes totaux, coliformes fécaux et streptocoques fécaux sont considérés comme inadéquats pour prédire la présence de pathogènes en eaux usées traitées (Wen *et al.* 2009).

I.1.1.5 Odeurs

L'acceptation de la part du public des boues en vue de leur épandage est limitée par les odeurs générées, auxquelles sont souvent injustement attribuées une source de toxicité et de danger (USEPA 1999).

Les composés organiques responsables des odeurs sont soufrés (acide sulfhydrique, mercaptans), azotés (ammoniac, alkylamines), des aldéhydes ou des acides gras volatils (DRIRE 2004). Le dégagement d'odeurs en conditions anaérobies est lié à la teneur en eau (influence sur la diffusion de l'oxygène), au ratio C/N, à la présence du soufre, au pH entre autres (Environnement Québec 2004).

La réglementation québécoise est basée sur un classement en trois groupes. Suite à un sondage, des boues classées O1 ou O2 selon que leur cote d'odeur moyenne est inférieure ou comparable à celle de fumier solide de bovins laitiers. Une boue est classée O3 si la cote d'odeur est supérieure aux précédentes mais inférieure à celle de lisier de porc moyen (Environnement Québec 2004).

I.1.1.6 Eaux usées

I.1.1.6.1 Eau dans la boue

L'eau dans la boue peut être séparée en quatre catégories (Vesilind & Hsu 1997):

- L'eau libre, non attachée aux solides et séparable par simple décantation gravitaire;
- L'eau interstitielle, piégée dans la structure du floc ou dans la cellule, libérée à la rupture du floc ou de la cellule. Une partie de ce type d'eau peut être retirée par voie mécanique comme la centrifugation;
- L'eau vicinale, retenue à la surface des particules en vertu de la structure moléculaire de l'eau et ne peut être enlevée par voie mécanique;
- L'eau d'hydratation, liée chimiquement aux particules et qui ne peut être libérée que par destruction thermo-chimique des particules.

L'eau liée correspond à l'eau qui n'est pas gelée à une température définie, habituellement à -20°C et qui ne peut être enlevée par déshydratation mécanique. L'eau liée est supposée correspondre à toute l'eau vicinale, d'hydratation et une partie de l'eau interstitielle. (Yin *et*

al. 2004). Une faible part de l'eau lysée est retenue par des forces capillaires (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

Lorsque la concentration des solides totaux augmente, la taille du floc est plus élevée et la quantité d'eau piégée (interstitielle) dans la structure du floc augmente. À concentration en solides totaux encore plus élevée, l'eau interstitielle est chassée par excès de pression. C'est pourquoi il existe une limite supérieure à la déshydratabilité. Par ailleurs, l'eau vicinale, couche entourant les particules de solides, diminue également (Vesilind & Hsu 1997).

I.1.1.6.2 Réglementation sur le rejet des eaux usées urbaines

Les eaux usées doivent respecter la réglementation sur le rejet dans le réseau d'assainissement (Ville de Québec 2004). D'une manière générale, des seuils spécifiques du rejet de l'industrie peuvent également être définis au cas par cas. Par ailleurs, la concentration maximale en eaux de surface en cadmium, le nickel, le mercure et le plomb, définis comme substances prioritaires, a fait l'objet d'une norme européenne (Union Européenne 2006).

I.1.1.7 Conclusion

Un changement dans les conditions physico-chimiques de l'environnement du métal induit un changement dans sa disponibilité (biologique, physico-chimique). Des modifications de paramètres clés, tels que le pH, le POR et la concentration en matière organique, permettra de détruire les liaisons existant jusque dans les formes les plus récalcitrantes et, de fait, augmenter sa concentration sous forme libre.

I.1.2 Caractérisation physique

L'abondance des particules primaires (0,5-5 μm et 25-1000 μm), responsables du colmatage du gâteau ou du filtre lors de l'étape de déshydratation, et leurs forces d'interaction avec les floes sont des caractéristiques dans l'optimisation du dosage en conditionnement (Mikkelsen 2001).

Les interactions floes-floes et la viscosité augmentent avec les solides totaux (Mikkelsen 2001).

La coulabilité (limite liquide/pâteux), solidité (limite pâteux/solide), thixotropie (passage visqueux/liquide réversible) et le compactage sont des propriétés physiques des boues caractérisant leur consistance physique. Ces paramètres définissent également les voies

d'élimination et sont pris en compte par la législation européenne. La directive européenne sur les boues 278/86 indique que la boue doit avoir un intérêt agronomique, être saine (chimiquement, biologiquement) et être facilement utilisable, c'est-à-dire facilement stockable, transportable, manipulable et épandable (Spinosa & Wichmann 2004).

I.1.3 Valorisation vs élimination des boues

L'enfouissement, longtemps choisi pour sa facilité, est coûteux en raison de l'étape de transport (La Mer & Healy 1966) et est sous la pression de la directive sur l'enfouissement de l'Union Européenne (UE) (Weemaes & Verstraete 1998a). En effet, la génération d'odeurs et la libération de méthane, de CO₂, de polluants organiques, mesurés par la DCO et la DBO et de métaux traces toxiques dans le lixiviat présentent un risque pour le sol, les plantes, l'eau souterraine et l'air (Tang *et al.* 2008). Cette technique a été utilisée pour les petites collectivités alors que les grandes agglomérations ont privilégié l'incinération. L'incinération, d'utilisation croissante en UE par rapport aux États-Unis, a connu des gains en efficacité énergétique (La Mer & Healy 1966) et permet de réduire de 90% le volume de boues déshydratées en cendres (Tang *et al.* 2008). Cependant, cette technique est limitée par la production de cendres volantes toxiques (Dewil *et al.* 2007) (Tang *et al.* 2008) et de gaz et demande une phase de déshydratation (Weemaes & Verstraete 1998a), tout comme l'épandage. L'épandage des boues, à des fins de fertilisation ou de régénération des sols, reste l'application la plus attractive, d'un point de vue économique (La Mer & Healy 1966) et environnemental (Singh & Agrawal 2008). Il contribue à favoriser l'activité enzymatique et microbiologique du sol, grâce à une meilleure disponibilité de la matière organique et des nutriments, ce qui réduit les besoins en engrais. De plus, les propriétés physiques telles que la stabilité des agrégats et la capacité de rétention d'eau du sol sont améliorées (Singh & Agrawal 2008). Cependant, la présence de contaminants tels que les micropolluants organiques et les métaux traces toxiques, d'odeurs et de pathogènes génère le risque d'effets adverses sur l'écosystème (La Mer & Healy 1966), la santé de l'individu voire d'une population et une acceptation limitée du public (DRIRE 2004). L'accumulation de ces déchets sur le sol présente des risques de dissémination (Graczyk *et al.* 2008), de percolation et de contamination des eaux souterraines, des aquifères peu profonds, des eaux potables (Graczyk *et al.* 2008) et des aliments cultivés (Westrell *et al.* 2004) par les pathogènes de même que par les métaux traces toxiques (Swierk *et al.* 2007). De plus, la biodisponibilité des métaux traces toxiques dépend de l'origine de la boue, du procédé de traitement des eaux usées et des boues et elle varie en fonction des propriétés du sol. La biodisponibilité augmente lorsque

l'application est à des taux élevés sur plusieurs années, ce qui peut demander des stratégies telles qu'un apport conjoint de matière organique (Singh & Agrawal 2008).

De ce fait, la valorisation des biosolides doit être précédée d'un traitement d'extraction (Swierk *et al.* 2007) des métaux traces toxiques, tel que le procédé METIX-AC.

I.2 Procédés chimiques

Différents procédés chimiques, biologiques et thermochimiques existent pour assurer la décontamination métallique, la stabilisation et le conditionnement des boues d'épurations (Dewil *et al.* 2007).

I.2.1 Procédé METIX-AC

I.2.1.1 Principes et avantages

Le procédé METIX-AC est un procédé développé par une équipe de l'INRS ETE (Québec, Canada) (Blais *et al.* 2005) et est actuellement en cours de commercialisation par la société Corporation BIOLIX en association avec Suez. Ce procédé consiste en trois étapes successives correspondant aux objectifs fixés (Figure I-2).

6. La lixiviation des boues en conditions acides et oxydantes optimisées pour assurer la décontamination métallique, la stabilisation tout en conservant les propriétés fertilisantes;
7. Le conditionnement et la déshydratation des boues lixiviées;
8. La neutralisation de la boue, et du lixiviat ou la récupération des métaux.

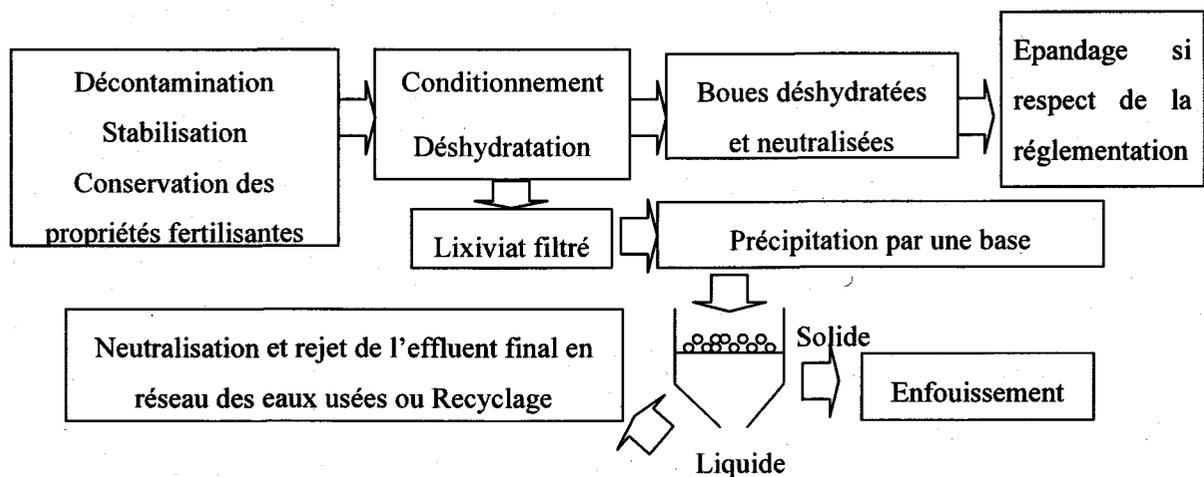


Figure I-2 Schéma du procédé METIX-AC

La boue décontaminée et conditionnée subit une neutralisation avec une base telle que la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou vive (CaO). Les métaux du lixiviat peuvent être précipités en milieu basique ($\text{pH}=7-10$), puis dans ce cas les boues métalliques sont décantées, filtrées avec un conditionnement éventuel, séchées avant l'élimination en site d'enfouissement pour déchets dangereux. Le filtrat est alors éliminé vers le réseau des eaux usées.

L'autre solution est de réutiliser les métaux du lixiviat, ce qui demande une technique de séparation à faible coût et sans produire de pollution secondaire additionnelle (Xie *et al.* 2009b). Les techniques envisageables portent sur les membranes à émulsion liquide, l'extraction en phase solide (SPE), l'electrowinning (électrodéposition avec anode insoluble) (Xie *et al.* 2009b), les résines échangeuses d'ions (Blais *et al.* 2005), la co-précipitation, l'adsorption, la cémentation, l'extraction par solvant, la biosorption (Blais *et al.* 1999), la floto-extraction (Obushenko *et al.* Aug), électro-Fenton (Atmaca 2009).

D'un point de vue technico-économique, des coûts moyens de 81 et 89 US\$ t^{-1} bs (59-64 € t^{-1} bs) sont obtenus en conditions optimales à l'échelle du laboratoire pour satisfaire aux critères C2 et C1 respectivement (Beauchesne 2003). Le procédé peut être appliqué facilement en mode cuvée (Beauchesne 2003), semi-continu (Mercier *et al.* 2002), (Barraoui *et al.* 2008c), et continu en réacteur de type cuve agitée (Meunier *et al.* 2007). Le temps de lixiviation est entre 0,5 et 6 h (Blais *et al.* 2005). Un temps de 4 h est couramment respecté, même à fortes teneurs en métaux dans la boue à traiter (Barraoui *et al.* 2008c). Ce temps de résidence court dans le réacteur et l'applicabilité du procédé en utilisant les équipements de déshydratation conventionnels permettent l'insertion du procédé à pratiquement n'importe quelle ligne de traitement des boues de stations de traitement des eaux usées. L'installation à la place de l'étape de digestion est à l'origine de faibles adaptations et de fait de coûts réduits et le fonctionnement est simple, rapide et peu coûteux (Blais *et al.* 2005).

I.2.1.2 Paramètres généraux

La solution lixiviante se compose d'un agent oxydant et d'un acide (Blais *et al.* 2005) et sa composition a été optimisée (Beauchesne 2003).

I.2.1.2.1 Acide

Des conditions acides contribuent à la solubilisation des métaux. L'acide inorganique choisi est l'acide sulfurique en raison notamment de son coût ($80\$, \text{t}^{-1}$, $57 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$) et le coût par tonne de protons est environ 6 fois plus faible que l'acide chlorhydrique. De plus, cet acide a un effet

plus déshydratant et provoque un apport de soufre bénéfique comme élément fertilisant (Blais *et al.* 2004).

I.2.1.2.2 Agent oxydant

L'agent oxydant choisi est un mélange de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de chlorure ferrique ($FeCl_3$). Ce mélange permet une accélération et une amélioration de la solubilisation des métaux par rapport à l'acide utilisé seul, en raison des différences de spéciation des métaux (I.1.1.3.3.3). De plus, le peroxyde d'hydrogène permet d'améliorer le potentiel de réduction des odeurs par oxydation radicalaire des groupements correspondants (I.1.1.5), d'indicateurs bactériens de pathogènes et de minimiser la formation de précipité métallique. En effet, la quantité de chlorure ferrique, dont le fer est précipité en étape de neutralisation, est réduite grâce à l'utilisation de H_2O_2 . Le chlorure ferrique, de coût moindre ($850 \$ \cdot t^{-1}$, $607 € \cdot t^{-1}$) que H_2O_2 ($1\ 700 \$ \cdot t^{-1}$, $1214 € \cdot t^{-1}$), permet de conserver le potentiel de fertilisation des boues et de neutraliser les charges en milieu acide. En effet, la dissolution des nutriments, tel le phosphore, qui forme le phosphate ferrique (Beauchesne 2003), est réduite. Les sommes de teneurs de chlorure ferrique avec le peroxyde d'hydrogène d'une part ou avec l'acide sulfurique d'autre part doivent être assez faibles pour ne pas nuire à la floculation. En effet, une forte densité de sites réactifs est neutralisée, ce qui limite l'action du polymère chargé. La teneur en chlorure ferrique doit être choisie suffisamment faible pour réduire la production de résidus métalliques lors de l'étape de précipitation des métaux, mais suffisamment élevée pour solubiliser les métaux (Beauchesne 2003).

I.2.1.2.3 Dosage optimisé

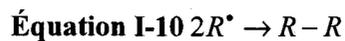
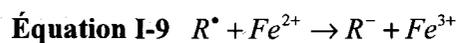
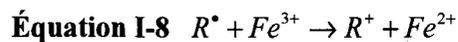
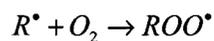
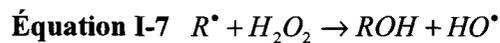
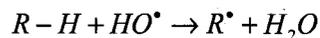
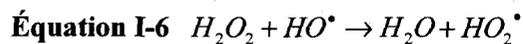
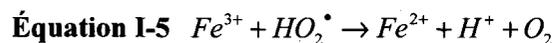
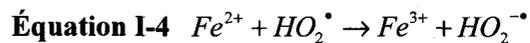
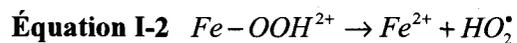
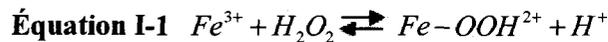
Sur la base de l'effet de chaque réactif, la concentration en Fe^{3+} doit être comprise entre 3 et 7 fois la concentration en H_2O_2 , d'environ $10\ kg \cdot t^{-1}$ bs. Il est conseillé de cibler un rapport entre 5 et 6, la floculation pouvant être difficile à un rapport de 7. Pour la même raison, la concentration en acide sulfurique doit être inférieure à $142\ kg \cdot t^{-1}$ bs, tout en maintenant les conditions oxydantes, c'est-à-dire à un pH des boues à des valeurs basses (entre 2 et 2,5, vers 2,2-2,3) et un POR au delà de 450 mV (Beauchesne 2003). Un POR inférieur à 500 mV est préférable pour la qualité du conditionnement.

I.2.1.2.4 Autres paramètres

La gamme optimale de solides totaux pour l'application du procédé METIX-AC est entre 3 et 4% (30 et 40 g.L⁻¹) (Blais *et al.* 2005). La teneur en matière sèche doit être suffisamment élevée pour être représentative et prouver la robustesse du procédé mais au-delà de 5%, la viscosité élevée réduit les rendements. En effet, à vitesse de cisaillement constante, la viscosité augmente avec la teneur en matière sèche sur la gamme 1-4%. De plus, sur cette gamme, la déshydratabilité, mesurée par le TSC, diminue de 62 à 38%, en raison d'une élévation du nombre de particules avec les solides totaux (Pham *et al.* 2010).

I.2.1.3 Mécanisme

En présence de Fe³⁺ et H₂O₂, le procédé METIX-AC est supposé suivre un mécanisme type Fenton, qui implique le même ensemble de réactions que le procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). Les ions Fe³⁺ initient et catalysent la décomposition de H₂O₂ en oxygène et en eau (Équation I-1, Équation I-2, Équation I-4 à Équation I-6). Les ions Fe²⁺ formés jouent le rôle de catalyseur et contribuent à la formation de radicaux hydroxyles (Équation I-3). Les radicaux hydroxyles hautement réactifs sont formés pour attaquer des composés organiques (Équation I-7). Ces composés sont oxydés par Fe³⁺ (Équation I-8), réduits par Fe²⁺ (Équation I-9) ou recombinés (Équation I-10) (Neyens & Baeyens 2003a).



En procédé Fenton, le traitement a davantage l'effet d'une oxydation chimique ou d'une coagulation chimique avancée selon que le ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ est supérieur ou inférieur à 1. En procédé Fenton, les quantités par volume de boues sont pour Fe^{2+} de 10 mmol.L^{-1} et pour H_2O_2 de 5 mmol.L^{-1} (Neyens & Baeyens 2003a). Or les quantités typiques moyennes en Fe^{3+} et en H_2O_2 respectées dans le procédé METIX-AC (ST \approx 4%) sont pour H_2O_2 de $1,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ (10 kg.t^{-1} bs), Fe^{3+} de $4,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ (56 kg.t^{-1} bs), H_2SO_4 de $16,7 \text{ mmol.L}^{-1}$. En supposant une proportion identique en Fe^{3+} en procédé de type Fenton par rapport à Fe^{2+} au procédé Fenton (Lu *et al.* 2001), le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{mmol.L}^{-1}/\text{mmol.L}^{-1}$) est environ 2 fois plus élevé en procédé METIX-AC (4) qu'en procédé de type Fenton (2). Cependant, l'oxydation chimique est favorisée à pH acide (3), ce qui est le cas en procédé METIX-AC, alors que la coagulation chimique a lieu à pH plus élevé (7-8) (Neyens & Baeyens 2003a).

Les conditions acides et oxydantes contribuent à répondre aux objectifs du procédé.

Le pH et le POR jouent un rôle fondamental dans la solubilisation des métaux notamment ceux liés à la matière organique et aux sulfures (Beauchesne 2003). Les diagrammes de Pourbaix (Annexe 1) de Cu et Zn dans l'eau indiquent qu'à pH 2,2-2,3 et POR 475 mV, Cu^{2+} et Zn^{2+} sont les espèces majoritaires. Les formes hydroxydes ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$) et oxydes (Cu_2O , ZnO_2) sont prédominantes à pH supérieur et POR variable. Des diagrammes potentiel-pH en boues seraient plus représentatifs.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, le pH optimal pour le procédé Fenton, aux conditions proches de celles de METIX-AC, est vers 3. Un pH plus élevé favorise la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à activité faible et ne réagissant pas avec H_2O_2 (Lu *et al.* 2001). Le pouvoir oxydant de H_2O_2 augmente lorsque le pH du milieu diminue (Mamba & Kratochvil 1994). Un pH trop bas déplace l'équilibre de l'Équation I-1 vers la gauche, d'où une réduction de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles et des ions ferreux (Lu *et al.* 2001). De plus, les interactions électrostatiques répulsives entre les surfaces chargées des boues sont minimisées dans la gamme de pH 2,6-3,6. La floculation par les microorganismes est favorisée (Neyens *et al.* 2004).

En conditions acides et oxydantes, les protéines des EPS subissent une modification de leur forme naturelle et les liaisons glycosidiques sont hydrolysées (Neyens *et al.* 2004). Les acides désintègrent alors les cellules dont la perte de matériaux intracellulaires et d'eau conduisent à une augmentation de la déshydratibilité (Neyens & Baeyens 2003b). Un effet significatif de Fe^{3+} dans la neutralisation des charges négatives des boues acides est supposé en sa présence. À concentrations élevées de réactifs de lixiviation, H_2O_2 est supposé apte à augmenter la surface spécifique des particules par dégradation de la matière organique (Beauchesne *et al.*

2007). Les espèces radicalaires formées et le pH bas ont également un effet bactéricide (Meunier *et al.* 2007).

I.2.2 Décontamination métallique

I.2.2.1 État de l'art

Le type de boues (digérées ou non, biologiques ou physico-chimiques, primaires et/ou secondaires, aérobies ou anaérobies) ne modifie pas considérablement la capacité lixivante du procédé METIX-AC. Le procédé a été appliqué à l'échelle du laboratoire ($V_{\text{boues}}=1\text{L}$) (Beauchesne *et al.* 2007) et pilote ($V_{\text{boues}}=175\text{L}$) (Barraoui *et al.* 2008c), ($V_{\text{boues}}=2000-12000\text{L}$) (Mercier *et al.* 2002) (station de Montréal). En tenant compte des différents types de boues utilisées et des différentes échelles de traitement, pour des conditions de traitement similaires, les rendements d'enlèvement moyens sont plus élevés pour Cu (42-95%), Zn (52-93%), Cd (43-88%), Ni (14-34%) que pour Cr (<19%) et Pb (<6%). Les teneurs des métaux après traitement avec METIX-AC sont inférieures aux limites réglementaires définissant des boues de classe C2 voire C1 (Environnement Québec 2004) selon les métaux et le type de boues décontaminées (Mercier *et al.* 2002), (Barraoui *et al.* 2008c), (Beauchesne *et al.* 2007). Toutefois, l'extraction de certains métaux tels que le cuivre présente pour certains types de boues industrielles des rendements de solubilisation faibles entre 2 et 8% pour des teneurs initiales entre 190 et 358 mg.kg^{-1} bs (Meunier *et al.* 2007).

La hiérarchie de rendements entre les métaux peut être liée à la spéciation des métaux (Blais *et al.* 2004). Pb et Cr sont à 81% et 93% en fraction résiduelle en boue municipale (Pérez-Cid *et al.* 1999). De plus, en raison de la stabilité du précipité de sulfate de plomb ($K_{\text{ps}}=10^{-7,79}$) issu de l'oxydation du sulfure de plomb ($K_{\text{ps}}=10^{-27,51}$) (Bradl 2005), même en conditions acides ($\text{pH}<3$), il n'est pas possible de solubiliser le plomb sans l'utilisation d'un agent tel que l'acide éthylène diamine tétra-acétique ou les ions chlorure (Mercier *et al.* 2006). Cependant, les teneurs en Cr et Pb sont rarement très élevées dans les boues municipales, ce qui ne devrait donc pas limiter l'utilisation du procédé METIX-AC. En effet, les gammes de teneurs retrouvées à l'échelle mondiale pour Cr et Pb sont respectivement 24–432 et 42–303 mg.kg^{-1} bs alors que par exemple aux États-Unis elles sont respectivement 3000 et 840 mg.kg^{-1} bs (Duvaud *et al.* 1999).

L'élévation des teneurs en certains métaux tel Pb, Cr, Ni (Mercier *et al.* 2002), après application du procédé, est attribuée pour Ni et Pb à des impuretés présentes dans les produits chimiques et/ou à une contamination du milieu (Barraoui *et al.* 2008c).

La relation entre la teneur initiale des métaux en boues et le rendement de solubilisation obtenue est étudiée selon le métal et la boue. Il est observé pour le cuivre une relation continue entre une augmentation de la teneur initiale en boue et une augmentation du rendement de solubilisation entre différents types de boues (Barraoui *et al.* 2008c). Or cette relation est observée par ordre croissant pour Cd, Pb, Cu et Zn lors du traitement biologique des eaux usées (Chipasa 2003). La relation est confirmée pour Cu, Zn, Cd mais non pour Ni en établissant la comparaison sur une boue de la même origine (Barraoui *et al.* 2008c), (Beauchesne *et al.* 2007).

Concernant l'application des boues au sol, la bioaccumulation des métaux dans les boues est faible, les teneurs en tissus de maïs ne dépassent pas les niveaux de toxicité de la littérature, même lors de l'usage de boues dopées non décontaminées (Barraoui *et al.* 2010)..

I.2.2.2 Comparaison à d'autres procédés

Les performances de différents procédés avancés de traitement de boues pour la décontamination métallique sont comparées à celles de METIX-AC (Tableau I-2). Les rendements d'enlèvement sont théoriquement comparables aux rendements de solubilisation aux incertitudes de traitement d'échantillon et analytiques près.

Le procédé METIX-BS correspond à la biolixiviation basée sur l'oxydation du soufre élémentaire par les bactéries indigènes (thiobacilles peu acidophiles et acidophiles) en acide sulfurique (Blais *et al.* 2004). Le procédé METIX-BF correspond à la biolixiviation basée sur l'oxydation par les bactéries (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) de sulfate ferreux en sulfate ferrique en présence d'acide sulfurique (Mercier *et al.* 2006). Les métaux sont donc solubilisés par un mécanisme de type Fenton en METIX-BF, tel qu'en METIX-AC. Dans les procédés METIX-BS et BF, les métaux solubilisés en conditions acides et oxydantes réagissent avec les ions sulfates pour former un composé soluble de type $(M)_2(SO_4)_n$, avec M^{2+} le cation métallique (Chan *et al.* 2003), excepté $PbSO_4$ ($K_{ps}=10^{-7,79}$). L'hydrolyse thermique consiste en un traitement à température modérée à élevée (40-180°C) (Neyens & Baeyens 2003b). Le traitement a lieu sous pression (ex : à 3 bars), l'élévation de pression est due à l'élévation de la température (Dewil *et al.* 2007).

En tenant compte de l'effet de la teneur initiale des métaux, les rendements d'enlèvement par le procédé METIX-AC sont comparables à (Tableau I-2):

- La biolixiviation (METIX-BF et METIX-BS) et le procédé Fenton pour Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Cr;
- L'hydrolyse thermique acide pour Zn, Ni, Cd, Cr;
- L'hydrolyse thermique basique pour Cu, Pb, Cr.

La solubilisation élevée de Cu et Pb en milieu très basique est attribuée à une déstabilisation des complexes des métaux avec la matière organique, stables en l'absence de chaux (Stevenson 1976) et à une compétition des ions hydroxydes avec les autres ligands (Dewil *et al.* 2007). L'inconvénient des deux types d'hydrolyse est notamment l'absence d'agent oxydant, alors qu'il a été observé que la solubilisation de la majorité des métaux d'intérêt augmente avec le ratio POR/pH (Blais *et al.* 2004).

Tableau I-2 Comparaison de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène, de l'hydrolyse thermique acide et basique et de la biolixiviation pour la décontamination métallique de boues activées déshydratées – conditions opératoires et résultats optimaux

	Hydrolyse thermique acide	Hydrolyse thermique basique	Fenton	METIX-BS	METIX-BF			
Référence	(Dewil <i>et al.</i> 2007)			(Blais <i>et al.</i> 2004)	(Mercier <i>et al.</i> 2006)			
Conditions optimales								
Volume traité	0,3 L	0,3 L	0,3 L	4000 L (pilote)	4000 L (pilote)			
Nature et dose des réactifs	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	H ₂ O ₂ (50 kg.t ⁻¹ bs) Fe ²⁺ (0,6 kg.t ⁻¹ bs)	S ⁰ (0,03-0,15 kg.t ⁻¹ bs), air	H ₂ SO ₄ + FeSO ₄ .7 H ₂ O (0,17 kg.t ⁻¹ bs) + Air			
Température (°C)	120	100	Ambiante	20	Ambiante			
pH	3	11	3	<2,5	4			
POR (mV)				>500	>500			
Temps de réaction (h)	1	1	1-1,5	8-14	2 jours			
Résultats optimaux	Teneurs initiales (mg.kg⁻¹ bs)	Rendement d'enlèvement (%)			Teneurs initiales (mg.kg⁻¹ bs)	Enlèvement (%)		
				Teneurs initiales (mg.kg⁻¹ bs)	Solubilisation (%)			
Cu	31	9	77	60	667±125	72-100	710±312	70
Zn	626	68	15	82	412±69	100	361±124	66
Cd	3,5	31	20	69	13,1±3,9	33-78	2,69±1,54	75
Cr	31	39	35	25	38,4±6,7	9-32	53,6±25,5	
Ni	11	61	25	59	22,1±2,4	24-53	11,2±5,6	
Pb	111	23	59	14	95,9±25,5	12-47	105±45	16

I.2.3 Stabilisation

I.2.3.1 Enlèvement des pathogènes

Les teneurs en coliformes fécaux respectent la catégorie québécoise P1 (*E. coli* < 1000 NPP.g⁻¹ bs) (Environnement Québec 2004) et la classe A des États-Unis (USEPA 1999), en boues traitées par le procédé METIX-AC, de même qu'après chaulage (10,7% de la masse sèche) et neutralisation. Les teneurs en salmonelles et streptocoques fécaux, non détectés en boues décontaminées (< 3 NPP.(4 g)⁻¹ bs), sont respectivement de 6,6 x 10⁵ et 1,1 x 10^{4±1,1} x 10³ UFC.g⁻¹ bs après chaulage et neutralisation (Tremblay 2006). Les critères des États-Unis A (USEPA 1999), québécois P1 (Environnement Québec 2004) et la réglementation française (AFNOR 2006) ne sont donc dans cette étude pas respectés sur les salmonelles après chaulage et neutralisation (Tremblay 2006). Les streptocoques fécaux ne sont pas inclus dans la réglementation. Les performances du procédé METIX-AC en termes de réduction d'indicateurs bactériens sont nettement supérieures à celles obtenues en digestion conventionnelle des boues qui sont de 1 à 2 unités log pour les coliformes totaux et fécaux (Surampalli *et al.* 1993). Les performances de METIX-AC sont comparables aux procédés METIX-BF (Mercier *et al.* 2006) et METIX-BS (Blais *et al.* 2004).

I.2.3.2 Réduction de l'émanation d'odeurs

L'élimination d'odeurs par le procédé METIX-AC est quantitative en boues décontaminées déshydratées et traitées à la chaux hydratée puisqu'elle s'élève de 97,1% à 99,7% (Mercier *et al.* 2002). D'autres procédés assurent une réduction des odeurs, telle l'hydrolyse thermique acide et basique (Dewil *et al.* 2007) et le procédé METIX-BS (Blais *et al.* 2004). Le traitement à la chaux, la minimisation des conditions anaérobies et la maximisation de la dégradation de substances odorantes par les microbes sont des alternatives (USEPA 1999). En effet, par le procédé METIX-BF en boues neutralisées, les odeurs sont réduites par l'assimilation bactérienne de l'azote ammoniacal, l'oxydation des sulfures en sulfates et l'oxydation partielle des acides gras volatils (Mercier *et al.* 2006). Enfin, l'épandage sous la surface du sol des biosolides et la collecte, le traitement et la dispersion des odeurs formées sont envisageables dans l'étape de valorisation (USEPA 1999).

I.2.4 Conservation des propriétés fertilisantes

Les teneurs en éléments nutritifs des boues décontaminées par le procédé METIX-AC restent suffisamment élevées pour que l'application des boues comme engrais agricole soit viable. En

effet, les teneurs en N_{NTK} , $N-NO_3$ ne sont pas significativement modifiées. Les teneurs massiques en N_{NTK} , P et K après décontamination sont comprises respectivement dans les intervalles 2,6-4,2%, 1,0-1,6% et 0,6-0,8% (Barraoui *et al.* 2008c). Une autre étude d'application du procédé METIX-AC donne des teneurs massiques en P selon les critères ciblés (C2: 2,0%, C1:2,0%) et K (C2: 0,5%, C1: 0,4%) similaires (Beauchesne *et al.* 2007). Ces teneurs sont comparables à celles communément retrouvées en boues municipales dans l'intervalle 2,5-3,5% pour N, 1,0-1,4% pour P et 0,2-0,5% pour K (Singh & Agrawal 2008). De plus, les teneurs des boues en éléments P, sec et Fe sont significativement augmentées par l'ajout des produits chimiques utilisés pour la décontamination (Barraoui *et al.* 2008c). Un apport de soufre est intéressant, puisqu'une grande partie des sols agricoles mondiaux est pauvre en soufre (Blais *et al.* 2004). En revanche, une perte significative de $N-NH_4$ est observée et attribuée à un échange cationique entre les ions NH_4^+ et H^+ , issus de H_2SO_4 (Barraoui *et al.* 2008c). La perte de Ca est élevée en conditions optimales selon les critères ciblés (C2: 0,3%, C1: 0,04%) mais les autres éléments nutritifs sont modestement présents en fraction soluble: mg (C2: 0,5%, C1: 0,4%), Na (C2: 0,3%, C1: 0,3%) (Beauchesne *et al.* 2007). Cependant, une neutralisation par la chaux permettra de compenser les pertes en calcium (Mercier *et al.* 2006). La solubilisation de la DCO est limitée avec une valeur moyenne de 11% (C2) et 14% (C1) (Beauchesne *et al.* 2007).

Les mêmes tendances qu'en procédé METIX-AC sont suivies par le procédé METIX-BS en N_T , P_T , K (Blais *et al.* 2004) et par le procédé METIX-BF en N_{NTK} , P, mg, K, $N-NH_4$, $N-NO_3$ et sec. Le ratio N/S est de 3,4 à 3,8 en boues traitées pour une valeur recommandée à 5,0 (Mercier *et al.* 2006) et est de 5,9 en digestion aérobie (Mercier *et al.* 2006). En METIX-AC, un ratio de 1,6 à 3,2 (Barraoui *et al.* 2008c), dû à l'apport de S par H_2SO_4 , demanderait une compensation par un engrais minéral.

I.2.5 Conditionnement et déshydratation

L'étape de déshydratation est également très importante pour obtenir des rendements d'enlèvements des métaux élevés. En effet, si la siccité est faible, les métaux en solution dans l'effluent acidifié, qui est présent dans l'eau retenue dans le gâteau de filtration, augmenteront la teneur en métaux de la boue sèche (Mercier *et al.* 2006).

I.2.5.1 Mécanisme

La déshydratabilité d'une boue diminue lorsque la surface spécifique des particules augmente (la taille des particules diminue) et dépend aussi de la nature des composés chimiques présents à la surface (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

D'une part, l'adsorption d'eau et de solutés à la surface de particules résulte en une réduction de l'effet de la force gravitationnelle sur la particule. D'autre part, la surface de la particule tend à acquérir une charge électrique par adsorption préférentielle d'ions de la solution (contre ions) ou par ionisation de groupements fonctionnels de type hydroxyl, carboxyl, phosphato ou sulfato. Il en résulte une double couche électrique, empêchant les particules voisines de s'approcher suffisamment près pour permettre la floculation (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

Dans ce cadre, la coagulation est liée à la déstabilisation des colloïdes en présence de fer ferrique (Neyens & Baeyens 2003a) en accord avec la théorie DLVO (Théorie de la double couche) (Yin *et al.* 2004). La déstabilisation peut avoir lieu par réduction de l'énergie potentielle d'interaction entre les doubles couches de particules similaires ou par agrégation de particules colloïdales par formation de ponts chimiques (La Mer & Healy 1966) dans (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987). La floculation est supposée avoir lieu par adhésion (adsorption) des particules primaires à la surface des floes ou par agrégation floc-floc pour former des floes de taille plus élevée (Mikkelsen 2001).

La coagulation par des sels de Fe ou d'Al inclut successivement la formation d'espèces de type hydroxoméтал, l'adsorption impliquant le remplacement de molécules d'eau à l'interface solide/liquide, la neutralisation de charges, l'agrégation par le transport de particules et les forces de Van der Waals, les ponts entre particules et la formation de floc. Au contraire, la coagulation par des polymères semble n'impliquer que la formation de ponts et du floc (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

I.2.5.2 Paramètres

La déshydratabilité dépend aussi de la nature des composés chimiques présents à la surface (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

L'aptitude à la décantation des boues est évaluée par la mesure de l'index volumique des boues (Sludge Volume Index en anglais) (Commenges-Bernole & Marguerie 2009).

Quelle que soit l'échelle de traitement, la qualité du conditionnement et de la déshydratation peut être évaluée par plusieurs voies. La siccité est la mesure la plus importante de la qualité de la déshydratabilité alors que le temps de succion capillaire (TSC) (Saveyn *et al.* 2005), la

résistance à la filtration (SRF) (Lu *et al.* 2001), la capacité de filtration ou l'indice de filtrabilité (résistance spécifique à la filtration des boues sous un vide de 0,5 bar (m.kg^{-1})) (Benmoussa *et al.* 1997) évaluent la qualité de la filtrabilité (Lu *et al.* 2001).

Le TSC correspond au temps de migration de l'eau présente dans l'échantillon, entre deux cercles concentriques correspondant aux deux électrodes. La précision de lecture est à 0,1 sec près (Beauchesne 2003). Le TSC est préférable à la Résistance Spécifique à la Filtration qui présente l'inconvénient d'être laborieuse et peu pratique. De plus, cette deuxième méthode est basée sur la mesure de la concentration de solides dans le filtrat et il a été observé que les résultats peuvent être altérés en filtration par un bris discret de papier filtre ou une force d'agitation sur des floes fragiles. Il est alors recommandé de mesurer la turbidité de surnageant de décantation, à condition que cette quantité soit suffisante (Beauchesne 2003). Par ailleurs, une modélisation statistique indique que la siccité dépend principalement des caractéristiques du polymère et non de la dose si celle-ci est ajustée en fonction de la teneur en matière sèche. Le TSC dépend des caractéristiques et de la dose (Saveyn *et al.* 2008).

En comparaison avec la centrifugation/décantation (CSM), la méthode de la filtration sous vide (VFM) présentent des résultats presque identiques en termes d'eau enlevable et non enlevable par séparation mécanique. Pour une boue initiale à $72,79 \text{ g.g}^{-1}$ bs, les teneurs en eau enlevable et non enlevable sont respectivement $66,39$ et $6,41 \text{ g.g}^{-1}$ bs pour la CSM et de $66,53$ et $6,26 \text{ g.g}^{-1}$ bs pour la méthode de la VFM. En revanche, la méthode CSM est plus fiable car moins sensible que la méthode RFM lorsque la mesure porte sur une boue sonifiée sur la gamme $0-35000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ bs. En effet, au-delà de 17600 kJ.kg^{-1} bs, la teneur en eau restant stable pour CSM, elle augmente avec RFM. Les petites particules sont supposées obstruer les pores du filtre et empêcher le passage de l'eau libre. Les eaux enlevables et non enlevables par séparation mécanique (CSM, RFM) représentent en fait une portion des eaux libres et liées. Les forces mécaniques sont donc supposées insuffisamment intenses pour séparer toute l'eau libre de l'eau liée. Le test du temps de séchage, permettant la détermination des teneurs en eau libre et liée, semble donc le plus fiable pour obtenir une distribution précise de l'eau dans la boue (Kopp & Dichtl 2000). L'échantillon est épaissi par centrifugation puis séché à 105°C à 300 mLmin^{-1} . La distribution de l'eau peut être déduite de la courbe du temps de séchage vs la teneur en eau (Feng *et al.* 2009).

La détermination de la nature et de la dose de polymère sur la base de la qualité du floe (taille et solidité) présente l'inconvénient de varier en fonction de la composition de la boue (Saveyn *et al.* 2008). Le développement de modèles statistiques de forme quadratique par exemple est donc intéressant.

I.2.5.2.1 Teneur en matière sèche

La déshydratabilité d'une boue activée, mesurée par le pourcentage d'eau liée, diminue lorsque les solides totaux augmentent de 0,1 à 0,4% (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987). Cette tendance peut être expliquée par une réduction de la taille des particules d'où une augmentation de la surface spécifique lorsque les solides totaux augmentent. Par exemple, une boue activée de ST=0,4% a une teneur en eau liée de 900-1200% en matière sèche.

I.2.5.2.2 Densité de charge des polymères

La quantité de particules de boues en contact avec le polymère étant limitée, la densité de charge surfacique du polymère est plus importante que les caractéristiques des particules de boues dans l'obtention d'une mobilité électrophorétique positive (Saveyn *et al.* 2008). L'utilisation d'un polymère cationique ou non ionique, tout en conservant une charge positive à la surface du floc, permet d'obtenir une structure de floc plus forte et d'excellentes déshydratabilités (Yin *et al.* 2004).

Concernant les coagulants métalliques, les sels trivalents sont préférés aux sels divalents et les sels de fer sont préférés aux sels d'Al car les deuxièmes sont efficaces à des pH plus élevés, à charge négative plus grande et donc demandent de plus grandes doses de coagulants que les premiers (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987). Le rayon ionique de Fe^{3+} (64 pm) est plus élevé que celui de Al^{3+} (51 pm). Selon la théorie DLVO, les interactions coulombiennes sont d'autant plus fortes que la charge augmente et que le rayon ionique augmente. De ce fait, la concentration de coagulant critique nécessaire à la déstabilisation de la couche de Stern ou couche diffuse, augmente. Des forces de Van der Waals sont toujours attractives entre les particules de même nature.

I.2.5.2.3 Poids moléculaire

Le poids moléculaire contrôle le diamètre moyen des floccs et la vitesse de filtration sur une longue période (sur 1800 s). Dans le cas de polymères de bas poids moléculaire et de basse densité de charge cationique, les doses nécessaires pour une déshydratabilité optimale sont élevées et dépendantes de la densité de charge cationique alors que ces doses sont faibles et indépendantes de la densité de charge cationique lorsque le poids moléculaire et la densité de charge cationique sont très élevés. Il est supposé que des interactions par pontage à haut poids moléculaire par rapport à un mécanisme de neutralisation de charge à bas poids moléculaire expliquent ces résultats (Saveyn *et al.* 2005). Cependant, un poids moléculaire élevé à très

élevé est à l'origine de temps de succion capillaire élevé en raison d'un phénomène d'adsorption sur le filtre, lors de dosage au-delà du point de neutralisation de charge (Saveyn *et al.* 2008). Dans le cas de floccs visqueux, le choix d'un polymère de poids moléculaire plus bas limite la formation de ponts intermoléculaires, permettant l'obtention d'un floc plus serré (Beauchesne 2003).

I.2.5.2.4 Dose des polymères

Pour de nombreux polymères, la dose optimale se situe à des niveaux très inférieurs à la capacité maximale d'adsorption, lorsque la neutralisation des charges ne s'est pas encore produite. La dose optimale dépend du type de boues en termes de mobilité électrophorétique, de siccité, et dépend aussi des caractéristiques du polymère (Saveyn *et al.* 2008; Müller 2003).

La dose de polymère domine la vitesse de filtration initiale (sur 60 sec) et la concentration en MES dans le filtrat (Saveyn *et al.* 2005), qui est minimale au point de neutralisation des particules de boues.

L'optimum de coagulation, correspondant au minimum de RSF, est très proche du minima d'eau liée dans le cas de coagulants tandis que l'eau liée continue de diminuer au-delà de l'optimum dans le cas du polymère. En effet, la coagulation par des coagulants est supposée impliquer la formation d'hydroxoméтал, l'adsorption et la neutralisation de charge, l'aggrégation par le transport de particules et les forces de Van der Waals, les ponts entre particules et finalement la formation du floc. La coagulation par des polymères est supposée seulement due aux deux derniers mécanismes. Les optima de coagulation correspondent à une couverture optimale de la surface de la particule par le coagulant ou le polymère (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987). Selon la théorie de formation de ponts, l'optimum de floculation a lieu lorsque 50% de la surface de la particule est couverte par le polymère (La Mer & Healy 1966) dans (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

I.2.5.2.5 Dimension économique

Le choix du polymère est un compromis entre une augmentation de la siccité de la boue déshydratée, le coût du polymère et le coût d'élimination de la boue. Une siccité élevée permet également une réduction du volume des installations et des coûts d'incinération par exemple en raison dans ce cas d'une capacité calorifique plus élevée (Saveyn *et al.* 2008) ou de transport. Par ce raisonnement, des polymères de bas poids moléculaire de moyenne à

haute densité de charge cationique restent les plus économiques, même si les doses requises sont plus élevées (Saveyn *et al.* 2008).

I.2.5.2.6 Conclusion

La dose de polymères, la densité de charge cationique et le poids moléculaire sont les paramètres les plus influents sur la déshydratabilité des boues (Saveyn *et al.* 2008). La mobilité électrophorétique des boues conditionnées est contrôlée principalement par la densité de charge cationique et la dose de polymère. La siccité dépend de la densité de charge cationique et du poids moléculaire et ne dépend pas de la teneur en matière sèche de la boue elle-même si la dose appliquée est ajustée en conséquences. En revanche, le temps de succion capillaire est principalement dominé par les caractéristiques du polymère et sa dose (Saveyn *et al.* 2008).

I.2.5.3 État de l'art

L'effet du pH, du POR, du matériel de filtration et de la présence d'aide-coagulants sont étudiés.

Le temps de succion capillaire de boues lixiviées par le procédé METIX-AC à l'échelle laboratoire est réduit entre 12 sec (C2) et 21 sec (C1), selon le critère de décontamination métallique, par application d'une dose $1,25 \text{ kg.t}^{-1}$ bs de polymère formé d'un mélange de polymère très cationique Zetag 7654 (99,4%) en combinaison avec un aide coagulant $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].10\text{H}_2\text{O}$ (0,6%) (pourcentages massiques). Ces résultats sont acceptables, puisqu'un temps de succion capillaire de 20 sec est généralement considéré comme caractéristique d'une bonne déshydratabilité de la boue (Neyens *et al.* 2003). Un TSC inférieur à 10 sec est idéal pour un filtre à bandes pressantes et un TSC de 10 à 15 sec pour un filtre-presse (Beauchesne 2003). À l'échelle pilote ($V_{\text{boues}}=4\ 000 \text{ L}$), la siccité de boues lixiviées par le procédé METIX-AC et conditionnées est augmentée de $3,0\pm 0,3\%$ à $22,7\pm 4,9\%$ par une filtration sur filtre presse avec une qualité élevée d'effluent ($\text{MES}=0,72\pm 0,23 \text{ g.L}^{-1}$) et une très bonne rétention de solides ($97,1\pm 1,6\%$ en MES). Le rapport de siccité correspondant est $7,6\pm 1,8$ ou un rendement de déshydratation de $89\pm 32\%$ (Mercier *et al.* 2002). Or en station de traitement des eaux usées, les doses de polymères utilisées sont entre $2,5$ et $6,0 \text{ kg.t}^{-1}$ bs et les rendements de déshydratation sont entre 92 et 94% (Gauthier & Jalbert 1991). La lixiviation (METIX-AC, METIX-BS) semble améliorer la déshydratabilité puisqu'en boues aérobies digérées, des doses de polymères de 8 kg.t^{-1} bs sont

nécessaires et la siccité est de l'ordre de 14%. De plus le pH, varié entre 1,7, 2 et 2,5, et l'apport de Fe^{3+} ($10\text{-}20 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$) ne semble pas limiter la déshydratation des boues biolixiviées (METIX-BS) après ajout de bentonite ($25 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$) et de polymère (Percol) à des doses de 2,9 et $3,6 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ (Benmoussa *et al.* 1997). Par ailleurs, l'utilisation de filtre presse semble plus avantageuse que la centrifugation ou la presse rotative qui permet l'obtention d'une boue plus sèche ($37,3 \pm 9,9\%$) mais une qualité d'effluent ($\text{MES} = 1,66 \pm 0,57 \text{ g.L}^{-1}$) et une rétention de solides ($92,9 \pm 2,2\%$ en MES) moindres qu'en filtration (Mercier *et al.* 2002). Concernant l'effet de la présence d'aide-coagulants (bentonite ou montmorillonite modifiée ($25 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$)) en boues lixiviées, l'indice de filtrabilité des boues n'est pas significativement amélioré. En revanche, une réduction du colmatage des filtres par amélioration de la structure des floes, une augmentation de la siccité du gâteau et l'absence d'influence sur les concentrations en métaux dans le filtrat sont des avantages appréciables (Benmoussa *et al.* 1997).

En France, l'unité de Valenton (Seine amont) est apte à produire 85 000 t/an de boues séchées à 90% ST. Les différentes étapes sont: concentration et pyrolyse des graisses, déshydratation, séchage, valorisation énergétique (site, cimenterie, centrale thermique) ou fertilisante (espaces verts, cultures) (source Degremont SUEZ).

I.2.5.4 Comparaison à d'autres procédés

Les performances de différents procédés de traitement avancés pour la déshydratation de boues sont comparées (Tableau I-3) à celles de METIX-AC. L'intérêt est une comparaison à des procédés de désintégration thermochimiques (Weemaes & Verstraete 1998a).

L'intérêt d'une siccité élevée (20-40%) est une réduction significative des coûts de transport et une facilité de manipulation (Mercier *et al.* 2006).

Entre les procédés METIX-AC, METIX-BF ou METIX-BS, le rendement de déshydratation est similaire (environ 90%) (le rapport de siccité est similaire entre METIX-AC et METIX-BS (entre 6 et 8) et entre 2 à 3 fois plus élevé en METIX-BF). Le rendement (rapport) élevé en procédé METIX-BF est supposé être également dû à la porosité faible et à la conception du filtre presse utilisé (Mercier *et al.* 2006). Les rendements de déshydratation obtenus en traitements thermiques (43%, 1,4), hydrolyses thermiques acides (49% 1,8), basiques (58% 1,7) ou en procédé Fenton (55% 1,7) sont similaires et plus faibles qu'en procédé METIX-AC. Par rapport au procédé METIX-AC, les teneurs en H_2O_2 sont environ 2,5 fois plus élevées en procédé Fenton. La vitesse de déshydratation (mesurée par le TSC) est améliorée, la siccité du gâteau de filtration est augmentée en hydrolyses acides, basiques ou par le

procédé Fenton, par rapport au traitement thermique seul (Neyens *et al.* 2004). Le gain en TSC est de 20 sec en procédé Fenton avec une valeur finale de 16 sec, ce qui est similaire aux résultats avec METIX-AC (12-21 sec) (Beauchesne *et al.* 2007). D'une part, les traitements comparatifs d'hydrolyses et Fenton sont appliqués à des boues déjà épaissies (ST=25-30%), contrairement au procédé METIX-AC (ST≈2-4%). D'autre part, les traitements thermiques présentent l'inconvénient d'avoir des effets dégradatifs non spécifiques et d'altérer grandement les cellules. De plus, les hydrolyses acides et basiques demandent une dépense énergétique élevée pour atteindre de hautes températures. Des traitements oxydatifs, tels au peroxyde d'hydrogène, présentent l'avantage d'être réalisables à température ambiante en raison des énergies d'activation faibles. La rétention d'eau est notamment attribuable aux EPS (Neyens *et al.* 2004). Par le procédé Fenton, 27% de la masse totale des protéines et polysaccharides est détruite, ce qui est plus élevé qu'en traitement thermique (13%) ou en hydrolyses thermiques acides ou basiques (23%). L'action des traitements oxydatifs est limitée aux matériaux extracellulaires en raison d'un système de défense des cellules contre des radicaux toxiques (Neyens *et al.* 2004).

Tableau I-3 Comparaison de l'oxydation au peroxyde d'hydrogène, des traitements thermiques, hydrolyse thermique acide et basique et de biolixiviation pour l'amélioration de la déshydratabilité des boues activées– conditions opératoires et résultats optimaux

	Traitement thermique	Hydrolyse thermique Acide	Hydrolyse thermique basique	Fenton	METIX-BS	METIX-BF
Référence	(Neyens <i>et al.</i> 2004)			(Neyens <i>et al.</i> 2003)	(Benmoussa <i>et al.</i> 1997)	(Mercier <i>et al.</i> 2006)
Conditions optimales						
Échelle	Semi-pilote	Semi-pilote	Semi-pilote	1000 L	4000 L	4000 L (pilote)
Nature et dose des réactifs		H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂	H ₂ O ₂ (25 kg.t. ⁻¹) Fe ²⁺ (1,67 kg.t. ⁻¹ bs) Polymère cationique (6,7 kg.t. ⁻¹ bs)	S ⁰ (0,03-0,15 kg.t. ⁻¹ bs), air Coagulant (25 kg.t. ⁻¹ bs) Polymère cationique (2,6 kg.t. ⁻¹ bs)	H ₂ SO ₄ +FeSO ₄ . 7 H ₂ O (0,17 kg.t. ⁻¹ bs), air Coagulant (25 kg.t. ⁻¹ b.s) Polymère (0,5-1 kg.t. ⁻¹ b.s)
Température (°C)	120	120	100	Ambiante	Ambiante	Ambiante
pH	7	3	10	3	<2,5	4
POR (mV)						>500
Temps de réaction (h)	1	1	1	1-1,5		2 jours
Siccité en boues non-traitées (%)	30	25	28	27	2,6±0,2	2
Résultats optimaux						
Variation de la vitesse de déshydratation mécanique après neutralisation, mesurée par le TSC	Diminution	Augmentation	Augmentation	Augmentation		
Siccité en boues traitées (%)	43	45	48	45	19±6	32
Siccité en boues traitées/ Siccité en boues non-traitées (rapport de siccité)	1,4	1,8	1,7	1,7	7,3±2,4	16
Rendements de déshydratation (%)	43	49	58	55	91±10	96

Le conditionnement chimique par FeCl_3 suivi de la déshydratation provoque une réduction de 70% de l'eau liée (mesurée par analyse thermique différentielle) et de 95% de la RSF alors que la déshydratation par congélation/décongélation provoque une réduction maximale de 80% de l'eau liée et de 97% de la RSF. Le chauffage (130°C) provoque après 30 et 60 min de chauffage respectivement une réduction de 29,5% et 30% de l'eau liée et une augmentation de 114 et 130% de la RSF. La déshydratation par gel/dégel ainsi que la coagulation chimique par FeCl_3 permettent d'enlever en plus de l'eau libre, enlevée aussi par chauffage, l'eau capillaire retenue par tension de surface et l'eau adsorbée aux particules. Les deux méthodes physiques provoquent probablement l'enlèvement de l'eau adsorbée par destruction des substances à grande affinité pour l'eau (Turovskij & Ljubarskij 1970) dans (Katsiris & Kouzeli-katsir 1987).

I.2.6 Conclusion transversale sur le procédé

Les performances du procédé METIX-AC sont satisfaisantes et comparables aux autres procédés existant relativement aux objectifs fixés, mise à part une décontamination métallique parfois faible dans certains types de boues. En prenant en compte l'aspect économique, l'avantage additionnel qu'apporte la biolixiviation est une dépense énergétique moindre (Chan *et al.* 2003) et une utilisation réduite de produits chimiques (Mercier *et al.* 2006) ce qui présente de surcroît des intérêts environnementaux. En revanche, la vitesse d'extraction des métaux est lente (temps de traitement est long 8 h à 2 jours ou plus (Tableau I-2), ce qui réduit le gain sur les coûts du procédé (Swamy *et al.* 2005). Les performances du procédé METIX-AC, meilleures que la digestion aérobie en termes de stabilisation, semblent favorables à une application en station de traitement des eaux usées. Une analyse technico-économique (Blais et Sasseville 1997) compare les coûts unitaires de gestion des boues (capitaux et opération) entre les procédés METIX-AC, METIX-BS, METIX-BF et la digestion aérobie ou anaérobie, suivis du conditionnement, de la déshydratation, du transport et enfin de l'incinération, l'enfouissement ou l'épandage. Selon la capacité de la station de traitement ($2\text{-}20 \text{ tbs.jr}^{-1}$), en METIX-AC, les divers types de coûts sont par ordre décroissant : service de la dette (amortissement à 10% d'intérêt sur une période de 20 années) (25%), besoins en main d'œuvre (40-20%), produits chimiques (20-40%), l'énergie consommée (4%), l'entretien (pièces et matériaux) (6-2%). De même; le coût de la lixiviation, du conditionnement, de la déshydratation (filtration sur filtres-presses à plateaux) est d'environ 20%, de la neutralisation de 7% et de l'épandage de 9% (20 tbs.jr^{-1}) à 17 % (2 tbs.jr^{-1}).

La filière du procédé METIX-AC est la plus économique avec celle des procédés biologiques METIX-BF et METIX-BS (197 \$CAN.t⁻¹ bs) (122 Euros.t⁻¹ bs) en stations de traitement de forte capacité (20 tbs.jr⁻¹). En station de traitement de faible capacité (2 tbs.jr⁻¹), la filière du procédé METIX-AC (417 \$CAN.t⁻¹ bs) (260 Euros.t⁻¹ bs) est la plus économique et plus que celle du procédé METIX-BS (Meunier *et al.* 2007). En se basant seulement sur le coût des réactifs de lixiviation et de conditionnement, le coût du procédé METIX-AC est dans les conditions optimales de 89 ou 81 \$ t⁻¹ bs selon que les critères C1 ou C2 sont respectés en boues décontaminées (Beauchesne *et al.* 2007).

A l'échelle industrielle, à notre connaissance, le seul procédé similaire est SAPHIR, breveté par Vivendi Water (Suez) et appliqué à la station d'épuration de Cognac. Ce procédé basé sur la stabilisation aux nitrites permet de respecter simultanément les mêmes objectifs que METIX-AC, à un coût similaire à celui du chaulage. De plus, les boues présentent une plus grande facilité au stockage, à la manutention et à l'épandage (Baratto *et al.* 2005).

Dans le domaine du traitement des sols, des procédés physiques (minéralurgiques : gravité magnétisme, flottation, précipitation), chimiques (lixiviation : acides, bases, agents réducteurs, surfactants, solvants), biologiques (biolixiviation, biosurfactants, phytoextraction) et électrochimiques (électrocinétique sans ou avec agent chélatant) ont été brevetés (Blais *et al.* 2010).

Les ultrasons peuvent être utilisés dans l'accélération de processus chimiques (Ashokkumar & Grieser 1999) pour la décontamination métallique (Luque de Castro & Capote 2007) par exemple. Avant d'étudier le couplage des ultrasons aux procédés chimiques, l'effet théorique et appliqué des ultrasons seul sur les différents objectifs de procédé est recherché.

I.3 Ultrasons

I.3.1 Introduction

Les ultrasons sont des ondes dont la fréquence se situe au-delà de la bande passante de l'oreille humaine, soit à des fréquences supérieures à 16 kHz (Ensminger 1973) dans (Adewuyi 2001). L'intérêt pour leurs effets cavitationnels date de 1895 avec l'érosion des hélices de sous-marin constatée par Thornycroft et Barnaby (Thompson & Doraiswamy 1999).

I.3.1.1 Avantages stratégiques, économiques et environnementaux

Les ondes ultrasonores sont appréciées dans de nombreux domaines pour leurs avantages stratégiques. Dans l'industrie chimique, la sonochimie s'intéresse aux réactions d'activation, (Thompson & Doraiswamy 1999), (Mason & Lorimer 2002a) induite ou catalysée (Ashokkumar & Grieser 1999) ou de dégradation (Hoffmann *et al.* 1996), (Mason & Lorimer 2002a) en des temps de réaction rapides grâce à l'effet chimique ultrasonore. De plus, les techniques ultrasonores ne demandent pas d'ajout supplémentaire de réactif, les espèces radicalaires très réactives sont produites in-situ (I.3.4.2).

I.3.1.2 Perspectives d'amélioration

La faisabilité technique et économique de cette méthode à l'échelle industrielle requiert des améliorations. Les axes d'étude portent notamment sur une meilleure efficacité du processus de production d'ultrasons (Thompson & Doraiswamy 1999), ainsi qu'une optimisation des conditions opératoires et de la configuration des réacteurs, afin d'améliorer notamment la génération des espèces oxydantes (Hua & Hoffmann 1997). Une réduction des coûts opérationnels élevés s'impose également (Müller *et al.* 2004; Thompson & Doraiswamy 1999).

L'extrapolation industrielle demande également de mettre au point des transducteurs de haute fréquence acceptant de fortes puissances (Yin *et al.* 2004), à durée de vie longue pour éviter d'avoir à les changer fréquemment et d'optimiser la répartition de l'énergie ultrasonore dans le réacteur. En effet, l'énergie est généralement répartie de manière inhomogène (Brisset *et al.* 2002) et provoque notamment l'érosion des matériaux (Dion 2009). Des recherches sont en cours face à ces aspects.

I.3.2 Cavitation et dynamique des bulles

I.3.2.1 Cycle de pression d'une onde acoustique

L'énergie ultrasonore, émise par des ondes sonores, produit alternativement une compression et une raréfaction adiabatiques du milieu liquide irradié (Figure I-3) (Adewuyi 2001).

Pour une source sonore de type sinusoïdal, la pression dans le liquide P_m est donnée par l'Équation I-11. La densité de bulles est très faible dans le fluide infini et élevée dans le champ acoustique intense (Thompson & Doraiswamy 1999).

Équation I-11 $P_m = P_h + P_a(t) = P_h + P_A \sin(\omega t + \varphi) = P_h + P_A \sin(2\pi f t + \varphi)$

Où :

P_a : pression acoustique à chaque instant t (Pa);

P_A : amplitude maximale de pression pour une fréquence donnée (Pa);

P_h : pression hydrostatique (Pa);

ω : fréquence angulaire appliquée (rad.s^{-1});

f : fréquence linéaire appliquée (Hz);

φ : déphasage entre la tension et l'intensité.

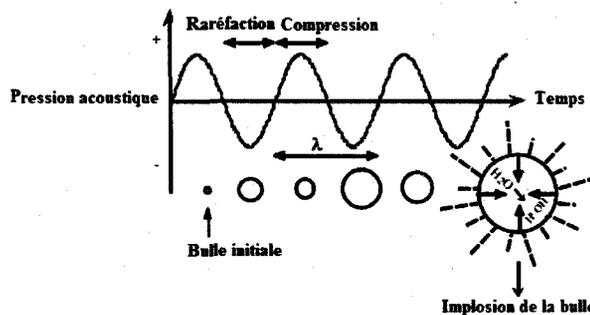


Figure I-3 Croissance et implosion des bulles de gaz sous l'effet des ultrasons en milieu liquide (modifié de (Ashokkumar & Grieser 1999))

I.3.2.2 Définition de la cavitation acoustique

L'application à un liquide d'ondes sonores ou ultrasonores de haute intensité (intensité acoustique supérieure à $1/3 \text{ W.cm}^{-2}$ pour l'eau à température ambiante) génère un phénomène de cavitation acoustique ou « ébullition à froid » (« cold boiling »). Il s'agit de la formation, de la croissance et de l'implosion de bulles (Adewuyi 2001).

Pendant la phase de raréfaction ou de pression négative du cycle (Figure I-3), la pression du liquide devient inférieure à la pression de vapeur saturante. La nucléation de microbulles a lieu (Meegoda & Perera 2001), en raison de la rupture de la cohésion du liquide au voisinage de microparticules en suspension. Les microbulles contiennent du solvant vaporisé ou du gaz dissous au préalable dans le solvant (Adewuyi 2001). La vaporisation de liquide, la diffusion de gaz et de composés dissous assurent l'équilibre à l'intérieur de la bulle (Brisset *et al.* 2002). La croissance se produit par diffusion de matière, la convection étant négligeable (Meegoda & Perera 2001).

La phase de croissance et la partie initiale de l'implosion de la bulle sont isothermes. Lorsque la pression du gaz (en négligeant la vapeur) est égale à la pression de vapeur saturante, l'étape d'implosion devient quasi-adiabatique (Thompson & Doraiswamy 1999), (Koda *et al.* 2003).

I.3.2.3 Résonance cavitationnelle

La cavitation acoustique est induite par l'excitation d'une population de bulles à un rayon de résonance caractéristique (Hua & Hoffmann 1997). Lorsque la fréquence angulaire de l'onde ultrasonore est égale à la fréquence de résonance de la bulle, une augmentation de la vitesse et du rendement des réactions chimiques est observée (Thompson & Doraiswamy 1999).

Les bulles qui n'entrent pas en résonance vont coalescer et participer au dégazage de la solution. Elles représentent la cavitation inefficace.

I.3.2.4 Temps de croissance et durée d'implosion d'une bulle de cavitation

Le temps de croissance d'une bulle τ_g (s) est donné par l'Équation I-12:

$$\text{Équation I-12 } \tau_g = \frac{0,75}{f} + \frac{(i-1)}{f}$$

Avec :

i : le nombre de cycles acoustiques suivis par la bulle.

Le temps d'implosion complet d'une bulle de cavitation remplie de vapeur ou de gaz, τ_c (s), en négligeant la tension de surface et la viscosité du fluide, est donnée par l'Équation I-13 (Mason & Lorimer 2002b). Le temps d'effondrement est considéré comme étant la condition principale à l'efficacité de la cavitation, sa valeur devant être inférieure à une demi-période (Équation I-13) (Adewuyi 2001).

$$\text{Équation I-13 } \tau_c \approx 0,915 \cdot R_{\max} \left(\frac{\rho}{P_m} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{P}{P_m} \right) < \frac{1}{2f}$$

Où :

- R_{\max} : rayon maximal de la bulle juste avant l'effondrement (μm);
- P_m : pression dans le liquide au moment de l'effondrement (Pa);
- P : pression dans la bulle au moment de l'effondrement (Pa);
- ρ : masse volumique du fluide ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

La durée de vie des microbulles est de l'ordre de quelques microsecondes (Adewuyi 2005)
(ex: $\rho=1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\tau_c=0,0015 \text{ s}$).

1.3.2.5 Types de cavitation

Les microbulles générées peuvent soit être stables, soit être éphémères, selon l'évolution de leur taille au cours du temps d'irradiation (Adewuyi 2001). L'effondrement des deux types de cavités est responsable des effets physiques et chimiques des ultrasons (Thompson & Doraiswamy 1999).

1.3.2.5.1 Cavitation stable

Les cavités stables oscillent autour d'un rayon moyen et leur durée de vie s'étend sur plusieurs cycles, avant de s'effondrer finalement. Le nombre de cycles atteint plusieurs milliers (ex: $i=5000$, $\tau_g=0,25\text{s}$, Équation I-12 (Show *et al.* 2007)). En effet, leur vitesse de croissance pendant la phase de raréfaction est égale à leur vitesse de rétrécissement pendant la phase de contraction, ce qui assure leur stabilité (Thompson & Doraiswamy 1999).

1.3.2.5.2 Phénomène de diffusion rectifiée

Le phénomène de diffusion rectifiée (ou redressée (Renaudin 1994)) correspond au cas où la croissance des bulles de cavitation pendant la phase d'expansion est prépondérante par rapport à leur rétrécissement en phase de contraction. Ce processus est dû à une diffusion inégale du gaz ou de la vapeur de la phase liquide à la bulle pendant le cycle de l'onde acoustique (Hua & Hoffmann 1997). Les deux causes sont une augmentation de la surface et une réduction de l'épaisseur de la couche de diffusion de la bulle de la phase de compression

à la phase de dépression (Meegoda & Perera 2001). En effet, la valeur nette des échanges est proportionnelle à la surface de l'enveloppe de la cavité (Brisset *et al.* 2002).

I.3.2.5.3 Cavitation transitoire

Les bulles ayant crû par diffusion rectifiée voient leur taille originelle multipliée et imposent au terme d'un nombre réduit de cycles acoustiques, d'un demi à plusieurs cycles acoustiques (ex: $i=10$, $\tau_g=0,0005$ sec, Équation I-12 (Show *et al.* 2007)). Des températures (≥ 5000 K) et pressions (jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères) extrêmes sont supposées être obtenues au moment même de l'implosion ($1 \mu\text{s}$ (Brisset *et al.* 2002)) de la bulle, selon la théorie du point chaud (Flint & Suslick 1991). La température atteint 5200 ± 650 K en phase gazeuse et 1900 K à l'interface (Suslick *et al.* 1986) (20 kHz). Une autre étude donne une variation entre 750 et 6000 K pour la température de la bulle implosante. La pression, par corrélation à la température, est estimée à quelques centaines d'atmosphères (500 atm). La température et la pression à l'implosion sont décrites respectivement par l'Équation I-14 et l'Équation I-15. Ces grandeurs correspondent à des solutions approchées à l'équation de Rayleigh, Plesset, Noltingk, Neppiras, Poritsky (RPNNP) en considérant un effondrement adiabatique de la bulle (Noltingk & Neppiras 1950), (Neppiras & Noltingk 1951). La tension de surface et la viscosité du fluide sont négligées.

$$T_{\max} = T_0 \left\{ \frac{P_m (\gamma - 1)}{P} \right\} = T_0 \left(\frac{R_0}{R_{\min}} \right)^{3(\gamma - 1)}$$

Équation I-14

$$P_{\max} = P \left\{ \frac{P_m (\gamma - 1)}{P} \right\}^{\gamma / (\gamma - 1)}$$

Équation I-15

Où:

T_{\max} : température au centre de la bulle au moment de l'effondrement (K);

T_0 : température de la solution (K);

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: index polytropique de la cavité: rapport de la capacité calorifique à pression constante C_p (J.K^{-1}) et à volume constant C_v (J.K^{-1});

P_m : pression dans le liquide au moment de l'effondrement (Équation I-11).

L'approximation est basée sur le fait que l'implosion de la bulle a lieu à une pression acoustique proche de son maximum (Thompson & Doraiswamy 1999).

R_0 : rayon de la bulle à l'équilibre (μm);

R_{max} : rayon maximal de la bulle juste avant l'effondrement (μm);

R_{min} : rayon minimal de la bulle avant l'effondrement (μm);

$P = P_v + P$: pression du gaz P_g (et/ou de la vapeur P_v) dans la bulle à sa taille maximale.

Le rayon maximal de la bulle atteint à la fin de la phase de croissance en eau pure est donné par l'Équation I-16 (Mason & Lorimer 2002b).

$$\text{Équation I-16 } R_{\text{max}} = \frac{4}{3 \cdot \omega} (P_A - P_h) \left(\frac{2}{\rho P_A} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{2(P_A - P_h)^{1/3}}{3P_h} \right)$$

D'une manière simplifiée, la rayon maximal (μm) est environ 3,28 fois l'inverse de la fréquence (kHz) (Tiehm *et al.* 2001). La taille critique des bulles dépend du solvant et de la fréquence ultrasonore. Elle est par exemple de 100 à 170 μm à 20 kHz (Adewuyi 2005) et d'environ 7 μm à 513 kHz (Hua & Hoffmann 1997).

I.3.3 Propagation des ondes ultrasonores dans les fluides

I.3.3.1 Réflexion

La réflexion des ondes ultrasonores planes progressives longitudinales par un réflecteur obéit aux lois de Snell-Descartes et crée un réseau d'ondes stationnaires (Spengler & Jekel 1999). En solides comme en liquides, il est théoriquement attendu des interférences constructives aux ventres de pression et des interférences destructives aux nœuds de pression (Little *et al.* 2007). L'onde stationnaire est théoriquement formée à une distance de la source correspondant à un quart de longueur d'onde et chaque demi-longueur d'onde suivante (Kojima *et al.* 1998).

La pression de radiation se développe sous l'effet de la réflexion du rayonnement ultrasonore entre la surface émettrice et une surface quelconque (ex : milieu sonifié). La pression de radiation est maximale lorsque la distance entre les 2 plaques correspond à un nombre entier

de demi-longueur d'onde. Au minimum de pression de radiation, l'onde est transmise. Lorsqu'un tube de 1 m de long et 2-3 cm de diamètre est chauffé jusqu'au point de ramollissement du matériau dans la flamme pendant que les vibrations ont lieu de bas en haut du tube, un système d'ondes stationnaires est observé. En présence additionnelle d'un revêtement d'huiles lourdes à l'intérieur, lorsque la longueur d'onde est faible devant le diamètre du tube, des ondes transverses sont observées (Wood & Loomis 1927).

Plus de 99% de l'énergie est réfléchi vers la source en raison des différences d'impédance entre l'eau et l'air.

I.3.3.2 Atténuation

La variation de pression d'une onde progressive en fonction de la distance à la source émettrice z (m) est donnée par l'Équation I-17 (Luche 1998):

$$\text{Équation I-17 } P(t) = P_A \sin(2\pi f(t - z/c + \varphi))e^{-bz}$$

Avec :

b : coefficient d'atténuation (m^{-1}) donné par l'Équation I-18.

$$\text{Équation I-18 } \frac{b}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left(\frac{4\eta_s}{3} + \frac{(\gamma-1)\kappa}{C_p} \right)$$

Avec :

ρ : masse volumique ($kg.m^{-3}$) du milieu de propagation;

c : célérité ($m.s^{-1}$);

η_s : viscosité du milieu de propagation (Pa.s);

C_p : capacité calorifique à pression constante ($J.K^{-1}$);

$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$: index polytropique de la cavité: rapport de la capacité calorifique à pression constante C_p ($J.K^{-1}$) et à volume constant C_v ($J.K^{-1}$);

κ conductivité thermique du milieu de propagation ($\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

Selon l'Équation I-18, l'atténuation augmente avec la fréquence (Luche 1998) et l'atténuation est plus importante dans les gaz que dans les liquides. L'atténuation est due à la divergence du faisceau, l'absorption et la diffusion de l'énergie à cause de la réflexion (Lambert *et al.* 1997). En présence de solides, la masse de solide est également à prendre en compte.

I.3.3.3 Champ acoustique

La non-linéarité de la relation entre changement de pression et de densité du milieu (Leighton 2007) est notamment à l'origine d'une variation du champ acoustique d'un transducteur plan (circulaire vibrant, en émission harmonique (Lambert *et al.* 1997)), dans un milieu homogène, isotrope et non-dispersif, en fonction de la distance à la source (Annexe 0). Le champ acoustique est composé de:

- la zone de Fresnel, ou champ proche, dans laquelle l'amplitude de l'écho du réflecteur ponctuel acoustique est très irrégulière et admet des maxima et des minima, dont des minima sur l'axe du faisceau. Dans le cas d'une source ultrasonore circulaire, 90% de l'énergie ultrasonore est concentrée dans cette zone (Trabelsi *et al.* 1996a). La longueur de cette zone est dans le cas d'un transducteur circulaire donnée par l'Équation I-19 et s'étend jusqu'au dernier maximum de pression.

Équation I-19 $l_0 = \frac{D^2}{4\lambda}$

Avec :

$D=2a$: diamètre du transducteur (m);

a : rayon du transducteur;

λ : longueur d'onde (m).

- la zone de Fraunhofer, ou champ éloigné, dans laquelle l'amplitude de l'écho du réflecteur ponctuel acoustique diminue suivant l'axe proportionnellement à la distance. Le maximum est toujours sur l'axe du

faisceau. L'amplitude est répartie selon une allure semblable quelle que soit la distance au transducteur (Lambert et al. 1997).

De ce fait, le faisceau est d'autant plus directif que le diamètre du transducteur est grand ou que la fréquence est élevée (Potel & Bruneau 2006).

I.3.4 Effets chimiques des ultrasons

Les premières publications discutant des effets chimiques, physiques et biologiques (Wood & Loomis 1927) des ultrasons datent de 1927. Concernant les effets physiques, il est constaté que l'énergie moyenne de vibration d'une plaque et l'accélération, de même que la viscosité, sont proportionnelles au carré de la fréquence (300 kHz). Il convient de distinguer les effets dus au chauffage du liquide de ceux dus à la vibration (Wood & Loomis 1927) du matériau, donc à la cavitation.

I.3.4.1 Théories de la cavitation

I.3.4.1.1 Théorie du « point chaud »

Elle suggère que sous l'effet de champs électriques, des températures (5000 K) et des pressions (jusqu'à 1000 atm) sont générés lors de l'implosion des bulles (Suslick 1989). Crum défend cette explication comme étant intrinsèque au phénomène cavitationnel, par la prise en compte de l'intensité et de la rapidité de l'implosion adiabatique se produisant en des sites de volume réduits (de l'ordre de microns cubes) (Crum 1995). Cette théorie est en général celle qui est choisie pour expliquer les résultats expérimentaux (Adewuyi 2001).

I.3.4.1.2 Autres théories

La théorie supercritique propose la formation d'eau supercritique, en dessous du point critique ($T_c=647$ K, $P_c=221$ bars) dans la zone interfaciale lors de l'implosion. Les propriétés physicochimiques de l'eau supercritique (viscosité, produit d'activité ionique, densité, capacité calorifique) sont supposées favoriser une accélération de la majorité des réactions chimiques (Hoffmann *et al.* 1996). En revanche, cette théorie fait l'objet de remise en cause par des expériences démontrant l'absence ou la production insuffisamment persistante d'eau supercritique pour être prise en compte.

D'autres explications existent, telle la théorie électrique, la théorie du plasma (Adewuyi 2001) ou la théorie de l'onde de choc (Horst & Hoffmann 1999) (I.3.5.1.1).

I.3.4.2 Bulle, un microréacteur chimique

I.3.4.2.1 Types de réactivité

Les différents types d'explications données aux effets chimiques des ultrasons donnent lieu à différents types de réactivité: la décomposition pyrolytique, l'oxydation par les radicaux hydroxyle et/ou leur addition (Adewuyi 2001) voire des réactions en eau supercritique (Hoffmann *et al.* 1996).

I.3.4.2.2 Zones réactives du « point chaud »

Le concept de « point chaud » envisage l'existence de trois sites pour les réactions sonochimiques, tel que représenté sur la Figure I-4.

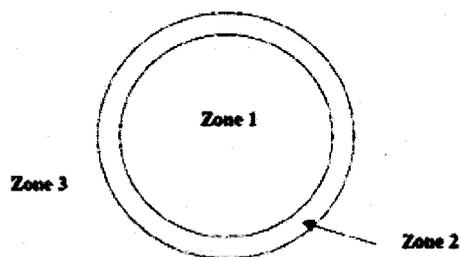


Figure I-4 Trois zones de réactions sonochimiques (Thompson & Doraiswamy 1999)

La cavité gazeuse intérieure est le site d'implosion qui fournit l'énergie d'activation nécessaire à la rupture homolytique des liaisons covalentes et/ou à la dissociation de l'eau ou de vapeurs gazeuses. Il en résulte la formation de radicaux ou d'espèces activées, réagissant entre eux ou diffusant vers le cœur de la solution (Adewuyi 2001). Des radicaux libres, radicaux ioniques ou des espèces insaturées résultent de la fragmentation sonochimique du solvant et des réactifs en systèmes homogènes ou hétérogènes (Ashokkumar & Grieser 1999). Cette zone est hydrophobe. Les composés à constante de Henry élevée y diffusent donc aisément (Brisset *et al.* 2002) et sont dégradés par pyrolyse (Pétrier & Francony 1995).

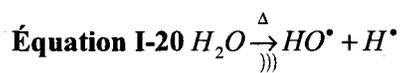
La zone interfaciale bulle/solution, caractérisée par un gradient radial de température et un gradient local de densité, voit se dérouler la majorité des réactions de dégradation (Hoffmann

et al. 1996). Des réactions de pyrolyse et d'oxydation par les radicaux libres avec des espèces du cœur de la solution s'y déroulent (Adewuyi 2001). Il est supposé que les radicaux hydroxyles réagissent avec les composés hydrophiles peu volatils (Renaudin 1994).

Le cœur de la solution est l'emplacement de réactions secondaires entre le substrat et des espèces radicalaires issues des deux zones précédentes (Horst & Hoffmann 1999).

I.3.4.2.3 Mécanismes radicalaires

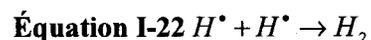
La génération d'espèces oxydantes pendant la sonolyse de solutions aqueuses est initiée par la thermolyse de l'eau pendant la phase d'implosion (Équation I-20):



Il a été estimé que la réaction inverse se produit pour 80% des radicaux H^\bullet et HO^\bullet (Fischer *et al.* 1986). Le pH influe sur la nature des espèces oxydantes en solution. La chimie des radicaux H^\bullet et HO^\bullet , espèces à l'origine des changements chimiques, est favorisée en milieu acide, alors qu'en milieu alcalin, au dessus de pH 12, les ions $O^{\bullet-}$ sont formés (Riesz *et al.* 1985). De plus, des réactions de recombinaison en phase gazeuse peuvent avoir lieu entre des radicaux de même type (Équation I-21, Équation I-22).

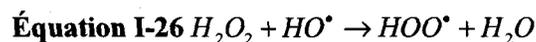
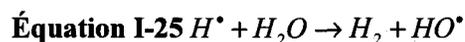
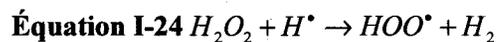
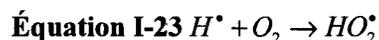


$k=3,6 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ à pH=7 et T=298 K

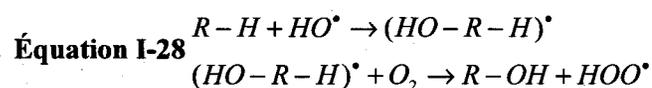
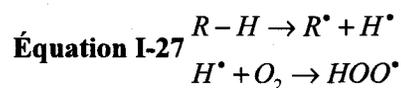


Une optimisation de la production radicalaire est donc nécessaire. Dans ce sens, la disponibilité des radicaux est majorée s'ils peuvent s'échapper de la bulle (Pétrier *et al.* 1992) pour réagir avec le substrat ou former d'autres espèces oxydantes. Ainsi, les radicaux H^\bullet assurent la production du radical hydroperoxyl HO_2^\bullet agent oxydant (Hoffmann *et al.* 1996), en présence d'oxygène (Équation I-23) ou de peroxyde d'hydrogène (Équation I-24) (Kondo

et al. 1996) et de radicaux HO^\bullet en présence d'eau (Équation I-25) (Iida et al. 2005). La réaction du peroxyde d'hydrogène avec les radicaux hydroxyles génère également le radical hydroperoxyl (Équation I-26) (Kondo et al. 1996).



Les radicaux HO_2^\bullet sont également issus de la thermolyse (Équation I-27) et des réactions radicalaires des cibles organiques (Équation I-28):



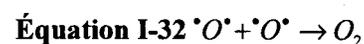
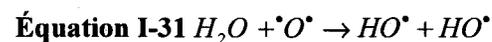
Les radicaux HO_2^\bullet sont aptes à se recombiner en H_2O_2 (Équation I-29) (Brisset et al. 2002).



En plus de la rupture homolytique (Équation I-20), il est possible d'envisager la décomposition de H_2O en H_2 et en oxygène $^\bullet O^\bullet$ (Équation I-30) (Iida et al. 2005).



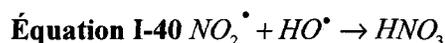
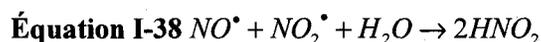
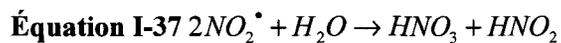
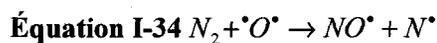
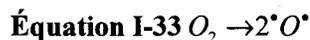
À haute température, les atomes d'oxygène $^\bullet O^\bullet$ sont largement convertis en radicaux HO^\bullet (Équation I-31) (Iida et al. 2005) ou peuvent se recombiner en dioxygène (Équation I-32).



En raison des Équation I-23 à Équation I-26 et Équation I-31, un excès de radicaux HO^\bullet par rapport aux radicaux H^\bullet se produit.

Les radicaux hydroxyle et l'eau oxygénée sont des espèces oxydantes fortes, comme le montrent leurs potentiels standard d'oxydo-réduction respectifs à pH 7: 2,31 V et 1,35 V (Hua & Hoffmann 1997). En raison de sa stabilité relativement faible à haute température, il est attendu qu'une grande partie de l'eau oxygénée soit produite dans la couche de liquide entourant la bulle et par la suite en phase gazeuse lorsque la température a diminué suffisamment (Iida *et al.* 2005). Les réactions additionnelles dépendent de la nature des espèces en phase gazeuse (Hua & Hoffmann 1997).

Les espèces oxydantes générées dans la bulle de cavitation ou autour, tels les radicaux d'oxyde nitrique NO^\bullet (Équation I-34) ou les radicaux peroxonitrite $ONOO^\bullet$ (Équation I-35), ainsi que les radicaux N^\bullet et O^\bullet issus des molécules de gaz (Équation I-33, Équation I-34), peuvent se combiner de différentes manières (Équation I-36) ou réagir avec les gaz (Équation I-35) et la vapeur d'eau présente (Équation I-37), ce qui conduit à la formation d'acide nitrique (Équation I-40) et nitreux (Équation I-38, Équation I-39) (Inoue *et al.* 2006). En fait, les étapes permettant d'aboutir à la formation des ions nitrate et nitrite sont supposées suivre les Équation I-35 à Équation I-37 et/ou Équation I-38 à Équation I-40 ($f=321$ kHz, NaOH, pH 12) (Mark *et al.* 2000). La formation de NO^\bullet a été observée comme dépendant de la présence de O_2 et N_2 (Supeno & Kruus 2000).



Une acidification du milieu est donc provoquée par la sonification.

L'acide peroxonitrique ($pK_a=6,5-6,8$) est instable et se décompose en acide nitrique via la formation de radicaux libres. Le composé ne peut être observé en solutions non alcalines par des méthodes conventionnelles (Mark *et al.* 2000).

I.3.5 Effets physiques et mécaniques des ultrasons

I.3.5.1 Mécanismes

I.3.5.1.1 Jets de liquide et ondes de choc

Les microjets de liquide peuvent résulter d'une asymétrie dans l'environnement de la bulle, à proximité des particules solides (Horst & Hoffmann 1999), ou de pulsations de pression engendrées par une onde de choc émise par les bulles avoisinantes implosées. L'interaction des pulsations de pression avec les bulles environnantes les obligent à imploder asymétriquement (Luche 1998). La majeure partie de l'énergie cinétique de la bulle est transférée au jet, qui traverse la bulle d'une paroi à une autre, plutôt que d'être transférée à la paroi elle-même (Swamy & Narayana 2001b). Il en résulte des vitesses de jets estimées à plusieurs centaines de m.s^{-1} (400 km.h^{-1}) (Horst & Hoffmann 1999). Des pulsations estimées à 10 kbar (1 GPa) associés aux ondes de choc ont été visualisées par photographie d'holographie et de strioscopie (Luche 1998).

I.3.5.1.2 Pression et force de radiation, courants acoustiques

La force de radiation est exercée par le milieu absorbant l'énergie de l'onde et opposée à la propagation de l'onde.

En raison du phénomène non linéaire (Leighton 2007) d'atténuation, qui est fonction de la distance à la source ultrasonore (I.3.3.2), un gradient de pression est généré. Il est proportionnel à l'intensité et à vitesse du son. Une force de radiation, associée au gradient de pression, tend à restaurer l'équilibre et de ce fait met le fluide en mouvement. Les forces de radiation sont donc des forces d'attraction et de répulsion des bulles de cavitation avec le champ ultrasonore et sont à l'origine des courants acoustiques (Luche 1998).

I.3.5.2 Conséquences pratiques

L'érosion et la piqûration (Ji *et al.* 2006) du solide ont lieu sur la surface externe ainsi que sur la paroi poreuse des particules (Ji *et al.* 2006). Il en résulte une augmentation de la surface d'échange des particules (Swamy & Narayana 2001a). Cependant, l'atténuation est rapide et l'érosion n'est efficace que si l'implosion a lieu à proximité de la paroi de la source. De plus, les ondes de choc sont aptes à générer des turbulences interfaciales à l'intérieur du film avoisinant les particules de même que sous forme de vortex dans les particules poreuses (Hamdaoui *et al.* 2005). Les ultrasons favorisent le macro-mélange et le micro-mélange et

sont à l'origine d'une intensification du transfert de masse interne et externe, entre phases solide et liquide (Ji *et al.* 2006).

La résonance de surface des cellules bactériennes, l'implosion des bulles de cavitation en surface ou à l'intérieur des cellules, le cisaillement (Tiehm *et al.* 2001) induit par les micro-courants à l'intérieur des cellules bactériennes sont les phénomènes physiques responsables de la désinfection. L'attaque de la structure chimique de la paroi cellulaire par les radicaux hydroxyles et la production de l'eau oxygénée, bactéricide puissant (Joyce *et al.* 2003), sont des processus chimiques impliqués.

Les bactéries semblent aptes à survivre en raison de leur taille réduite, qui conduit à ce que le corps entier soit soumis à une même force, alors que des organismes de plus grande taille sont soumis à des forces variant en amplitude et en direction selon la partie considérée dans l'organisme (Wood & Loomis 1927).

Les particules et macromolécules, accélérées dans le champ de pression très élevé, sont fragmentées mécaniquement par des forces de cisaillement et par collision (Horst & Hoffmann 1999) des particules avec un objet dans le réacteur ou avec d'autres particules (Avvaru *et al.* 2006) (Swamy & Narayana 2001b).

Il est également provoqué une augmentation du coefficient de convection thermique (Renaudin 1994), en raison de la formation de points chauds à l'implosion des bulles et par le réchauffement par le transducteur (Hamdaoui *et al.* 2005).

I.3.6 Paramètres de la sonochimie

La cavitation dépendant du champ d'ondes généré dans la cuve réactionnelle, l'efficacité et la vitesse des réactions sonochimiques sont influencées par la fréquence, par la puissance ultrasonore, mais aussi par la distribution de l'énergie acoustique, la hauteur d'eau, la température expérimentale entre autres (Koda *et al.* 2003).

I.3.6.1 Paramètres instrumentaux: les réacteurs ultrasonores

Le réacteur est constitué du transducteur et de la cuve réactionnelle avec le milieu sonifié.

Un transducteur ultrasonore est composé d'une céramique piézoélectrique et d'un matériau y étant superposé (Wayment & Casadonte 2002).

I.3.6.1.1 Transducteur

Les céramiques piézoélectriques sont formées d'un mélange de titanate et de zirconate de plomb, de formule générale $PbTi_{(1-x)}Zr_xO_3$, avec x voisin de 0,5. Ces corps, non conducteurs et ferroélectriques, présentent une absence de symétrie dans la maille cristalline. Du fait des propriétés ferroélectriques, sous l'effet d'un champ électrique alternatif, le cylindre de matériau piézoélectrique subit une polarisation à l'origine alternativement d'une élongation et d'un rétrécissement. Une céramique présente des caractéristiques mécaniques, électriques et piézoélectriques qui définissent l'aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique (Saint Gobain Quartz 1997). La puissance acoustique est toujours moindre que la puissance électrique, en raison des pertes sous forme de chaleur par le générateur de fréquence et par le transducteur mais aussi de paramètres liés au milieu sonifié.

Les céramiques présentent l'avantage d'avoir une température de Curie élevée (Saint Gobain Quartz 1997) au-delà de laquelle la céramique perd ses propriétés piézoélectriques. Selon la forme de la céramique, la direction de vibration des particules et le sens de polarisation changent. L'efficacité optimale pour la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique est obtenue à la fréquence de résonance, inversement proportionnelle à l'épaisseur et propre à la céramique.

Les exigences pour le matériau protecteur du transducteur sont un refroidissement interne faible et une vitesse de particule élevée (Wayment & Casadonte 2002). De plus, l'épaisseur du matériau doit être proportionnelle à une demi-longueur d'onde, de sorte à assurer une transmission théoriquement totale du faisceau de la céramique au milieu sonifié (Lambert *et al.* 1997) à la fréquence de résonance de la céramique.

I.3.6.1.2 Types de sources ultrasonores

En raison d'une faible atténuation des ondes ultrasonores en milieu liquide (I.3.3.2), les réflexions sont nombreuses, d'autant plus que de très hautes intensités sont utilisées. La forme et la taille du réacteur jouent donc un rôle significatif dans la topologie du champ ultrasonore et donc dans l'activité sonochimique (Luche 1998) (Brisset *et al.* 2002).

Le type de réacteur dépend de l'effet principal attendu par les ultrasons, de la fréquence choisie et de la position des ultrasons dans la séquence des traitements (Narayana *et al.* 1997). Le bain ultrasonore est simple d'utilisation et facilement accessible mais peu reproductible. L'intensité acoustique obtenue ($0,1-1 \text{ W.cm}^{-2}$) dépend notamment de l'âge et du type de bain, de la position de la cuve réactionnelle dans le bain et de la hauteur d'eau. En dépit des

maxima et minima d'intensité acoustique observés en fonction de la distance à la source, une distance égale à la longueur d'onde est recommandée pour maximiser les effets cavitationnels.

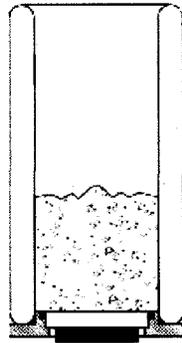


Figure I-5 Réacteur de type cup-horn

Dans le réacteur de type cup-horn (Figure I-5), les intensités acoustiques, sont plus élevées qu'avec le bain mais plus faibles qu'avec la sonde immergée. Le contrôle de la fréquence et de la régulation de température est meilleur. Il a été observé une variation du coefficient de transfert de masse non uniforme selon le point dans le réacteur. En effet, les coefficients de transfert de masse varient axialement comme une onde stationnaire et radialement les valeurs élevées sont concentrées au dessus du transducteur. Le transfert de masse dépend donc de la configuration du réacteur.

Avec une sonde immergée, en titane ou en inox, le transfert énergétique est efficace et les intensités acoustiques varient de quelques à plusieurs centaines de $W.cm^{-2}$, à des fréquences inférieures à 100 kHz (Horst & Hoffmann 1999). La puissance d'entrée et la taille de l'échantillon sont ajustables, de même que l'utilisation d'un mode pulsé. Cependant, l'extrémité de la sonde a tendance à s'éroder et la répartition de l'intensité acoustique est inhomogène, puisqu'elle est plus élevée à proximité de la source que dans le milieu environnant (Narayana *et al.* 1997). Les courants acoustiques sont forts, ce qui rend une agitation externe inutile (Horst & Hoffmann 1999).

Dans la majorité des cas, les piezoélectriques sont soumis à un courant et à une fréquence auxquels la sonde ultrasonore vibre en mode longitudinal. Dans ces conditions, la cavitation acoustique a lieu sur les surfaces métalliques vibrantes des sonoréacteurs. Il en résulte une érosion des surfaces d'autant plus grande que la puissance électrique augmente et que les ondes sont divergentes. De ce fait, un réacteur sonochimique dans lequel la zone sonochimiquement active est centrée, à débit de liquide modulable, a été développé. Il est composé de 12 transducteurs (20 kHz) sous forme de prismes accolés à un tube central en

téflon. L'épaisseur du tube doit être inférieure à 5 mm pour maximiser la fraction de l'énergie ultrasonore se propageant dans le liquide, tout en absorbant la chaleur issue du transducteur par le pouvoir isolant du téflon (Dion 2009).

La modélisation de réacteurs est étudiée à basses et hautes fréquences. Avec une sonde à 20 kHz à 60 W.cm^{-2} , un courant acoustique macroscopique de convection intense est observé. A 500 kHz, une longueur d'onde plus faible affecte la propagation du son en termes de réflexion et d'interférences, tout en améliorant le transfert de masse. A cette fréquence, la température s'élève jusqu'à 340 K pendant 120 sec à l'interface électrode de Téflon/solution, tandis que la température du cœur de la solution ne varie pas. Les effets thermiques, de dégazage, la géométrie du réacteur et les matériaux d'électrode de mesure sont donc à prendre en compte (Del Campo *et al.* 1999). Dans un réacteur ultrasonore de même diamètre que le transducteur, le nombre de Sherwood relie les coefficients de transfert de masse de convection et diffusion, déterminés par un système électrochimique au ferro/ferricyanide à 560 kHz. Les distributions de transferts de masse radiaux présentent une asymétrie par rapport à l'axe central du transducteur, attribuable à ses caractéristiques physiques. La zone de haute densité énergétique ultrasonore est donc concentrée le long de l'axe central sous forme de cône, tandis qu'en dehors, la formation de radicaux et l'amélioration du transfert de masse sont prouvées par les mesures de nombre de Sherwood et de chimiluminescence (Trabelsi *et al.* 1996).

I.3.6.2 Paramètres physiques

I.3.6.2.1 Fréquence ultrasonore

La fréquence des ultrasons définit l'effet souhaité (mécanique ou chimique) de l'irradiation en solution. Il est cependant supposé que les deux effets se produisent toujours, seule leur proportion varie.

De basses fréquences (20 kHz-100 kHz) favorisent un effet mécanique, caractérisé par une cavitation violente, conduisant à des températures et pressions élevées au site cavitationnel (Adewuyi 2001). Un inconvénient à basses fréquences est représenté par l'érosion des sondes.

De hautes fréquences (200-1600 kHz) sont associées à la réduction de l'énergie libérée lors de l'effondrement ainsi qu'à l'augmentation du nombre de cycles par unité de temps, d'où une augmentation du nombre de bulles avec la fréquence. Il en résulte une accélération du phénomène de diffusion rectifiée, d'où une résonance cavitationnelle atteinte plus rapidement. Le temps d'effondrement est en effet plus long à basses fréquences (25 μs à 20 kHz) qu'il ne l'est à hautes fréquences (0,5 μs à 1 MHz). Bien que le seuil de cavitation augmente avec la

fréquence (Crum 1995), une augmentation de la fréquence des implosions des bulles favorise l'effet chimique, c'est à dire la production de radicaux libres. Grâce au temps d'implosion court, il est supposé qu'ils n'aient pas le temps de se recombiner (Équation I-20 en sens inverse, Équation I-21) en raison de leur éjection rapide de la phase gazeuse (Pétrier *et al.* 1992).

En revanche, à très hautes fréquences, tel dans le domaine du Mégahertz, le phénomène cavitationnel est réduit voire disparaît, puisque la taille maximale du rayon de la bulle de cavitation décroît (Équation I-16) (Noltingk & Neppiras 1950). Dans ce cas, soit la pression négative est insuffisante dans sa durée et /ou son intensité pour amorcer la cavitation, soit le cycle de compression se déroule plus rapidement que le temps requis par l'effondrement de la microbulle (Adewuyi 2001). Des oscillations sans implosion ont lieu (Dewil *et al.* 2006).

Une fréquence proche de 300 kHz est souvent considérée comme optimale. En effet, les effets sonochimiques, c'est-à-dire la production d'espèces radicalaires, causés par la sonolyse de l'eau, sont plus efficaces dans la gamme de fréquence 200-500 kHz (Koda *et al.* 2003) (Asakura *et al.* 2008a) par rapport aux basses fréquences (20 kHz) (Pétrier *et al.* 1994) ou fréquences plus élevées (900 kHz) (Entezari & Kruus 1996) ou 1660 kHz ((de La Rochebrochard *et al.* 2008).

Des réacteurs multi-fréquences, dotés de plusieurs transducteurs, présentent l'avantage de permettre de traiter de plus grands volumes (1-40 L) (Prabhu *et al.* 2004), d'avoir un meilleur contrôle de l'activité cavitationnelle et des vitesses de réaction plus élevées en raison d'une croissance plus élevée des bulles résonantes, d'éliminer les ondes stationnaires ce qui permet d'augmenter la zone sonochimiquement active. L'utilisation de deux transducteurs de même fréquence, sans différence de phase, constitue les conditions optimales (Tatake & Pandit 2002). Le rendement cavitationnel basé sur l'oxydation de KI avec 3 transducteurs à la même fréquence ($1,33 \times 10^{-10} \text{ g.J}^{-1}$) est environ 1000 fois plus élevé qu'avec un seul transducteur ($1,056 \times 10^{-13} \text{ g.J}^{-1}$) ou deux transducteurs ($4,14 \times 10^{-13} \text{ g.J}^{-1}$), probablement en raison d'un plus grand nombre d'implosions (Réacteur hexagonal, 30 kHz, 10 W.cm^{-2} , $t_{US}=30 \text{ min}$, KI 1%). Un système à triple fréquences avec des fréquences identiques ou proches et basses (30-30-30, 30-30-50) est caractérisé par un ratio R_{max}/R_0 maximal (262), soit un volume cavitationnel maximal, c'est-à-dire que l'attaque par les radicaux libres est le mécanisme prépondérant. R_{max}/R_0 est alors environ 6 fois plus élevé, par rapport à un système 200-200-200 kHz (39,6). En revanche, la température et la pression d'implosion les plus élevées sont obtenues lorsque la troisième fréquence est plus élevée, telle que dans le système de type 30-30-125 kHz. Le mécanisme de pyrolyse est alors prépondérant (Prabhu *et al.* 2004).

I.3.6.2.2 Puissance et intensité acoustique

L'intensité de la cavitation (Adewuyi 2001), paramètre d'intérêt du processus, dépend de plusieurs facteurs (Thompson & Doraiswamy 1999). Par analogie avec les vibrations électriques, l'intensité d'une onde progressive plane ou sphérique est donnée par l'Équation I-41 (Mason & Lorimer 2002b).

$$\text{Équation I-41} \quad I = \frac{P_A^2}{2\rho c}$$

Où:

I : intensité acoustique (W.m^{-2});

ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3});

$c = c_{s,L}$: vitesse du son dans le fluide (1500 m.s^{-1} pour l'eau à 20°C):

$c_{s,L} \cong 1403 + 5T_0 - 0,06T_0^2 + 0,003T_0^3$ (T_0 : température ($^\circ\text{C}$));

ρc : impédance acoustique (Z) du milieu;

P_A : amplitude maximale de pression acoustique pour une fréquence donnée (Pa).

Dans le domaine des basses fréquences sonores (i.e.: 100Hz), l'intensité acoustique varie selon l'Équation I-42 (Swamy & Narayana 2001b).

$$\text{Équation I-42} \quad I = \frac{1}{2} \rho c f^2 A^2$$

Où:

I : intensité acoustique (W.m^{-2});

ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3});

$c = c_{s,L}$: vitesse du son dans le fluide;

f : fréquence sonore (kHz);

A: amplitude de vibration de la source (m).

L'étude n'indique pas si cette relation est applicable au-delà de la limite entre son et ultrasons, c'est-à-dire notamment aux hautes fréquences.

La bulle de cavitation est formée dès que la pression acoustique P_A (Pa) est supérieure à la pression correspondant au seuil de cavitation P_c^V (Pa), exprimée par l'Équation I-43 ou seuil de Blake:

$$\text{Équation I-43 } P_c^V = P_h - P_v + \frac{2}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{(2\sigma_L / R_0)^3}{P_h - P_v + 2\sigma_L / R_0}}$$

Avec:

P_v : pression de vapeur saturante (Pa);

σ_L : tension superficielle du liquide (N.m⁻¹);

R_0 : rayon de la bulle initiale (µm);

P_h : pression hydrostatique (Pa).

Une augmentation de l'intensité augmente le temps d'implosion de la bulle (Équation I-13) et augmente la différence entre la pression correspondant au seuil de cavitation (Équation I-43) et l'amplitude maximale de la pression acoustique, augmente la température (Équation I-14) et la pression (Équation I-15) maximales d'implosion, ce qui rend l'implosion plus violente. Une augmentation de l'intensité acoustique permet alors de dépasser les forces de cohésion du liquide (Adewuyi 2001). La cavitation des bulles à haute fréquence (domaine du MHz à 10^{aine} de MHz) est réduite. En effet, la dépression est insuffisante en durée et/ou intensité pour initier la cavitation. De plus, le cycle de compression a lieu plus rapidement que le temps requis pour l'implosion (Adewuyi 2001). Une élévation de la fréquence se caractérise par une réduction du rayon maximal des bulles de cavitation (Équation I-16) (Renaudin 1994; Mason & Lorimer 2002b), (Hua & Hoffmann 1997). Le rayon maximal à l'implosion augmente avec l'amplitude maximale de pression P_A , proportionnelle à l'intensité I (Équation I-41). Une

augmentation de l'intensité acoustique s'oppose donc à cet effet à hautes fréquences. Il existe toutefois un optimum, puisqu'une augmentation de l'intensité est donc limitée à ce que le rayon R_{\max} atteint en raréfaction ne soit tel que le temps disponible pour l'implosion ne devienne insuffisant (Mason & Lorimer 2002b).

La puissance acoustique dissipée à la surface du dispositif d'ultrasons P_{US} représente l'intensité émise I_{US} par une surface émettrice donnée A_p . Elle est exprimée dans l'Équation I-44.

Équation I-44 $P_{US} = I_{US} \cdot A_p$

I_{US} : intensité ultrasonore ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$);

P_{US} : puissance acoustique (W);

A_p : surface émettrice (m^2).

Le mode pulsé « normal » est basé sur l'alternance de phases avec et sans ultrasons. Les bulles formées pendant la phase ultrasonore sont pour les plus grosses enlevées par la poussée d'Archimède alors que les plus petites sont dissoutes et la concentration en gaz diminue, créant les conditions optimales pour le prochain cycle acoustique. De nombreux procédés bénéficient des effets du mode pulsé (Horst & Hoffmann 1999) dans des réactions d'activation ou de dégradation par exemple. Un mode pulsé « évolué », superposant au signal sinusoïdal « normal », un signal dont la forme, la fréquence et l'amplitude de puissance permettent d'atteindre ponctuellement des puissances supérieures à celles du mode pulsé « normal », est également proposé (Fachinger 2005).

I.3.6.2.3 Hauteur de liquide sonifié

Des expériences de chimiluminescence mettent en évidence un effet significatif de la hauteur d'eau sur la répartition du champ acoustique (Asakura *et al.* 2008a; Asakura *et al.* 2008b) à des fréquences entre 45 et 500 kHz. Les effets théoriques de hauteur de liquide sont liés à la propagation de l'onde en fonction de la distance à la source émettrice (0, Annexe 0). Il s'agit de la formation d'ondes stationnaires aux nœuds de pression (Little *et al.* 2007) (I.3.3.1). Les ondes stationnaires augmentent l'intensité acoustique et sont déterminées par les propriétés

physiques des liquides mais également par la fréquence et la forme du réacteur et du transducteur (Asakura *et al.* 2008a). Dans des suspensions, les particules sont disposées en forme de bandes à des positions proportionnelles à des demi-longueurs d'onde dans un champ d'ondes stationnaires le domaine de MHz. Ce champ est perturbé par des courants acoustiques, qui sont d'autant plus importants que la taille des particules diminue et qui sont dus à la convection thermique. La convection est due à l'absorption d'énergie par la solution et l'échauffement dû au transducteur et au réflecteur. Dans des conditions limitant les courants acoustiques, le champ acoustique est responsable de mécanismes d'aggrégation de particules d'oxydes de Fe et Mn (250-600 mg.L⁻¹) (Spengler & Jekel 2000).

I.3.6.3 Paramètres chimiques

La forte dépendance entre l'efficacité de l'effondrement cavitationnel, d'une part, et la nature et les propriétés physicochimiques du solvant, du soluté ou du gaz présent dans la bulle, d'autre part, confèrent à la sonochimie une complexité (Adewuyi 2001).

I.3.6.3.1 Présence et nature des gaz dissous

La présence de gaz dissous, sites de nucléation, est fondamentale, d'autant plus que leur concentration en solution diminue en raison du phénomène d'implosion. Comme l'illustre l'Équation I-14, le facteur polytropique γ est un critère de choix intéressant du gaz, puisqu'il est proportionnel à la chaleur libérée au moment de l'implosion des bulles. Un gaz monoatomique, de γ supérieur à celui des gaz diatomiques, est donc préférable. Par ailleurs, un gaz de conductivité thermique basse et de solubilité élevée mais non extrême (Thompson & Doraiswamy 1999) permet à la fois de diffuser lentement la chaleur issue de l'effondrement et de multiplier les sites cavitationnels (Hoffmann *et al.* 1996), (Hua & Hoffmann 1997).

Le choix du gaz est un compromis entre ces différents critères. Par rapport à des gaz nobles tels l'hélium, l'argon (Thompson & Doraiswamy 1999) ou le krypton (Hua & Hoffmann 1997; Hoffmann *et al.* 1996), l'oxygène moléculaire présente un facteur γ plus faible mais il facilite également la formation des radicaux hydroxyle (Thompson & Doraiswamy 1999). Il assure également le piégeage de atomes d'hydrogène, il évite ainsi la recombinaison des radicaux H[•] et HO[•] (Adewuyi 2001) (Équation I-23).

I.3.6.3.2 Nature du solvant

Le choix d'un solvant de haute pression de vapeur, de viscosité basse et de tension superficielle basse favorise la formation des bulles, car ces caractéristiques permettent de vaincre les forces de cohésion naturelles du liquide (Mason & Lorimer 2002b). Cependant, les caractéristiques opposées améliorent l'intensité cavitationnelle. Ce choix dépend en réalité du type de réaction souhaité, qui définit ensuite la famille de solvants concernés (Thompson & Doraiswamy 1999).

I.3.6.3.3 Nature du soluté

La volatilité du soluté doit être suffisante pour qu'il puisse pénétrer dans la bulle de cavitation lors de sa formation (Thompson & Doraiswamy 1999).

De plus, cette propriété physico-chimique définit notamment le site réactionnel sonochimique du substrat. Sa concentration influence le type de réactivité auquel il a tendance à participer (Hoffmann *et al.* 1996). Ainsi, dans la région interfaciale bulle/solution, le mécanisme de pyrolyse est prédominant à hautes concentrations alors que celui d'oxydation par les radicaux libres l'est à basses concentrations (Adewuyi 2001).

I.3.6.4 Paramètres thermodynamiques

I.3.6.4.1 Température ambiante

Contrairement à la majorité des réactions chimiques, une réduction de la température favorise la vitesse du processus. Une augmentation de la température, majorant la pression de vapeur du système et réduisant la viscosité et la tension superficielle (Mason & Lorimer 2002b), favorise la formation de bulles et le rayon des bulles augmente. Une réduction de l'intensité acoustique est possible (Löning *et al.* 2002). Cependant, une augmentation de la température du liquide T_0 augmente la pression de vapeur du liquide P dans une proportion plus forte que la température. De ce fait, T_{\max} diminue (Équation I-14). En effet, les bulles contiennent davantage de vapeur, qui utilisera une partie de l'énergie issue de l'effondrement dans la phase de condensation (Thompson & Doraiswamy 1999). Cet effet est majoritaire en présence de peu de gaz dissous. En présence de davantage de gaz, la cavitation sera stable ou gazeuse, avec une énergie d'activation d'Arrhénius négative (Entezari & Kruus 1994).

I.3.6.4.2 Pression hydrostatique

Une augmentation de la pression appliquée au fluide génère une diminution de la pression de vapeur de la solution. Le gradient de pression augmentant entre l'intérieur et l'extérieur de la cavité, l'énergie libérée lors de l'implosion augmente (Thompson & Doraiswamy 1999). A ce titre, une intensité cavitationnelle à une pression de 4 bars est environ 40 fois plus grande qu'à pression atmosphérique à une puissance électrique donnée, le ratio étant plus grand lorsque la puissance électrique augmente (Dion 2009).

I.3.7 Décontamination métallique

La puissance acoustique a un effet majeur sur l'efficacité de la désorption (Hamdaoui *et al.* 2005). En effet, des rendements de désorption nets dus à la contribution des ultrasons (22,5 kHz) avec du charbon actif sont Hg(II) (15%)=Cu(II) (15%) > Mn(II) (14%) > Cr(VI) (6%) à une puissance acoustique de 10 W ($t_{US}=210$ min, $m_{charbon}=0,5$ g, $V_S=0,1$ L). Les quantités désorbées nettes par unité de puissance acoustique ($P_{US}=5$ W, 10 W, $E_S=1,26 \cdot 10^5$, $2,52 \cdot 10^5$ kJ.kg⁻¹ charbon actif) sont identiques par métal, indiquant qu'une élévation de la puissance acoustique majore le nombre d'évènements cavitationnels et donc la quantité désorbée. Des effets physiques non thermiques et thermiques sont impliqués dans la désorption. Dans les conditions de l'étude, le caractère endothermique de la désorption et de la diffusion intraparticulaire et la production d'un plus grand nombre de bulles de cavitation avec la température sont les explications supposées. Les différences de force des liaisons des métaux à la matrice expliquent les différences de rendements de désorption (Hamdaoui *et al.* 2005).

Plusieurs études (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) (Laurent *et al.* 2009b) portent sur l'effet des ultrasons sur l'adsorption des métaux en boues activées. La concentration de cations divalents solubles, initialement de 36 mg.L⁻¹ (Mg²⁺) et 60 mg.L⁻¹ (Ca²⁺), est multipliée par deux entre 2 et 5 min de sonification puis diminue de 17% entre 5 et 30 min de sonification (sonde, 20 kHz, $V_S=0,4$ L, $P_{USV}=400$ W.L⁻¹, ST=0,4%) (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). La libération de substances exo-polymériques, comportant des groupes fonctionnels chargés négativement (carboxyliques, phosphoriques, hydroxyles) est à l'origine de la complexation des métaux traces toxiques (Laurent *et al.* 2009b).

I.3.8 Désintégration, déshydratation et stabilisation

I.3.8.1 Mécanisme général de la désintégration

Le traitement par les ultrasons de boues activées est supposé être composé en plusieurs étapes successives (Chu *et al.* 2001), dont la réalisation dépend du temps ou de l'intensité de la sonification (Tiehm *et al.* 2001) et de la fréquence (Joyce *et al.* 2003). Les études sont réalisées à basses fréquences : 20 kHz (Chu *et al.* 2001) et 41 kHz (Tiehm *et al.* 2001).

(i) La désagrégation de particules de petite taille est supposée permettre un enlèvement de l'eau interstitielle (Yin *et al.* 2006).

(ii) La réduction de taille (Bougrier *et al.* 2005) et détérioration du floc poreux (100 µm), en floc compact ou microfloc (13 µm) (Jorand *et al.* 1995) de taille à peu près stable s'accompagne d'une désagglomération des composantes du floc par dégradation des EPS. La dégradation des solides volatils débute sans que la DCO₅ n'augmente sensiblement (Tiehm *et al.* 2001).

L'effet sur la déshydratabilité dépend des conditions opératoires. L'augmentation de bas niveaux d'EPS (substances exo-polymériques) peut améliorer la déshydratabilité des boues (Neyens *et al.* 2004) après sonification. En effet, une augmentation du degré de refloculation biologique (Chu *et al.* 2001; Bougrier *et al.* 2005) (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) ou du degré de floculation chimique résulte en une réduction du nombre de petites particules (Huan *et al.* 2009). Ce phénomène peut avoir lieu tandis que la solubilisation de la DCO et des protéines se poursuit (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). De plus, les ondes de pression acoustiques facilitent la migration de l'humidité via les canaux naturels ou via ceux créés par la propagation du son. Des effets de courants acoustiques, d'échauffements locaux, d'instabilités aux interfaces et d'agitation peuvent aider à la séparation solide/liquide (Huan *et al.* 2009).

En revanche, au-delà de l'optimum de biofloculation, l'eau retenue par les EPS joue le rôle d'écran face aux sites de liaisons potentiels de macromolécules (Neyens *et al.* 2004). La déshydratabilité de la boue est diminuée en raison d'une adsorption d'eau favorisée par l'augmentation de la surface de contact (Yin *et al.* 2006). La teneur en eau liée augmente alors que la teneur en eau libre diminue en raison d'une réduction de la vitesse de libération de l'eau par limitation du transfert libre de l'eau du bas au haut de la boue pendant l'étape de séchage (Feng *et al.* 2009). La charge électrique de surface acquise par les particules au contact de l'eau provoque des forces de dispersion opposées aux forces d'agglomération (Yin *et al.* 2004). De plus, une certaine quantité d'eau reste toujours liée aux composants

organiques de la boue même sous l'effet de la désintégration, ce qui limite la déshydratabilité (Müller 2003). Le colmatage du filtre, notamment par les petites particules, sera provoqué en étape de déshydratation (Dewil *et al.* 2006). La densité surfacique de charges augmentant, la quantité de floculant nécessaire à leur neutralisation est majorée (Müller *et al.* 2004).

(iii) L'inactivation de microorganismes ou désinfection s'accompagne ou non de la lyse cellulaire (Chu *et al.* 2001). Dans le cas sans lyse cellulaire, les réactions chimiques induites par les ultrasons sont supposées inactiver les cellules sans porter atteinte à leur structure (Zhang *et al.* 2007). Lorsque la lyse des cellules bactériennes a lieu, elle provoque la libération de l'eau (Jorand *et al.* 1995) et des composés organiques intracellulaires (Wang *et al.* 2006) tels les protéines et acides nucléiques (Zhang *et al.* 2007) dont certains dissous sont impliqués dans l'aptitude à la décantation de la boue (Tiehm *et al.* 2001). D'ailleurs, les deux mécanismes supposés impliqués dans la réduction du volume de boues par un traitement ultrasonore sont la libération de matériau intracellulaire utilisé par les bactéries restantes (croissance cryptique) et la solubilisation de la matière organique. La rupture de la paroi cellulaire suit une réaction de premier ordre (Nickel & Neis 2007). La sonification de boues traitées chimiquement est de ce fait très différente de celle de boues activées (Zhang *et al.* 2006). La libération de l'eau intracellulaire tend à améliorer la déshydratabilité (Jorand *et al.* 1995), mais la perte de la structure et de l'intégrité du floc, ainsi que des matériaux intra et extracellulaires la diminue (Feng *et al.* 2009) (Huan *et al.* 2009). L'altération de la structure de la boue n'est donc pas nécessairement directement attribuable à la libération de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , connus pour jouer le rôle de pont entre les floes (Chu *et al.* 2001). La solubilisation des composés organiques, mesurée par une élévation de la DCO_s , augmente avec la température (Chu *et al.* 2001), (Wang *et al.* 2006).

À notre connaissance, peu d'études existent sur le conditionnement chimique et la déshydratation de boues sonifiées. Des études de conditionnement chimique assisté par ultrasons sont citées, en tenant compte des différences dans les conditions opératoires entre les deux types de couplage. La comparabilité des résultats est limitée à la précision donnée par les auteurs dans leurs études sur les conditions opératoires. Une étude du conditionnement chimique assisté par ultrasons prend en compte l'effet des ultrasons sur la boue et celui du polymère utilisé simultanément.

1.3.8.2 Paramètres généraux et état de l'art

La DCO_s ou DBO_s sont des paramètres de mesure de l'efficacité de la désintégration, en vue notamment d'expliquer l'augmentation de la biodégradabilité. L'expression biochimique du

degré de désintégration DD_{DCO} (Équation I-45) comporte les mesures de DCO en phase soluble à 0,45 μm (Bougrier *et al.* 2005) ou en surnageant (Tiehm *et al.* 2001) après traitement. DCO_{US} est mesurée après désintégration ultrasonore, DCO_{NaOH} est mesurée après la désintégration chimique en milieu basique (NaOH 0,5 mol.L⁻¹, 22 h, 20°C) (Nickel & Neis 2007), (NaOH 1 mol.L⁻¹, 24 h, 20°C) (Bougrier *et al.* 2005) (Tiehm *et al.* 2001) ou (NaOH 0,5 mol.L⁻¹, 24 h, 20°C) (Huan *et al.* 2009) et DCO_{t_0} est mesurée en boues non traitées. Le DD_{DCO} correspond d'un point de vue fondamental au pourcentage de cellules détruites et permet une comparaison de différentes techniques de désintégration (Eder & Günthert 2002), en considérant DCO_{NaOH} comme la quantité maximale solubilisable.

$$\text{Équation I-45 } DD_{DCO} = 100 \cdot \frac{(DCO_{US} - DCO_{t_0})}{(DCO_{NaOH} - DCO_{t_0})}$$

Le DD_{DCO} pourrait être substitué par la variation des solides volatils (SV) puisque les deux paramètres tiennent compte de la teneur organique des boues et une réduction des SVs provoque une élévation de la DCO en phase soluble (Zhang *et al.* 2007).

L'énergie spécifique acoustique E_S (kJ.kg⁻¹ bs), relie la puissance acoustique P_{US} (W) au temps de sonification t_{US} (s), volume sonifié V_S (L) et aux solides totaux ST (kg.L⁻¹) est donnée par l'Équation I-46:

$$\text{Équation I-46 } E_S = \frac{P_{US} t_{US}}{V_S ST}$$

I.3.8.2.1 Type de boue

La sonification d'une boue primaire, secondaire (biologique) et de ratios primaire/secondaire (25/75; 50/50, 75/25) ($f=20$ kHz, $P_{US}=520$ W.L⁻¹, $ST=0,8-3,9\%$) est étudiée (Show *et al.* 2007). La réduction de taille de particules et l'augmentation de la DCO_s solubilisation sont respectivement de 66 à 80% et de 1 à 5 fois de la boue primaire seule à la boue secondaire seule. Les boues secondaires sont riches en solides biologiques alors que les boues primaires contiennent des matières non-dégradables (sable, plastique, textile). La pression correspondant au seuil de cavitation dépend de la nature du milieu, et varie donc dans un milieu hétérogène que sont les boues d'épuration (Show *et al.* 2007).

I.3.8.2.2 Teneur en matière sèche

La teneur en matière sèche présente un optimum pour la désintégration. À basses fréquences, la gamme optimale pour la désintégration mesurées par le rapport DCO_s/E_s semble être comprise entre 2,3% et 3,2% ($f=20$ kHz, $E_s=0-36000$ kJ.kg⁻¹ bs) en boue primaire et secondaire (Show *et al.* 2007). De même, l'atténuation de la propagation de l'onde est similaire à des teneurs en matière sèche de 2,7 à 3,7% mais très forte à 5,7%, puisque l'intensité acoustique est au maximum divisée par 7 entre ces deux gammes ($f=20$ kHz, $P_{Ac}=45$ W) (Yin *et al.* 2006). Une autre étude avec un transducteur à plaque vibrante (16×19 cm = 304 cm²) par 12 transducteurs à disques ($f=40$ kHz, $V_s=10$ L) retient pour des raisons économiques une teneur en matière sèche de 3,5% sur la gamme 1-4%. L'énergie spécifique acoustique est alors de 3571 kJ.kg⁻¹ bs ($DD_{DCO}=8\%$) et 6429 kJ.kg⁻¹ bs ($DD_{DCO}=15\%$) en fonction du DD_{DCO} souhaité (Eder & Günthert 2002).

À l'inverse, un optimum vers 1,5% sur la gamme d'étude de 0,8-1,5% est déterminé en boue issue d'industrie agro-alimentaire dans une gamme plus faible d'énergie spécifique acoustique ($f=20$ kHz, $E_s=5\ 000-20\ 000$ kJ.kg⁻¹ bs) (Dewil *et al.* 2006). D'une part, le nombre de germes de cavitation et de cellules désintégrables (Gronroos *et al.* 2005) augmente avec les solides totaux. D'autre part, la propagation des ultrasons dans les boues est limitée par l'atténuation qui est proportionnelle à la viscosité du milieu (Équation I-18). L'intensité ultrasonore peut être diminuée dans les zones éloignées de la source ultrasonore. Par ailleurs, une proportion insuffisante de liquide peut gêner la formation par vaporisation ou la migration des bulles de cavitation. Il peut en résulter des températures et pressions élevées à proximité de la source ultrasonore, conduisant à une érosion du matériel et à un mauvais fonctionnement du procédé à grande échelle. D'autres facteurs peuvent limiter la teneur maximale en matière sèche: par exemple, la hauteur de boues, le type de transducteur, la température de la boue et la teneur en polymère si des polymères sont utilisés en étape de floculation (Gronroos *et al.* 2005).

I.3.8.2.3 Fréquence

De basses fréquences favorisent la désintégration, la déshydratation et la désinfection des boues.

En effet, le degré de désintégration diminue de 80% à 5% à mesure que la fréquence augmente de 41 à 3 217 kHz. De même, la taille moyenne des particules après sonification est la plus faible sur la gamme 41-360 kHz, avec des valeurs entre 20 et 50 μ m ($P_{US}=35$ W, $t_{US}=4$ h, $ST=2,6\%$) (Tiehm *et al.* 2001). À basses fréquences, les forces de cisaillement d'intensité

élevée sont particulièrement présentes (Gronroos *et al.* 2005) en raison de bulles de cavitation de grande taille (Tiehm *et al.* 2001).

L'étude de l'effet de la fréquence ($f=30, 62, 83$ kHz) sur la déshydratabilité est réalisée sur des boues industrielles issues de tannerie ($P_{USV}=12$ W.L⁻¹, $t_{USV}=120$ sec, $ST=27\%$). L'augmentation maximale de la siccité (8%) est obtenue à une fréquence de 30 kHz après déshydratation par centrifugation (3000 tr.min⁻¹, 5 min) de boues décantées mais les différences en termes de réduction de DCO_s et MES en surnageant et augmentation de la siccité de la boue ne sont pas significatives avec les autres fréquences (Zhang *et al.* 2006). En conditionnement chimique assisté par ultrasons, une basse fréquence (20 kHz) (Yin *et al.* 2006) est choisie, bien que de très hautes fréquences (2-3,3 MHz et plus) soient également utilisées pour assister la coagulation et la filtration par sonification seule, en l'absence même de produits chimiques (Spengler & Jekel 1999). De basses fréquences sont également favorables à une destruction rapide des microorganismes. L'effet de la fréquence couplé à celui de la puissance acoustique volumique met en évidence une compétition entre la désagrégation et la désactivation de clusters sphériques de *Bacillus subtilis* en suspensions préparées. Dans le domaine des hautes fréquences et des basses puissances acoustiques volumiques, à 512 kHz ($P_{USV}=71$ W.L⁻¹, $V_S=0,2$ L) et 850 kHz ($P_{USV}=64$ W.L⁻¹, $V_S=0,2$ L) (bain), une augmentation d'environ 80% des UFC est observée pendant les cinq premières minutes et n'est suivie que d'une chute d'environ 30% sur les dix minutes suivantes de sonification. La désagrégation est donc prépondérante sur la désactivation dans ces conditions. Dans le domaine des basses fréquences, à 20 kHz (sonde, $P_{USV}=240$ W.L⁻¹, $V_S=0,15$ L), et 38 kHz (bain, $P_{USV}=180$ W.L⁻¹, $V_S=0,15$ L), la stabilité des UFC est expliquée par une compensation d'un phénomène sur l'autre et la désactivation devient prépondérante lorsque le temps de sonification (>5 min) augmente ou que le volume diminue ($V_S=0,1$ L) (Joyce *et al.* 2003).

I.3.8.2.4 Puissance acoustique volumique

L'énergie ultrasonore est d'abord utilisée pour réduire la taille des floccs. La désintégration des boues secondaires est observée dès 260-1259 kJ.kg⁻¹ bs ($f=45$ kHz, SR 31) (Dion 2009) à basse fréquence ($f=20$ kHz, $V_{\text{boues}}=0,05$ L, $ST=0,8-3,9\%$). L'énergie spécifique acoustique minimale requise en boue activée ($ST=1,9\%$, $SV=81\%ST$) pour réduire de 40% le d_{50} (32 μm initialement) est 1000 kJ.kg⁻¹ bs à une fréquence de 20 kHz ($V_{\text{boues}}=0,5$ L). Dans cette étude, cette valeur est intermédiaire entre une réduction de la taille des floccs et une dégradation des floccs et des cellules (Bougrier *et al.* 2005).

La réduction de la taille des floccs est d'autant plus d'efficace que la puissance acoustique volumique augmente (Tableau I-4). En effet, la réduction est de 61% à 110 W.L⁻¹ (Show et al. 2007) à 97% à 440 W.L⁻¹ (Chu et al. 2001) lorsque l'énergie spécifique acoustique est multipliée par 1,8 (36000-64000 kJ.kg⁻¹ bs). Une réduction de 1,8 à 3 fois plus faible de la taille moyenne (33%) est mesurée à une énergie spécifique acoustique de 14550 kJ.kg⁻¹ bs, soit respectivement 2,5 à 4,4 fois plus faible (Bougrier *et al.* 2005).

Tableau I-4 Réduction de la taille des particules en fonction du temps de sonification, de la puissance acoustique volumique et de l'énergie spécifique acoustique résultante dans différentes études en boues activées

Publication	Conditions expérimentales	E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)	t _{US} (min)	P _{USV} (W.L ⁻¹)	Réduction de taille de particules (%)
(Show <i>et al.</i> 2007)	F=20 kHz	36000		110, 330, 520	61, 73, 81 (taille initiale: 49 µm)
(Bougrier <i>et al.</i> 2005)	f=20 kHz, ST=1,9%	1000 14550			40 (taille initiale: 32 µm) 33 (taille initiale: 30 µm)
(Chu <i>et al.</i> 2001)	f=20 kHz, ST=0,8%	48058 288349 64077	20 120 20	330 330 440	78 (taille initiale: 98 µm) 96 (taille initiale: 98 µm) 97 (taille initiale: 98 µm)

En conséquence de la réduction de la taille des particules, le volume apparent des boues diminue. En effet, la distribution granulométrique, comprise entre 1,2 et 600 µm (44% entre 68-183 µm) en boues brutes, est dominée par des microflocs de 13 µm en boues sonifiées (basse fréquence non spécifiée, P_{Ac}=37 W, V_S=0,05 L, t_{US}=0-90 s). Les ultrasons provoquent l'érosion de particules de 13 µm, reliées par des EPS, dont le nombre augmente par ailleurs du fait de la désintégration de particules plus grosses (125-151 µm) (Jorand *et al.* 1995). Dans ces conditions, la viscosité de la boue est réduite de 2,9-359,7 à 2,5-199,2 mPa.s pour une boue brute et sonifiée sur la gamme de solides totaux de 1,0-4,0% (f=20 kHz, P_{USV}=3,3-9,2 W.L⁻¹, t_{US}=20-60 min). Les boues sonifiées présentent une relation exponentielle avec la teneur en matière sèche et ont un comportement pseudoplastique et thixotropique. Une réduction de la viscosité est favorable à une amélioration du mélange et du pompage des boues en stations d'épuration (Pham *et al.* 2009). Sur la gamme (0-20 W.L⁻¹), une puissance acoustique volumique optimale de 12 W.L⁻¹ (E_s=21 kJ.kg⁻¹ bs) est déterminée pour un gain maximal de siccité de 8% (f=30 kHz, t_{US}=120 s, ST=7%) après centrifugation (Zhang *et al.* 2006). Cette E_s est peu comparable aux autres études, peut-être en raison de la siccité initiale et du mode de déshydratation différents.

L'énergie spécifique acoustique doit être suffisamment forte pour avoir un effet bénéfique sur une réduction de la viscosité du milieu, facilitant le mélange en phase de conditionnement (Müller *et al.* 2004). En revanche, la réduction de la taille des particules à intensité élevée augmente la surface spécifique (Bougrier *et al.* 2005). Le volume des boues augmente alors avec l'énergie spécifique acoustique. À une énergie spécifique acoustique de $14550 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, les particules de $1 \mu\text{m}$ occupent 1,5% du volume total alors qu'elles n'occupent que 0,1% en boues non traitées en raison de la floculation. Le volume occupé par les particules de taille supérieure à $100 \mu\text{m}$ augmente également (Bougrier *et al.* 2005). En outre, une étude réalisée en boue activée ($ST=0,8\%$) ($f=20 \text{ kHz}$) indique qu'une augmentation de la puissance acoustique volumique à des valeurs élevées ($P_{USV}=110-440 \text{ W.L}^{-1}$) et/ou du temps de sonification (20-120 min) réduit la déshydratabilité de la boue. Pour une puissance acoustique volumique de 110 W.L^{-1} , les variations de temps de succion capillaire (de 197s en boue initiale à 218 sec après 60 min) et de taille de floc sont très faibles. En revanche, au-delà de 220 W.L^{-1} , en augmentant le temps ou la puissance acoustique volumique, la taille des particules diminue de 78 à 97% (Chu *et al.* 2001). Le temps de succion capillaire et la teneur en eau liée augmentent significativement (490 s , $11,7 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ bs}$) par rapport à la boue non sonifiée (197 s , $3,8 \text{ kg.kg}^{-1} \text{ bs}$) (Chu *et al.* 2001). Cette étude est en accord avec l'observation que l'efficacité de la désintégration, mesurée par la DCO_s rapportée à l'énergie spécifique acoustique, diminue davantage à puissance acoustique volumique faible et temps de sonification élevé qu'à puissance acoustique volumique élevée et temps de sonification court (27 kHz) (Gronroos *et al.* 2005). Des puissances acoustiques volumiques et temps de sonification faibles (tels $P_{USV}=250 \text{ W.L}^{-1}$, $t_{US}=30 \text{ sec}$, $ST=1,3\%$, $E_S=577 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$), sont donc nécessaires pour améliorer la déshydratabilité, avec des degrés de désintégration entre 2 et 5%. Dans ces conditions, il est possible de réduire la dose de coagulant chimique FeCl_3 par exemple de 5 fois tout en améliorant la siccité de 8%. Au-delà d'un degré de désintégration de 7%, la déshydratabilité est altérée (Huan *et al.* 2009). Une énergie spécifique acoustique comprise entre 800 et $2\ 200 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ réduit le TSC de 94,2 sec à une valeur entre 83,1 et 89,6 sec. L'optimum à $800 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ est confirmé par la teneur en eau ($4,2 \text{ g.g}^{-1} \text{ bs}$), réduite de 34% par rapport à la boue initiale, que la mesure soit réalisée par la méthode de centrifugation/décantation (CSM) ou de filtration sous vide (VFM). Une énergie spécifique acoustique inférieure à $4400 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ réduit le SRF de 2,35 à $1,20 \cdot 10^{10} \text{ m.kg}^{-1} \text{ bs}$ ($f=20 \text{ kHz}$, sonde, $ST=1,8\%$). Au-delà de $4400 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, le temps total de séchage de la boue est plus élevé que celui de la boue non traitée par ultrasons, tout en restant inférieur à 3 h (Feng *et al.* 2009).

Des valeurs élevées (supérieures à $9000-27000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) sont donc favorables à la désintégration des boues (Zhang *et al.* 2007). De même, la solubilisation de la matière organique augmente avec l'énergie spécifique acoustique (Bougrier *et al.* 2005), lorsque les floccules voire les cellules sont dégradés. En effet, pour une même énergie de $144000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, la DCO_s augmente de 1,2 fois (180 W.L^{-1}), de 1,4 fois (330 W.L^{-1}) et de 1,9 fois (520 W.L^{-1}) (Show *et al.* 2007). De plus, la solubilisation de DCO la plus grande (46%) est obtenue en boues activées à une énergie spécifique acoustique de $10370 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, sur la gamme $1\ 200-10370 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ ($f=20 \text{ kHz}$, $P_{\text{USV}}=3.3-9,2 \text{ W.L}^{-1}$, $t_{\text{US}}=20-60 \text{ min}$, $\text{ST}=23\%$) (Pham *et al.* 2009).

Des puissances acoustiques volumiques élevées ($180-240 \text{ W.L}^{-1}$) permettent une désinfection rapide (I.3.8.2.3) (Joyce *et al.* 2003). Des énergies spécifiques supérieures à $48058 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ ($P_{\text{USV}}=110 \text{ W.L}^{-1}$, $t_{\text{US}}=60 \text{ min}$) voire à $144074 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ ($P_{\text{USV}}=330 \text{ W.L}^{-1}$, $t_{\text{US}}=60 \text{ min}$) correspondent à une diminution significative de la densité microbienne pour que la boue soit de classe B (définie en I.1.1.4.3) (Chu *et al.* 2001). À des puissances acoustiques volumiques plus élevées ($P_{\text{USV}}=500 \text{ W.L}^{-1}$) la désintégration du floc de $\text{DD}_{\text{DCO}}=30,1\%$ et la réduction de la viabilité des populations microbiennes des boues de 95,5% sont mesurées. Les temps de sonification restent suffisamment longs ($t_{\text{US}}=30 \text{ min}$) ($f=25 \text{ kHz}$, $V_s=0,1 \text{ L}$, $\text{ST}=1\%$, $E_s=9000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$). L'énergie spécifique acoustique est alors supérieure à $6000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (jusqu'à au moins $18000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ dans cette étude) et l'inactivation atteint un plateau à partir de $9000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ ($t_{\text{US}}=30 \text{ min}$). De hautes énergies spécifiques sont donc favorables à l'inactivation des boues (Zhang *et al.* 2007). Dans ce cas précis, une partie des microorganismes est inactivée sans lyse cellulaire.

Les puissances acoustiques volumiques et énergies spécifiques utilisées pour la désintégration et la désinfection des boues sont donc généralement très élevées ($P_{\text{USV}}=90-540 \text{ W.L}^{-1}$; $E_s=9000-64000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$). Les énergies spécifiques améliorant le conditionnement sont plus faibles ($E_s=25-1000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, $P_{\text{USV}}>12 \text{ W.L}^{-1}$). La solubilisation de la matière organique augmente avec la désintégration.

Ces puissances acoustiques volumiques sont très élevées par rapport à celle maximale utilisée au laboratoire (20 W.L^{-1}). Ainsi, $72000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ correspond à $t_{\text{US}}=240 \text{ min}$ avec $\text{ST}=0,4\%$ et $3600 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à $t_{\text{US}}=60 \text{ min}$, $\text{ST}=2\%$. De plus, des puissances élevées augmentent le coût de consommation électrique.

1.3.8.2.5 Temps de sonification

La possibilité d'utiliser des temps de sonification courts (à l'échelle de dizaines de secondes voire de minutes) est limitée par l'objectif de désinfection. La désintégration des boues a lieu rapidement. L'étude de l'effet du temps de sonification sur la désintégration des boues secondaires est réalisée (20 kHz, $V_{\text{boues}}=0,05$ L, $P_{\text{USV}}=520$ W.L⁻¹, ST=0,9-3,9%). Une durée inférieure à 1 min de sonification (20 kHz, $P_{\text{USV}}=520$ W.L⁻¹) ($E_S=80-3500$ kJ.kg⁻¹ bs) est nécessaire pour réduire par 3,7 la taille des particules et multiplier par 3,4 la DCO_s. Durant la première minute de sonification, les macroflocs (4,4-50 µm; 50-125 µm; >125 µm) subissent la majeure partie de leur désintégration. Il en résulte une augmentation de la quantité des microflocs (<4,4 µm), moins sujets à la désintégration en raison de leur force de liaison plus élevée et de surfaces moindres exposées aux ultrasons (Show *et al.* 2007).

La DCO_s augmente avec le temps de désintégration à une puissance acoustique volumique de 960 W.L⁻¹ (20 kHz, ST=3%). Pour une boue brute de DCO_s de 52 mg.L⁻¹, pour 5, 15 et 20 min de sonification, la DCO_s est multipliée par 50 (9 600 kJ.kg⁻¹ bs), 144 (28 800 kJ.kg⁻¹ bs) et 170 (38400 kJ.kg⁻¹ bs) respectivement (Wang *et al.* 2006). Pour des raisons économiques, une autre étude retient un temps de sonification de 5 min (DD_{DCO}=8%, $E_S=429$ kJ.kg⁻¹ bs) par rapport à 10 min (DD_{DCO}=14%, $E_S=857$ kJ.kg⁻¹ bs) ou 15 min (DD_{DCO}=18%, $E_S=1286$ kJ.kg⁻¹ bs) (plaque vibrante, f=40 kHz, $P_{\text{USV}}=50$ W.L⁻¹, ST=3,5%). Les DD_{DCO} sont élevés par rapport à d'autres études. Cependant, une élévation du temps de sonification réduit la déshydratabilité en raison du colmatage du filtre et de l'augmentation de la surface à laquelle l'eau peut être liée (Dewil *et al.* 2006). Un prétraitement ultrasonore de 120 sec, étudié sur la gamme (0-600s), permet un gain maximal de siccité de 8% (f=30 kHz, $P_{\text{USV}}=12$ W.L⁻¹, ST=27%) (Zhang *et al.* 2006). Dans le cas de conditionnement assisté par ultrasons, le temps optimal de sonification dépend du type de polymère et doit être déterminé expérimentalement (Bien & Wolny 1997). Une valeur optimale de 30 sec ($I_{\text{US}}=0,08-0,1$ W.cm⁻²) à 2,5 min ($I_{\text{US}}=0,04$ W.cm⁻²) est déterminée aux minimas d'eau liée (69-91% de réduction) (f=20 kHz) (Yin *et al.* 2006).

La désinfection des microorganismes peut avoir lieu en un temps de sonification court, mais la durée peut varier selon la nature des microorganismes. La résistance aux ultrasons de deux souches bactériennes, Gram négative Hi, à la surface hydrophile, et Gram positive Ho, à la surface hydrophobe, est étudiée lors de la sonification de boues activées (basse fréquence non spécifiée, $P_{\text{Ae}}=37$ W, $V_{\text{boues}}=0,05$ L). La population cellulaire Hi décroît dès les 15 premières secondes et 50% est lysée au terme de 120 sec alors que la population cellulaire Ho croît pendant les premières secondes, probablement en raison d'une dispersion des agrégats. Dans

ces conditions, la sonification doit être menée sur un temps supérieur à 60 sec pour que les deux populations cellulaires subissent une lyse (12% et 62% des cellules Gram négative et positive respectivement restent après 320 sec de sonification) (Jorand *et al.* 1995). Un temps de sonification plus élevé (60 min au minimum) est nécessaire à la réduction de 34% de la densité de bactéries hétérotrophes lors de la sonification de boues activées ($f=20$ kHz, $P_{USV}=110$ W.L⁻¹, $ST=0,8\%$, $E_S=48058$ kJ.kg⁻¹ bs). Les bactéries hétérotrophes sont plus résistantes aux ultrasons que les coliformes totaux puisque le niveau de densité de bactéries viables est réduit respectivement de 34% et 64% ($P_{USV}=110$ W.L⁻¹, $E_S=96117$ kJ.kg⁻¹) et de 66% et 97% ($P_{USV}=330$ W.L⁻¹, $E_S=288350$ kJ.kg⁻¹) au terme de 120 min de sonification ($f=20$ kHz, $ST=0,9\%$). Ces conditions permettent l'obtention d'une boue de classe B (définie en I.1.1.4.3) (Chu *et al.* 2001). Des bactéries viables sont vivantes et peuvent synthétiser de nouvelles protéines. Cependant, leur activité métabolique et leur taille est réduite et elles sont incapables de croître *in vitro* (Euzéby 1999).

I.3.8.2.6 Conclusion

Une synthèse des gammes de conditions de sonification utilisées est donnée au Tableau I-5 pour les objectifs de déshydratabilité, désinfection et limitation de la solubilisation de la matière organique (I.3.8.3).

Tableau I-5 Synthèse des gammes de conditions de sonification utilisées selon l'objectif recherché – le nombre de publications est indiqué entre parenthèses

Désintégration	Objectif	Fréquence (kHz) (5)	Puissance acoustique volumique (W.L ⁻¹) (12)	Temps de sonification (min) (8)	Énergie spécifique acoustique (kJ.kg ⁻¹ bs)
Réduction de la taille du floc	Déshydratabilité	20-40 Peu d'études à hautes fréquences	>12 (basses)	1-3 (courts)	25 – 1 000 (basses)
Solubilisation de la matière organique (DD _{DCO} < 20-30%)	Désinfection (fonction du microorganisme)	20-40 (basses)	90 – 540 (hautes)	1-60 et plus (variable)	3500- 64000 288350 (hautes)

I.3.8.2.7 Effet d'échelle de traitement ultrasonore

Un réacteur à l'échelle laboratoire, de volume de 1,3 L, est constitué de 12 transducteurs plats en piezocéramique fixés sur chaque côté des 4 parois du réacteur parallélépipédique. À une fréquence de 31 kHz, les intensités acoustiques varient entre 5 et 18 W.cm⁻² (Nickel & Neis 2007). Un autre réacteur de 10 L est équipé d'une plaque vibrante (16x19 cm=304 cm²) par 12 transducteurs à disques à une fréquence de 40 kHz. La puissance est ajustée entre 350 et 1000 W par pas de 50 W et l'intensité suffisante pour la cavitation est entre 1,2 et 3,3 W.cm⁻² (Eder & Günthert 2002). À l'échelle pilote, un réacteur de volume de 29 L, équipé de 5 sondes à ultrasons de 20 kHz avec une puissance d'entrée d'un module d'environ 7-10 kW et des intensités acoustiques entre 25-50 W.cm⁻². Les conditions augmentant le DD_{DCO} sont une circulation des boues à contre courant par rapport à la propagation du champ acoustique et un temps de rétention hydraulique (TRH) minimum de 30 sec en système de type « plug-flow ». Le TRH minimum est déterminé par le débit maximal de boues, qui doit toutefois permettre une distribution constante et homogène des bulles de cavitation. Le DD_{DCO} est 1,6 fois plus élevé en réacteur continu à l'échelle de STEP qu'en réacteur discontinu (45% vs 18%) à une énergie spécifique acoustique de 9560±7435 kJ.kg⁻¹ bs (Nickel & Neis 2007).

À l'échelle de stations d'épuration, la mise en place de transducteurs à disques montés sous une plaque de Ti ne serait pas envisageable en raison de la difficulté à vérifier le bon fonctionnement d'un grand nombre de transducteurs. Des sondes sont donc préférables (Eder & Günthert 2002).

Le développement de réacteurs à ultrasons à l'échelle de stations d'épuration demande: (i) la capacité de traiter des débits volumiques élevés de boues; (ii) une prise en compte de la variation des propriétés des boues (teneur en matière sèche, viscosité); (iii) l'enlèvement préliminaire des impuretés grossières afin d'éviter un blocage mécanique et hydraulique du réacteur. Le traitement primaire des eaux usées est supposé assurer suffisamment cette fonction; (iv) un contrôle automatisé du fonctionnement du réacteur (Nickel & Neis 2007).

I.3.8.3 Conservation des propriétés fertilisantes

La biodégradabilité des boues en étape de digestion anaérobie (et la production de biogaz) est améliorée par un prétraitement ultrasonore selon de nombreuses études. Une solubilisation de la matière organique. Ceci est mesuré par les solides volatils (Bougrier *et al.* 2005), la DBO (Chu *et al.* 2001), le rapport DBO_s/DCO_T, la DCO et les éléments fertilisants tels que l'azote (N-NH₄, N_{NTK}) (Bougrier *et al.* 2005).

Le rapport DCO_g/DCO_T atteint au maximum 20% dans des conditions moyennes de sonification ($f=20$ kHz, $P_{USV}=110$ W.L⁻¹, $E_S=96117$ kJ.kg⁻¹ bs) (Chu *et al.* 2001) à 30% ($f=40$ kHz, $V_{boues}=10$ L, $ST=3,5\%$, $P_{USV}=75$ W.L⁻¹, $E_S=2600$ kJ.kg⁻¹ bs) (Eder & Günthert 2002), 32% en conditions plus fortes ($f=20$ kHz, $V_{boues}=0,05$ L, $ST=0,8-3,9\%$, $P_{USV}=520$ W.L⁻¹, $E_S=360000$ kJ.kg⁻¹ bs). Le rapport tend donc à être plus élevé que la solubilisation par METIX-AC, qui est au maximum de 14% (Beauchesne *et al.* 2007). Cependant, le degré de désintégration est très variable selon les conditions opératoires en sonification.

La solubilisation de la matière minérale est faible (3%) mais celle de la matière organique atteint 29% à une énergie spécifique acoustique de 15000 kJ.kg⁻¹ bs en boue activée ($ST=1,9\%$, $SV=81\%ST$) à une fréquence de 20 kHz ($V_{boues}=0,5$ L). Dans ces conditions, les ultrasons ne provoquent pas de minéralisation de la matière organique, ni de l'azote. La solubilisation de l'azote organique (N_{NTK}) varie de 3 à 40% lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente de 0 à 15000 kJ.kg⁻¹ bs, avec un maximum à 10000 kJ.kg⁻¹ bs (Bougrier *et al.* 2005). Une autre étude indique une augmentation de la concentration en ammonium de 25% alors que la concentration en ions phosphate ne varie pas significativement à $E_S=2600$ kJ.kg⁻¹ bs (Eder & Günthert 2002). Le phosphore total et l'azote ammoniacal sont respectivement augmentés jusqu'à 30% et 24% sur un temps de sonification s'étendant de 150 min ($P_{US}=35$ W, $ST=2,6\%$) (Tiehm *et al.* 2001). Les ions calcium et magnésium, oligo-éléments (Charbonneau *et al.* 2001), sont libérés en phase aqueuse pendant les 5 premières minutes, avant d'atteindre un équilibre d'adsorption avec les biopolymères chargés négativement ($f=20$ kHz, $P_{USV}=960$ W.L⁻¹, $t_{US}=0-30$ min). La concentration en Mg^{2+} est stable à 100 mg.L⁻¹ ($E_S=19200-57600$ kJ.kg⁻¹ bs). La concentration en ion Ca^{2+} , d'un maximum 5 mg.L⁻¹, diminue par la suite en raison d'une adsorption aux particules de boues dont la taille est réduite après désintégration et dont la surface négative permet l'adsorption de Ca^{2+} (Wang *et al.* 2006). Le fait que la concentration en Mg^{2+} soit environ 50 fois plus élevée que celle de Ca^{2+} et que la taille des ions Ca^{2+} (99 pm) soit plus élevée que celui de Mg^{2+} (66 pm) est supposé expliquer les différences d'interaction entre les deux ions et la boue. De plus, des polysaccharides, des protéines et l'ADN sont libérés lors de la lyse cellulaire (Jorand *et al.* 1995) et contiennent des éléments nutritifs sous forme de molécules.

I.3.8.4 Comparaison à d'autres procédés

I.3.8.4.1 Désintégration

Les ultrasons sont une technique de désintégration mécanique, potentiellement destinée à convertir la matière organique particulaire lentement biodégradable en composés de bas poids moléculaire et facilement biodégradables, ainsi qu'à réduire le volume des boues.

D'autres techniques de désintégration (Weemaes & Verstraete 1998a) sont utilisées (Müller 2003). La siccité diminue de 20,5% à 14,5% après désintégration avec un homogénéiseur à haute pression ou un broyeur à boulets. La perte de siccité est attribuée au matériel de filtration ou au choix de l'agent de conditionnement. La siccité maximale des boues désintégrées non conditionnées est de 22% et celles de boues désintégrées conditionnées avec polymère cationique et FeClSO_4 (ratio de 0,4) est 26%, ce qui est légèrement plus élevé que la valeur initiale. De plus, la désintégration par un homogénéiseur à haute pression ou un broyeur à boulets est élevée (85-90%), avec des coûts respectifs de 42-146 et 414-2500 $\text{€}\cdot\text{t}^{-1}$ bs (Weemaes & Verstraete 1998b). Seuls les fragments de paroi cellulaire peuvent être séparés, tous les autres constituants sont complètement désintégrés (Müller 2003). Ces études confirment que, bien que les ultrasons en aient le potentiel (Weemaes & Verstraete 1998b), la désintégration mécanique ne doit pas être totale pour améliorer la déshydratatabilité, tel que le permettent d'autres techniques comme l'hydrolyse chimique, thermique et thermochimique (Tableau I-3). De plus, le coût du traitement ultrasonore est d'autant plus élevé (8330 $\text{€}\cdot\text{t}^{-1}$ bs à $\text{DD}_{\text{DCO}}=100\%$) et d'autre part, la matière organique et les éléments fertilisants sont d'autant solubilisés que le degré de désintégration est élevé. Les traitements thermochimiques (Tableau I-3) sont caractérisés par une désintégration moindre (15-60%) mais des problèmes de corrosion, odeur et neutralisation ultérieure sont rencontrés (Weemaes & Verstraete 1998b).

I.3.8.4.2 Stabilisation

La sonification est comparée au chaulage, à la stabilisation à la surface du sol et aux micro-ondes dans l'aptitude à la désinfection. Une réduction des cystes de *Giardia* et les oocystes de *Cryptosporidium* (*parvum* et *hominis*) en dessous des limites de détection en boues d'épuration à origine domestique et industrielle, stabilisées biologiquement et déshydratées, est obtenue par les ultrasons (basses fréquences, $t_{\text{US}}=10-20$ min). Une inactivation en dessous de la limite de détection est également obtenue par une stabilisation à la chaux (0,25-0,75 kg CaO par kg de boue d'épuration, 3 semaines, 21°C). En revanche, la réduction des niveaux d'oocystes de *Cryptosporidium* (*parvum* et *hominis*) (7,3,0) et de cystes de *Giardia* (10,4,0)

est respectivement fonction du ratio sol/boue (1:2, 1:3, 1:10) en stabilisation à la surface du sol (3 semaines, 21°C). Aucun changement significatif n'est observé sous l'effet des micro-ondes ($f=915$ MHz, $P_{Ae}=250, 600, 1000$ W- $t=2,5-7,5$ min) (Graczyk *et al.* 2008).

I.3.8.4.3 Conclusion transversale sur le procédé

La comparaison des ultrasons aux autres techniques existantes indique que les ultrasons présentent des performances supérieures en termes de stabilisation. Ils permettent une désintégration en vue d'une amélioration du conditionnement et de la déshydratation, mais dans des conditions spécifiques de temps et de puissance acoustique volumique. Au-delà de ces conditions, la perte de déshydratabilité due à une augmentation de la surface de contact eau-particules semble plus grande que le gain de déshydratabilité par lyse cellulaire. En raison de leur coût, leur association avec un autre procédé est donc préférable.

En termes d'application des ultrasons à l'échelle de stations d'épuration, les ultrasons présentent l'avantage d'être facilement intégrables dans la filière de traitement des eaux usées et demandent des coûts de maintenance réduits (Eder & Günthert 2002). La désintégration permet une réduction de la masse et du volume des boues, d'où la possibilité de réduire jusqu'à 60% le volume des digesteurs et/ou d'augmenter les volumes d'entrées en biosolides (Nickel 2002). Par rapport aux autres techniques mécaniques et physiques, les ultrasons offrent l'avantage d'une grande compacité, d'une simplicité d'installation et de fonctionnement et d'une robustesse quant à la variation de la teneur en solides totaux. En revanche, l'extrémité de la sonde à basses fréquences doit être changée tous les ans (Nickel & Neis 2007) en raison du phénomène d'érosion.

I.4 Couplage des ultrasons aux procédés chimiques

Seuls les objectifs de décontamination métallique et de conditionnement et déshydratation sont traités dans cette partie car ils sont supposés représenter les deux axes les plus cruciaux quant à l'intérêt d'un couplage des ultrasons aux procédés chimiques.

I.4.1 Décontamination métallique

La lixiviation chimique assistée par ultrasons, également appelée sonolixiviation ou lixiviation ultrasonore, est seule étudiée dans cette partie et prend en compte les effets

physiques et chimiques des ultrasons. L'application des ultrasons avant la lixiviation chimique ne permet de bénéficier que des effets physiques (Narayana *et al.* 1997).

I.4.1.1 Mécanisme général couplage ultrasons-lixiviation chimique

Les métaux à extraire peuvent être dans le volume ou en surface (Luque de Castro & Capote 2007) des particules solides, de sol, minéral (Narayana *et al.* 1997), sédiment ou boues, constituant la matrice à décontaminer (Figure I-6).

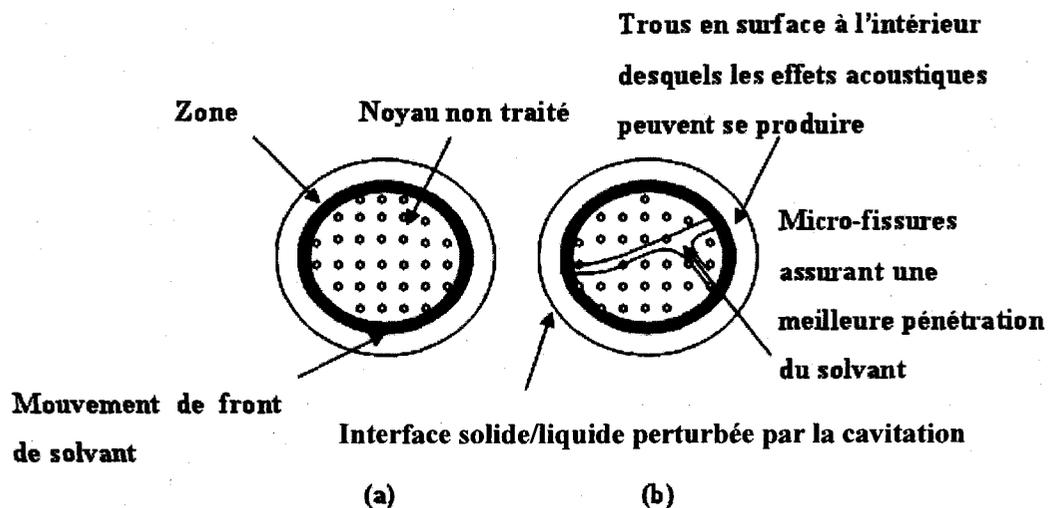


Figure I-6 Lixiviation de contaminants dans des particules de sol ou de minéral: (a) lixiviation normale; (b) lixiviation en présence d'ultrasons (Narayana *et al.* 1997)

En l'absence d'ultrasons (Figure I-6a), le processus de lixiviation chimique seule se produit en trois étapes. La durée de l'étape de lixiviation est contrôlée par les processus de solubilité et de transport:

1. Transfert de masse du lixiviant vers la surface et vers l'intérieur de la matrice;
2. En raison d'une plus grande affinité et/ou concentration des molécules de lixiviant, les analytes retenus sont libérés par déplacement des sites actifs. Un équilibre stationnaire pour la diffusion (I.4.1.2) a lieu au travers de la zone externe réduite et prend en compte la vitesse de réaction à l'intérieur de la zone réactionnelle elle-même;

3. Les analytes subissent un transfert de masse par diffusion de l'intérieur à la surface de la particule puis, à l'extérieur de la matrice, par convection, étant donné que la lixiviation chimique est réalisée en mode dynamique ou agité.

En présence d'ultrasons (Figure I-6b), les processus sont:

1. Augmentation du transfert de masse (I.3.5). La couche de diffusion (I.4.1.2) est perturbée par les courants acoustiques. Les hautes températures générées augmentent la solubilité des analytes dans le lixiviant et leur diffusivité de la matrice vers la zone externe. Les hautes pressions générées favorisent la pénétration du lixiviant dans la matrice et le transport entre la matrice et la phase liquide à l'interface (Luque-Garcia & Luque de Castro 2003). La force de radiation produite par les ultrasons peut maintenir les particules en suspension (Swamy & Narayana 2001).
2. Fragmentation des particules (I.3.5). La génération d'ondes de choc est à l'origine de microjets (Avvaru *et al.* 2006) et de microcraquages. Par l'effet de capillarité (Swamy & Narayana 2001a) dans (Mason & Lorimer 2002c) et de diffusion rectifiée (Swamy *et al.* 1995), la vitesse de diffusion de pores jusqu'à la zone réactionnelle est accélérée;
3. La présence de radicaux, du fait de leur potentiel d'oxydation élevé, augmente l'efficacité de la lixiviation et affecte la stabilité des analytes cibles dans la matrice (Mason & Lorimer 2002c).

I.4.1.2 Cinétique de lixiviation

La cinétique est contrôlée par la diffusion de film (surface) qui est rapide puis par la diffusion de pore, qui est plus lente.

Le passage du premier au second régime a lieu pour un temps de lixiviation spécifique et moindre en présence d'ultrasons par rapport à l'agitation seule. En effet, l'agitation mécanique seule ne permet que de réduire la résistance au transfert de masse dans le film liquide (diffusion de film) (Ji *et al.* 2006). Dans la mesure où l'agitation est suffisante pour que les particules soient en suspension, la vitesse d'extraction ne dépend pas de l'agitation, ni de la concentration des produits en solution (Narayana *et al.* 1997). La diffusion intraparticulaire devient le seul processus limitant au-delà de 200 rpm dans (Narayana *et al.* 1997).

Un autre paramètre distinguant les deux diffusions est la taille des particules (I.4.1.4.1).

En l'absence de toute agitation, le transfert de masse est contrôlé par la diffusion liquide (ou de film) au travers d'une épaisseur de film δ (m) à la vitesse ($\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) donnée par l'Équation I-47.

Équation I-47
$$vitesse = \frac{K_d A_p C_0}{\delta}$$

Avec:

- A_p : surface totale des particules (m^2);
 C_0 : concentration initiale de réactif (mol.m^{-3});
 δ : épaisseur de la couche de diffusion (m).

En présence des ultrasons, le coefficient de transfert de masse K_d (m.s^{-1}) (Équation I-48) est supposé varier selon la même équation qu'en présence d'agitation mécanique seule (Ratoarinoro *et al.* 1995).

Équation I-48
$$K_d = \frac{D}{d} \left[2 + 0,4 \left\{ E^{1/4} \frac{d}{D^{1/3}} \left(\frac{\rho_L}{\mu_L} \right)^{5/12} \right\} \right] S$$

Avec:

- D : diffusivité du réactif dans le solvant ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$);
 d : taille moyenne des particules (m);
 E : puissance acoustique dissipée par masse de liquide (W.g^{-1});
 ρ_L : masse volumique (kg.m^{-3}) du solvant;
 μ_L : viscosité (Pa.s) du solvant;
 S : facteur de forme.

Les ultrasons permettent de réduire la viscosité du solvant et de réduire l'épaisseur de la couche de diffusion δ . Il en résulte une augmentation du coefficient de transfert de masse K_d (Swamy & Narayana 2001).

L'épaisseur de la couche de diffusion, proportionnelle à la racine carrée du coefficient de diffusion, est inversement proportionnelle à la racine carrée de la fréquence f (kHz).

Équation I-49
$$\delta = \sqrt{\frac{D}{f}}$$

De ce fait, le transport de masse externe est dominé par la diffusion à basse fréquence alors que le micro-mélange devient prépondérant à haute fréquence (500 kHz) (Del Campo *et al.* 1999).

I.4.1.3 Hypothèse sur le mécanisme du couplage ultrasons-METIX-AC: SonoFenton

Le procédé ultrasons-METIX-AC est comparé au procédé SonoFenton au stade hypothétique.

La matière organique est en très large excès dans des matrices telles que les boues d'épuration, contrairement au cas de l'oxydation de solutés. De ce fait, le mécanisme pour la décontamination métallique par SonoFenton porte de manière prépondérante sur la solubilisation des métaux en conditions acides et oxydantes ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, H_2O_2) plutôt que l'oxydation de la matière organique seulement.

Les mécanismes de type Fenton (I.2.1.3) et de sonification contribuent respectivement à une utilisation ou à une production d'espèces oxydantes. La concentration en peroxyde d'hydrogène présente un optimum, en raison de son double rôle de source et de piègeur de radicaux hydroxyles (Équation I-21, Équation I-26). De même, la présence de piègeurs de radicaux (carbonate et bicarbonate, acides humiques) joue un rôle crucial dans l'efficacité de l'attaque par les radicaux libres (Tarr 2003). Le pH, l'intensité de la turbulence existant dans le réacteur et la composition de la matrice à traiter sont autant de paramètres cruciaux (Tarr 2003) qui influent sur l'efficacité du contact entre les réactifs acides et oxydants et les sites de liaisons des métaux à la matrice.

I.4.1.4 Paramètres d'influence sur la lixiviation des métaux

I.4.1.4.1 Taille des particules

La taille des particules est l'un des paramètres les plus importants dans le couplage ultrasons-lixiviation chimique, notamment par son rôle dans la cinétique de lixiviation. Il illustre l'élévation de la surface de contact donc du transfert de masse sous l'effet de la désintégration (Luque de Castro & Capote 2007), sous l'effet des produits chimiques et des ultrasons.

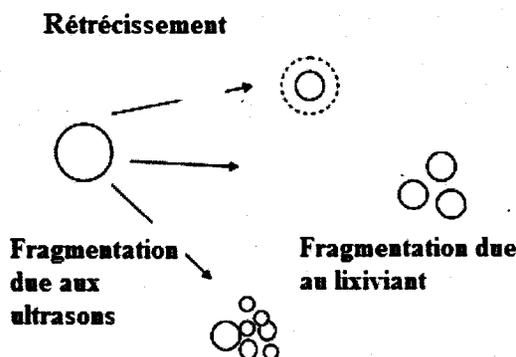


Figure I-7 Mécanisme de changement de la surface d'une particule sous agitation seulement, en présence de lixiviant ou d'ultrasons (Avvaru et al. 2006)

D'une part, la vitesse d'extraction de Cu d'un minerai ($S/L=10 \text{ g.L}^{-1}$) en présence simultanée d'une solution ammoniacale (2 mol.L^{-1}) et d'agitation seule (200 rpm) est plus rapide à mesure que la taille des particules diminue de 300 à 53 μm . En présence d'ultrasons ($f=20 \text{ kHz}$, $I_{US}= 3 \text{ W.cm}^{-2}$), la vitesse d'extraction de Cu est 6 fois plus rapide qu'avec l'agitation pour la gamme nominale de taille de 53 μm (Rao *et al.* 1997). Ces résultats correspondent au cas où la diffusion de film est impliquée dans la lixiviation. La diffusion de film est d'autant plus rapide que la taille des particules diminue (Équation I-48) de 420 μm à 230 μm lors de l'extraction de l'uranium en minerai de MgF_2 ($S/L=500 \text{ g.L}^{-1}$).

D'autre part, sous l'effet d'une augmentation de la concentration en HNO_3 de $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,19 \text{ mol.L}^{-1}$, la taille moyenne des particules est réduite de 3% à 20% de la taille moyenne initiale de 230 μm et de 3% à 15% de la taille moyenne initiale de 420 μm (Avvaru *et al.* 2006). L'effet simultané des ultrasons (bain, $f=20 \text{ kHz}$, $P_{USV}=180 \text{ W.L}^{-1}$, $V_S=0,2 \text{ L}$) et de la solution lixivante (HNO_3 ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$)) assure la réduction de la taille moyenne des particules, de 34% et de 20 à 54% pour des valeurs initiales de 230 μm et 420 μm , respectivement. La réduction de taille est donc plus grande par la lixiviation assistée par ultrasons que par la lixiviation seule. Les valeurs de vitesses de transfert de masse externe et

interne en lixiviation pour de petites particules (230 μm) sont augmentées de 70% et 38% respectivement par l'application des ultrasons alors que pour des particules plus grosses (420 μm), l'amélioration de ces vitesses est de 63% et 71% respectivement. L'effet des ultrasons est dans ces conditions bien plus efficace pour des particules de taille plus élevée car la résistance au transfert de masse interne dans le pore est moindre. Dans ce cas, la diffusion de pore est l'étape limitante (Avvaru *et al.* 2006).

La diffusion de film est prépondérante lorsque la taille d'un solide est plusieurs fois plus grande que la taille de la bulle à la résonance pour induire des distorsions pendant l'implosion de la bulle (Swamy & Narayana 2001b).

I.4.1.4.2 Teneur en solides

Le rendement d'enlèvement de Cu d'un minerai en présence simultanée d'une solution ammoniacale (2 mol.L⁻¹) et d'ultrasons ($f=20$ kHz, $I_{US}= 3\text{W.cm}^{-2}$) ou d'agitation seule (200 rpm) est plus élevé lorsque la concentration en solides est réduite de 10 g.L⁻¹ à 1 g.L⁻¹ et augmente non linéairement avec le temps de lixiviation (Rao *et al.* 1997).

I.4.1.4.3 Paramètres relatifs au lixiviant

La nature du lixiviant dépend des propriétés des métaux, de leur spéciation dans la matrice à décontaminer. De plus, la variation de la concentration du lixiviant et le mélange de plusieurs lixivants (Luque de Castro & Capote 2007) peuvent améliorer la solubilisation des métaux. En effet, l'augmentation de la concentration en HNO₃ augmente significativement le rendement de solubilisation de Cr, Pb, Ni et Cd d'un sédiment de 0 à 5% puis n'a plus d'effet jusqu'à une concentration de 50% dans une étude à basse fréquence (réacteur cup-horn, S/L=1,3 g.L⁻¹, HF 20% (v/v), $t_{US}=5\text{min}$, amplitude ultrasonore 60%). Une augmentation de la concentration de HF améliore la solubilisation de Ni, Pb et Cd à une concentration optimale de 20% (v/v) et pour Cr à 60% (v/v) (HNO₃ 5% (v/v)) (De La Calle *et al.* 2009).

1.4.1.4.4 Fréquence

La lixiviation assistée par ultrasons est généralement utilisée à basses fréquences (Pérez-Cid *et al.* 1998) (Avvaru *et al.* 2006), auxquelles le couplage ultrasons-lixiviation chimique est favorisé. Le rendement maximal de solubilisation du cuivre d'un minerai ($S/L=10 \text{ g.L}^{-1}$) en présence d'ammoniaque (2 mol.L^{-1}) et d'ultrasons ($I_{US}=2 \text{ W.cm}^{-2}$) augmente lorsque la fréquence diminue: 36%, 50,5%, 51,5% et 62,5% pour des fréquences de 720, 43, 40 et 20 kHz respectivement. Dans les mêmes conditions, en présence des deux transducteurs face à face, à des fréquences de 20 kHz et 40 kHz, le rendement d'extraction est de 92%. D'un point de vue théorique, les résultats sont expliqués par une augmentation de l'intensité acoustique avec le carré du produit de la fréquence et de l'amplitude vibratoire par analogie avec les basses fréquences sonores (Équation I-42). Ainsi, une réduction de la fréquence de 20 kHz à 100 Hz à des amplitudes respectives de 25 μm et 10 mm, permet d'obtenir des intensités quatre fois plus élevées (Swamy & Narayana 2001b). De plus, le temps pour lequel la solubilisation est maximale reste similaire lorsque la fréquence est réduite de 720 kHz (22 min) à 20 kHz (20 min). En système à double fréquence, une réduction plus significative du temps de sonification, de 20 min à 12 min, assure toutefois le même rendement d'enlèvement en cuivre. De plus, la taille des particules de minerai ($d_{50} \approx 210 \mu\text{m}$ initialement) est réduite de 9% ($d_{50} \approx 191 \mu\text{m}$) en système monofréquence, alors que la double fréquence permet une réduction de 12,5% ($d_{50} \approx 185 \mu\text{m}$). L'étude conclut que la présence simultanée en position co-axiale et en direction opposée de deux sources ultrasonores, élimine le phénomène de réadsorption, et permet une meilleure distribution des bulles de cavitation donc une meilleure utilisation de la puissance acoustique appliquée. De plus, les différences dans les durées des bulles et dans les ratios surface/volume des particules en bifréquence par rapport aux monofréquences sont supposées être impliquées. Enfin, en raison d'amplitudes de pression acoustique plus élevées dans ce système à double fréquence, une augmentation des gradients de concentration est à l'origine de la majoration du phénomène de diffusion dans les particules de minerai (Swamy & Narayana 2001a).

Le choix de faibles fréquences ultrasonores semble justifié, bien que des transducteurs à basses fréquences soient coûteux, ce qui limite leur usage (Swamy & Narayana 2001a). L'échelle de traitement peut cependant influencer sur le coût des équipements.

I.4.1.4.5 Intensité et puissance acoustique

L'hypothèse selon laquelle les résultats optimaux sont obtenus à puissance acoustique maximale n'est pas une règle générale, puisque l'optimum de nombreux processus se situe à puissance acoustique très faible (Narayana *et al.* 1997). De plus, une application du procédé de lixiviation assistée par ultrasons à grande échelle requiert un enlèvement complet des métaux à de faibles intensités acoustiques pour limiter le coût de fonctionnement (Swamy & Narayana 2001a).

Une augmentation de l'amplitude de puissance électrique diminue le rendement d'extraction des métaux présents en boues d'épuration par lixiviation assistée par ultrasons, en raison d'un effet de découplage (Hristozov *et al.* 2004). Dans le cas de sonification directe ou indirecte, l'effet de découplage entre la plaque vibrante et le milieu de propagation est responsable d'une diminution de l'efficacité du transfert énergétique (Mason 1991). Cet effet est dû à une augmentation de la densité de bulles au-dessus de la surface du transducteur jusqu'au point de réduire la propagation des ondes dans le milieu (Swamy & Narayana 2001b). La source émettrice, les propriétés physico-chimiques du milieu sonifié (Löning *et al.* 2002) et la géométrie du réacteur sont autant de paramètres opérationnels qui influent sur l'effet synergique (couplage) ou antisynergique (découplage) d'une élévation de l'intensité acoustique. De ce fait, il existe une intensité acoustique optimale dont la valeur dépend de la fréquence et de l'amplitude de vibration de la source (Équation I-42). Un maximum de rendement d'extraction du cuivre d'un minerai de 63% et 73% est obtenu à des fréquences respectives de 20 kHz et 43 kHz et une intensité acoustique de 3 W.cm^{-2} étudiée sur la gamme ($0\text{-}8 \text{ W.cm}^{-2}$) en présence d'ammoniaque (2 mol.L^{-1}) et sous ultrasons ($t_{\text{US}}=20 \text{ min}$) (Swamy & Narayana 2001a).

I.4.1.4.6 Temps de sonification

Le temps de sonification, compris entre 10 et 30 min, a un effet positif sur l'extraction des métaux présents en boues d'épuration par lixiviation (10 mL ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:1, v/v)) assistée par ultrasons ($f=20 \text{ kHz}$, $P_{\text{Ac}}=400 \text{ W}$, $V_{\text{boues}}<0,05 \text{ L}$). Plus précisément, pour les éléments Co, Cr et Zn, la variation du pourcentage d'extraction en fonction du temps de sonification est linéaire, alors que la relation présente un optimum entre 20 et 25 min pour les éléments Cd, Cu, Mn, Ni et Pb (Hristozov *et al.* 2004). En effet, une augmentation de la surface de l'échantillon par la sonification et des temps de traitement plus élevés sont à l'origine d'un phénomène de réadsorption partielle (Pérez-Cid *et al.* 1998). De même, un temps de sonification optimal de 20 min, étudié sur la gamme 0-35 min, est observé lors de l'extraction

de Cu d'un minerai en présence d'ammoniaque (2 mol.L^{-1}) et d'ultrasons ($I_{US}=2 \text{ W.cm}^{-2}$). Ce temps est le même quelle que soit la fréquence (20, 40, 43, 720 kHz) (Swamy & Narayana 2001a).

Cependant, le phénomène de réadsorption semble dépendre des conditions du milieu. Il est observé lors de l'extraction de Cu ((Tessier *et al.* 1979b)) à des pH compris entre 5 et 7 (fractions 1 et 2) mais non observé pour Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Zn en milieu acide et oxydant (fraction 4) (Gómez-Ariza *et al.* 1999).

I.4.1.5 Extraction de métaux: lixiviation assistée par ultrasons

Beaucoup d'articles comparent l'action des ultrasons à une lixiviation chimique ou étudient leur contribution à l'accélération de la lixiviation, dans le domaine analytique, à petite échelle. Peu d'études sont disponibles à plus grande échelle.

I.4.1.5.1 Boues

Les ultrasons permettent une réduction du temps de lixiviation chimique tout en conservant des rendements d'extraction similaires, tel dans le domaine analytique pour la détermination du fractionnement des éléments.

La comparaison du protocole d'extraction séquentielle de Tessier en l'absence et en présence d'ultrasons ($f=20 \text{ kHz}$, $P_{Ae}=50 \text{ W}$, $V_{\text{boues}}=0,05 \text{ L}$) est menée sur une boue d'épuration. Le temps d'extraction, variable selon la fraction, est réduit en présence d'ultrasons (1 à 7 min) par rapport à l'extraction en l'absence d'ultrasons (30 min à 7h). Le temps d'extraction est réduit tout en récupérant de 96,3% à 99,8% dans les fractions échangeable et liée aux carbonates (Ni, Pb, Cu, Zn), liée aux oxydes de fer et de manganèse (Ni, Pb, Zn), et oxydable (Ni, Pb).

Le cuivre, fortement extrait en fraction réductible (253%), et le zinc ne sont respectivement extraits en fraction oxydable par H_2O_2 ($6,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ($1 \text{ } 200 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$)) et HNO_3 ($5,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($>0,5 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$)) que de 28% et 64% par rapport à la méthode conventionnelle. Les rendements d'extraction totale sont d'ailleurs bien meilleurs pour Ni, Pb, Zn (94,4%-97,9%) que pour Cu (48,8%) et Cr, par rapport à ceux de la méthode conventionnelle.

Une première hypothèse avancée par les auteurs est une réduction de la capacité d'extraction de H_2O_2 en présence d'ultrasons (Pérez-Cid *et al.* 1999). L'étude de l'extraction des mêmes métaux (Cu, Zn) en échantillon biologique est réalisée ($f=20 \text{ kHz}$, $I_{US}=20 \text{ W.cm}^{-2}$, $V_{\text{boues}}=0,04 \text{ L}$, $t_{US}=40 \text{ min}$) en présence de H_2O_2 ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ($4000 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$)) et

H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹ (20 kg.t⁻¹ bs)) comme lixivants dans le milieu. Les rendements d'extraction en Cu, Zn et Cd sont respectivement de 106,3±21,7%; 97,4±2,8%; 87,5±44,9% pour les huîtres et 123,3±38,7%; 89,6±12,4% et non détecté en épine de pin (Mamba & Kratochvil 1994). En dépit des incertitudes élevées, les faibles rendements obtenus dans l'étude précédente ne sont pas confirmés, mais les matrices et teneurs en réactifs sont différentes. À ce titre, les teneurs en H₂O₂ utilisées dans ces études sont 120 à 400 fois plus élevées que celles en procédé METIX-AC, ce qui limite la comparabilité.

Une seconde hypothèse est que l'extraction excessive du cuivre en fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse sous ultrasons a pu être à l'origine d'une redistribution entre les fractions pendant la phase d'extraction (Ravishankar *et al.* 1994), par rapport au procédé conventionnel. L'extraction de Zn reste cependant moindre en présence d'ultrasons. Le chrome, extrait de 6% de sa teneur totale par l'agitation mécanique, n'est pas détecté suite à l'application des ultrasons (Pérez-Cid *et al.* 1999). Dans la même gamme de teneur en H₂O₂, les mêmes tendances sont obtenues sur la vitesse de lixiviation sans confirmer les moindres résultats sur l'extraction en fraction organique. Dans une boue industrielle d'électroplaquage et de tannerie, suivant le protocole BCR, le temps d'extraction est réduit de 32 h à 3x30 min par la substitution des ultrasons (bain, basse fréquence) à une agitation mécanique. Les rendements d'extraction des trois premières fractions sont pour Cu, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn de 90,8%, 97,4%, 95,4%, 97,0%, 97,8% et 97,4% par rapport à la procédure conventionnelle. Suite à une digestion à l'eau régale (4^{ème} fraction BCR correspondant à peu près à la fraction résiduelle de Tessier) des boues extraites par les deux méthodes, les teneurs en métaux déduites ne diffèrent pas significativement pour Cu, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn (Kazi *et al.* 2006).

À l'échelle analytique, les ultrasons ne semblent donc pas avoir d'effets spécifiques sur une fraction particulière de la boue.

À l'échelle du laboratoire, en boues d'industries électrochimiques, le rendement de solubilisation de Cu est de 10 à 45% plus élevé par la lixiviation assistée par ultrasons par rapport à la lixiviation seule lorsque le temps de sonification augmente de 10 à 60 min en présence de H₂O₂ (136 kg.t⁻¹ bs) à pH 3 (ST=25%, f=20 kHz, P_{Ac}=160 W, V_S=1 L) (Xie *et al.* 2009b). Le procédé est appliqué à l'échelle industrielle. Cu et Fe sont séparés avec des rendements supérieurs à 95% par rapport à 83±2% sans ultrasons. Ce procédé permet de réduire le coût de traitement par une réduction des quantités de réactifs requises, les produits finaux (CuSO₄ et FeCl₃) sont vendus et il n'y a pas de production de déchet (Xie *et al.* 2009a).

1.4.1.5.2 Minerais

L'application des ultrasons permet une réduction des quantités de réactifs nécessaires ou une amélioration des rendements d'extraction.

Le rendement d'enlèvement de Cu d'un minerai ($S/L=10 \text{ g.L}^{-1}$) est 75% sous agitation seule (200 rpm) de 120 min avec une concentration de la solution ammoniacale de 5 mol.L^{-1} . Sous sonification ($f=20 \text{ kHz}$, $I_{US}= 3 \text{ W.cm}^{-2}$, $t_{US}=20\text{min}$), le rendement d'enlèvement est de 81% avec une concentration de solution ammoniacale réduite à 2 mol.L^{-1} . Un mode pulsé peut être envisageable puisque la lixiviation ne demande pas la présence continue des ultrasons. À fréquence et intensité identiques, un mode pulsé à 30% du cycle de service (30% sonification; 70% sans sonification) permet d'obtenir un rendement à 91% (Rao *et al.* 1997). Des résultats similaires sont obtenus lors de l'extraction de l'uranium en minerai de MgF_2 , en présence de HNO_3 ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$), quelle que soit la taille des particules. Pour des particules ($S/L=500 \text{ g.L}^{-1}$) de taille moyenne de $230 \mu\text{m}$, les rendements de solubilisation de l'uranium sont sous agitation seule (1000 rpm) et sous ultrasons (bain, $f=20 \text{ kHz}$, $P_{USv}=180 \text{ W.L}^{-1}$, $V_S=0,2 \text{ L}$) avec agitation de 71,0% et 84,8% respectivement sur une période de 6 h. Similairement, pour des particules de taille moyenne de $420 \mu\text{m}$, les rendements de solubilisation de l'uranium sont sous agitation seule et sous ultrasons avec agitation, respectivement de 62,3% et 77,0% (Avvaru *et al.* 2006).

1.4.1.5.3 Effet de la vitesse d'agitation

Dans les études citées dans cette partie, la comparaison des rendements d'extraction par lixiviation en présence d'agitation (lixiviation seule) ou d'ultrasons a mis en évidence des performances moindres par agitation seule (Rao *et al.* 1997).

L'effet de la vitesse d'agitation est étudié sur une gamme de vitesse de 600, 1000, 1500, et 1800 rpm, correspondant à des puissances volumiques dissipées de 1,91, 8,85, 29,86 et $51,58 \text{ kW.m}^{-3}$ sur une période de 6 h. La vitesse d'extraction de l'uranium de minerais de MgF_2 ($S/L=500 \text{ g.L}^{-1}$) en présence de HNO_3 ($0,57 \text{ mol.L}^{-1}$) ne varie pas beaucoup pour des particules de taille moyenne de $230 \mu\text{m}$. Le rendement d'extraction s'élève de 10,1% et 3,4% lorsque la puissance dissipée augmente respectivement de 1,91 à $8,85 \text{ kW.m}^{-3}$ et de $8,85$ à $51,58 \text{ kW.m}^{-3}$. En effet, il est supposé qu'au-delà de 600 rpm, la cinétique n'est plus contrôlée par la diffusion de pore mais par la diffusion de film (surface). En revanche, pour des particules de taille moyenne de $420 \mu\text{m}$, le rendement d'extraction s'élève de 15,3% et 8,8% lorsque la puissance dissipée augmente respectivement de 1,91 à $8,85 \text{ kW.m}^{-3}$ et de $8,85$ à

51,58 kW.m⁻³. Il est supposé que la surface spécifique moindre demande une plus grande énergie pour assurer le maintien des particules en suspension et l'uniformité de la suspension afin de vaincre la résistance au transfert de masse externe (Avvaru *et al.* 2006).

I.4.1.5.4 Comparaison à la sonobiolixiviation

La biolixiviation assistée par ultrasons est une alternative à la sonolixiviation.

La sonobiolixiviation de Ni d'un minerai (S/L=87 g.L⁻¹) avec par *Aspergillus niger* est étudiée sur 14 jours. Le rendement d'extraction est plus élevé aux basses fréquences de 20 et 43 kHz (95%) qu'à 720 kHz (86%) ($I_{US}=1,5 \text{ W.cm}^{-2}$, concentration en spore: 10^6 mL^{-1} , $t_{US}=30 \text{ min}$) alors qu'il est de 24,9% en biolixiviation seule (Kar *et al.* 1996). La présence d'ultrasons permet donc un gain maximal d'environ 70% alors qu'un gain maximal d'environ 20% est obtenu en sonolixiviation de Cu dans la même matrice, dans des conditions de fréquence proche mais à intensité double ($f=20 \text{ kHz}$, $I_{US}= 3 \text{ W.cm}^{-2}$, $t_{US}=20\text{min}$) (Rao *et al.* 1997). L'effet d'intensité, de teneur initiale (plus élevée dans le cas de Cu), de la spéciation peuvent être impliqués dans la comparaison qui est de ce fait rendue difficile. Il semble que la sonobiolixiviation apporte des rendements élevés, mais à des temps de culture longs.

I.4.2 Conditionnement et déshydratation de la boue

Les étapes de conditionnement et de déshydratation peuvent être assistées par les ultrasons ou réalisées en étapes subséquentes.

I.4.2.1 Conditionnement

I.4.2.1.1 Conditionnement chimique assisté par ultrasons

Les ultrasons améliorent la déshydratation en termes de vitesse et de qualité et sont aptes à modifier des polymères multimoléculaires (Bien & Wolny 1997).

Les effets synergiques et distincts des ultrasons ($f=20 \text{ kHz}$) et du polymère (polycacrylamide cationique Zetag 50) sont évalués sur deux boues digérées: A (pH=7, ST=1,7%) et B (pH=7,7, ST=3,3%) puis filtrées sous vide. En l'absence de sonification, la dose de polymère (Zetag 50) nécessaire est de 4 kg.t⁻¹ bs (boue A) et 8 kg.t⁻¹ bs (boue B) pour une réduction du temps de succion capillaire de 392 sec à 25 sec et de 1 360 sec à 48 s, en boues A et B respectivement. L'application des ultrasons ($t_{US}=15 \text{ s}$) avant (Bien & Wolny 1997), ou pendant (Feng *et al.* 2009), le conditionnement (Zetag 50) permet de réduire la dose de

polymère requise en boues A et B respectivement à $3 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ et $7 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ tout en conservant des temps de succion capillaire respectifs stables à 29 sec et 32 s. Le type, la structure et la dose de polymère influencent donc le temps optimal de sonification. Une augmentation de l'espace entre les phases solides, c'est-à-dire une modification de la taille et forme des conglomerats, est associée à une réduction des doses de polymère, ce qui est supposé être à l'origine de l'amélioration de la déshydratabilité des boues (Bien & Wolny 1997). Dans une autre étude, au contraire, le co-conditionnement par les ultrasons et le polymère provoque une réduction du gain de déshydratabilité acquis par le polymère, d'autant plus que l'énergie spécifique acoustique augmente ($0\text{-}2200 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) ($f=20 \text{ kHz}$, sonde, $ST=1,8\%$) (Feng *et al.* 2009). Des différences dans la composition des boues ou dans les composés chimiques utilisés pour leur traitement sont supposées à l'origine des ces tendances contradictoires (Bougrier *et al.* 2006).

I.4.2.1.2 Sonification suivie du conditionnement chimique: prétraitement par les ultrasons

En revanche, des conditions expérimentales au-delà de l'optimum de déshydratabilité ont des conséquences techniques et économiques sur le conditionnement. La dose de polymère (Ciba ZETAG 7875 FS 40) nécessaire est doublée de 4 à $8 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ lorsque l'énergie spécifique électrique augmente de 5500 à $20000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ pour maintenir une siccité stable à 22-24% lors de la sonification ($f=20 \text{ kHz}$, $ST=0,9\%$, $t_{US}=100\text{-}600 \text{ s}$, $V_{\text{boues}}=2,3 \text{ L}$) d'une boue activée industrielle. Dans ces conditions, l'élévation du coût de polymère n'est pas compensée complètement par la réduction du coût d'application de la boue sur la terre agricole. L'augmentation de la dose de polymère peut s'expliquer par une élévation de la surface de contact des particules avec le polymère (Dewil *et al.* 2006).

I.4.2.2 Déshydratation: sonification suivie de la déshydratation

La déshydratation assistée par ultrasons n'est pas étudiée.

La sonification avant la déshydratation a des effets significatifs sur la déshydratabilité des boues.

La structure de la boue est significativement changée par le traitement mécanique (Müller 2003). Une intensité acoustique optimale est mise en évidence à une fréquence de 20 kHz ($ST=2\text{-}4\%$) à une intensité acoustique de $0,04 \text{ W.cm}^{-2}$ pendant 2-4 min. La teneur en eau liée, initialement de $16,7 \text{ g.g}^{-1} \text{ bs}$, présente un minimum à $2,0 \text{ g.g}^{-1} \text{ bs}$ à 2,5 min alors qu'à partir de

ce temps, elle est plus élevée que la valeur initiale à intensité acoustique de $0,1 \text{ W.cm}^{-2}$ (Yin *et al.* 2006).

La pression et le temps de filtration influencent également la siccité de la boue. La siccité de la boue non sonifiée présente un minimum à une pression de filtration de 400 mm Hg mais diminue de manière continue pour une boue sonifiée ($I_{US}=0,04 \text{ W.cm}^{-2}$, $t_{US}=2,5 \text{ min}$) de 600 à 100 mm Hg. Le gain maximal de siccité est de 0,7% pour un temps de filtration de 5 min et 4,8% pour un temps de filtration de 30 min. La résistance spécifique à la filtration de la boue est réduite de $3,59 \cdot 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$ bs à $0,43 \cdot 10^{12} \text{ m.kg}^{-1}$ et le dosage de flocculant est réduit de 25 à 50% par un traitement ultrasonore assistant le conditionnement ($f=20 \text{ kHz}$, $I_{US}=0,05 \text{ W.cm}^{-2}$, $t_{US}=30 \text{ s}$) (Yin *et al.* 2006).

I.5 Hypothèses et objectifs de recherche

Plusieurs hypothèses de recherche en termes mécanistiques et opératoires peuvent être émises sur le couplage des ultrasons à la composante de lixiviation du procédé METIX-AC.

Les effets chimiques ultrasonores permettraient, par production d'espèces radicalaires oxydantes et d'espèces acides (HNO_2 , HNO_3), une amélioration de la libération des métaux complexés avec la matière organique, par oxydation et solubilisation. Ces effets viendraient s'ajouter aux conditions acides et oxydantes de la lixiviation chimique.

Les effets physiques des ultrasons permettraient une amélioration du transfert de masse du lixiviant entre les phases solides et liquides, une fragmentation des particules contenant les métaux toxiques et une meilleure désinfection des microorganismes pathogènes.

Les effets ultrasonores désintégrants ajoutés aux conditions acides et oxydantes augmenteraient la déshydratabilité de la boue par libération de l'eau intracellulaire et refloculation biologique. Cependant, un conditionnement chimique adapté permettrait de compenser l'éventuelle perte de déshydratabilité par élévation de la surface de contact de l'eau avec la boue fragmentée.

Les objectifs sont par rapport aux performances actuelles du procédé METIX-AC:

1. Augmenter les rendements de solubilisation des métaux tout en réduisant le temps de traitement et les teneurs de réactifs de lixiviation chimiques;
2. Limiter la détérioration de la structure de la boue et la solubilisation des éléments nutritifs en minimisant le temps de sonification et la puissance acoustique volumique, tout en respectant l'objectif (1);

3. Augmenter la siccité des boues lixiviées tout en réduisant le coût associé au conditionnement et à la déshydratation.

L'objectif de recherche général est l'utilisation des effets synergiques des ultrasons vis-à-vis du procédé METIX-AC pour améliorer la décontamination métallique, la stabilisation et le conditionnement des boues d'épuration, à coût économique acceptable d'environ 80 \$.t⁻¹ bs (57 €.t⁻¹ bs). Ce coût portant sur les réactifs de lixiviation et de conditionnement est évalué à l'échelle laboratoire. Le caractère innovant du projet repose sur le développement d'un procédé à finalité industrielle, alors que les applications actuelles concernent l'accélération et l'intensification d'extraction de métaux en boues dans le domaine analytique.

Dans la suite de l'étude, le couplage des ultrasons au procédé METIX-AC correspond à la lixiviation assistée par les ultrasons suivie du conditionnement et de la déshydratation.

L'efficacité du couplage pour la décontamination métallique est évaluée sur la base de la réglementation québécoise (Environnement Québec 2004) puisque le procédé METIX-AC est une technologie québécoise.

I.6 Conclusion générale

En procédé couplé, les objectifs de décontamination métallique, conservation des propriétés fertilisantes, conditionnement et stabilisation dépendent de plusieurs facteurs ultrasonores par rapport aux facteurs de METIX-AC. Les facteurs principaux relatifs aux ultrasons seuls ou en lixiviation assistée par les ultrasons par rapport à ceux de METIX-AC et par objectif sont indiqués au Tableau I-6. Un paramètre non pris en compte à l'échelle analytique contrairement à l'échelle pilote ou industrielle est le coût des réactifs et de consommation électrique par les ultrasons.

Tableau I-6 Synthèse des gammes de conditions de lixiviation et de sonification utilisées selon l'objectif recherché

		METIX-AC		Ultrasons			
Désintégration	Objectif	Réactifs	Teneur en matière sèche optimale (%)	Fréquence (kHz)	Puissance acoustique volumique (W.L ⁻¹)	Temps de sonification (min)	Énergie spécifique acoustique (kJ.kg ⁻¹ bs)
	Décontamination métallique	Lixiviation: H ₂ SO ₄ <142 kg.t ⁻¹ bs; Fe ³⁺ : 40-60 kg.t ⁻¹ bs; H ₂ O ₂ ≈10 kg.t ⁻¹ bs		20-720	Puissance électrique volumique: 160-1000 W.L ⁻¹ ; I _{US} =0-8 W.cm ⁻²	5-30	Hautes souvent utilisées – basses ? (peu d'études)
Réduction de la taille du floc	Déshydratabilité	Polymère: Dose, densité de charge cationique, poids moléculaire	3-4	2-3	20-40 Peu d'études à hautes fréquences	P _{USV} >12 W.L ⁻¹ – I _{US} =0,04-0,1 W.cm ⁻² (basses)	1-3 (courts) 25 – 1 000 (basses)
Solubilisation de la matière organique (DD _{DCO} <20-30%)	Désinfection (fonction du microorganisme)	Réactifs de lixiviation Réactifs de lixiviation			20-40 (basses)	90 – 540 (hautes)	1-60 et plus (variable) 3500-64 000-288 350 (hautes)

CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 Échantillonnage et caractéristiques des boues

Les boues utilisées proviennent de la station d'épuration de la ville de Chambéry. La charge totale appliquée à l'usine de dépollution est de 220 000 équivalents-habitants. Les eaux usées domestiques, industrielles et pluviales recueillies par le réseau sont traitées à un débit maximum de $8000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ($192000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Les eaux usées sont traitées dans l'étape physico-chimique (primaire) par coagulation au chlorure ferrique et floculation, puis dans l'étape biologique (secondaire) par un système de boues activées avec diffusion d'air surpressé et recyclage des boues à 85%. Ce système de traitement physico-chimique et/ou biologique, non-conventionnel en France, permet une régulation selon le débit d'entrée. Les boues A sont prélevées au niveau du recyclage des boues secondaires vers l'aération (2^{ème} tranche) (Annexe 0 Figure 0-3). Les boues B sont prélevées au niveau du flottateur des boues activées aérées en excès, avant l'étape de digestion anaérobie (Annexe 0 Figure 0-4). L'âge moyen des boues est de 5-6 jrs (sur l'ensemble de la filière) et le traitement est en moyenne charge. Les boues sont conservées à 5°C sans agitation dans un bidon de polypropylène pendant 30 jrs au maximum pour les boues A et pendant 146 jrs pour les boues B. Les caractéristiques physicochimiques des boues prélevées à la station sont indiquées au Tableau II-1.

Tableau II-1 Caractéristiques et teneurs moyennes en métaux, en DCO et P total des boues biologiques municipales non digérées de l'usine de dépollution de Chambéry – nombre de répliques indiqué entre parenthèses

Boues	pH	POR (mV)	ST (g.L ⁻¹)	Teneurs en métaux (mg.kg ⁻¹ bs)		DCO _T (g.kg ⁻¹ bs)	P _T (g.kg ⁻¹ bs)
A	7,2	- 134	3,8±0,1	Cu	Zn	1,1±0,2 x 10 ³ (14)	3,85±0,86 (5)
				171±30	354±87		
B	7,2	-74	39,3±0,6	Cu	Zn	1,6±0,5 x 10 ³ (18)	10,21± 1,60 (8)
				701±40	803±43		

II.2 Réacteur à ultrasons

Les réacteurs à ultrasons, illustrés à la Figure II-1, sont schématisés à la Figure II-2 et leurs caractéristiques sont données au Tableau II-2.

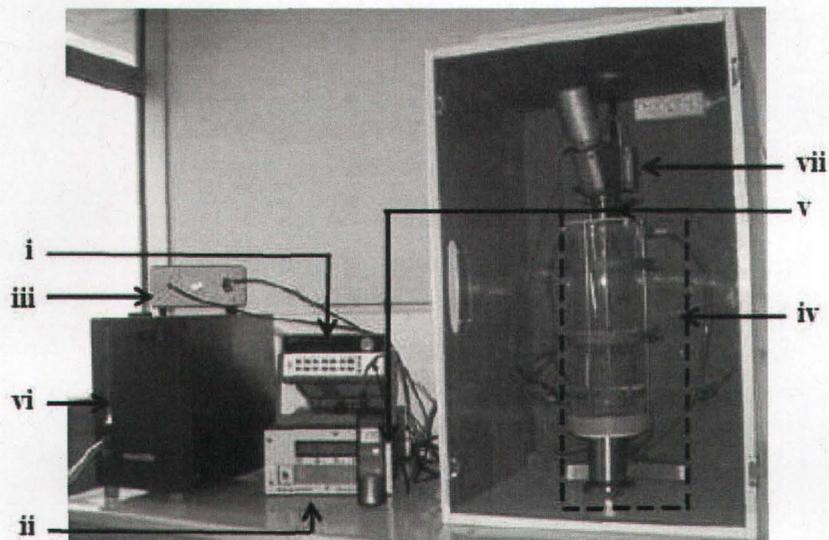


Figure II-1 Photographie du montage ultrasonore – exemple à une fréquence de 22 kHz, réacteur 2

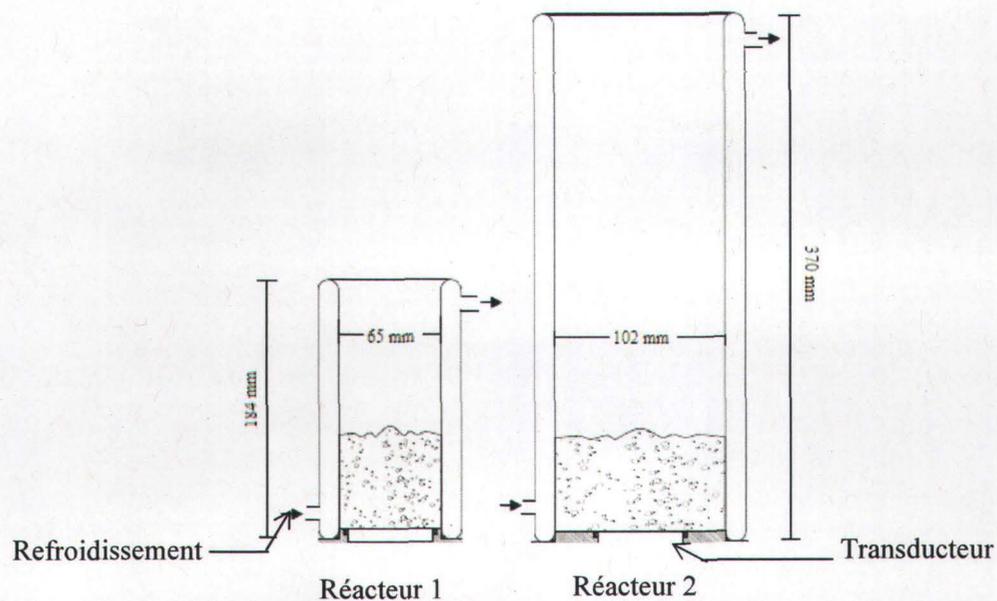
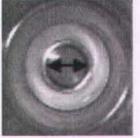
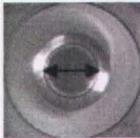


Figure II-2 Schéma des réacteurs à ultrasons 1 et 2

Le montage ultrasonore (Figure II-1) (détaillé en Annexe 6) est constitué des éléments suivants:

- i. Un générateur de tension sinusoïdale;
- ii. Un amplificateur de puissance;
- iii. Un adaptateur d'impédance;
- iv. Des réacteurs de type cup-horn (Figure II-2), incluant le transducteur (céramique piézoélectrique et disque protecteur) (Tableau II-2);
- v. Une sonde de température à résistance de Pt;
- vi. Un refroidisseur eau-glycol (Figure II-2);
- vii. Un agitateur mécanique.

Tableau II-2 Caractéristiques des réacteurs à ultrasons 1 et 2

Numéro de réacteur	Diamètre interne réacteur ($D_{\text{réacteur}}$) x hauteur (mm)	Vue de dessus ($D_{\text{céramique}}/ D_{\text{réacteur}}$)	Vue de face	Type de transducteur	Diamètre ($D_{\text{céramique}}$) x épaisseur céramique (mm)	Fréquence de résonance fondamentale du transducteur (f) (kHz)
1	65x184			P1-89	40,0x7,8	365
2	102x370		Figure II-1	PIC-181	38,0x6,0	371 kHz (Annexe 4, Figure 0-7a)
				P1-89	40,0x	504 kHz (Annexe 4, Figure 0-8, Figure 0-9)
2	102x370			PZT	40,0 (inox)	22 kHz (Annexe 4, Figure 0-10, Figure 0-11)

Le système ultrasonore est constitué du générateur, de l'amplificateur et de l'ensemble milieu sonifié-transducteur (céramique piézoélectrique et disque protecteur).

II.3 Traitement

II.3.1 Caractérisation des réacteurs à ultrasons

Dans une première partie (III.1), les méthodes de caractérisation étudiées sont la calorimétrie et la dosimétrie (I_3^- , NO_2^- , NO_3^- , H^+) et les facteurs étudiés sont présentés au Tableau II-3. L'effet de la température (15,6-28,1°C) est additionnellement étudié en dosimétrie (I_3^-).

Dans une deuxième partie (III.2), avec la caractérisation par calorimétrie et dosimétrie (I_3^-), les facteurs étudiés sont indiqués au Tableau II-3.

Tableau II-3 Gammes de facteurs ultrasonores étudiés en caractérisation de réacteurs (III.1, III.2)

	III.1	III.1	III.2	III.2	III.2
	Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 2
Configuration de réacteur, $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}$ (mm)	40/65	40/102	40/65	40/102	40/102
Fréquence, f (kHz)	366 kHz (transducteur P1-89) 371 kHz (transducteur PIC-181)			22 kHz 371 kHz (transducteur PIC-181) 504 kHz	
Hauteur d'eau, h (mm)	132	132, 252	65-163	29-348	29-348
Puissance acoustique, P_{US} (W)	6,3±0,5 22,3±0,4	8,7±0,3 36,6±1,8	6,3±0,5 22,3±0,4	8,7±0,3 41,0±2,2	2,4±2,5 41,0±5,6
Puissance acoustique volumique, P_{USv} (W.L ⁻¹)	15,9±1,3 59,6±1,0	4,4±0,2 32,2±1,9	15,9±1,3 76,7±1,5	4,4±0,2 107,7±6,3	4,5±2,1 116,5±6,5

II.3.2 Dopage des boues

Un dopage de la boue permet d'élever sélectivement les teneurs en éléments métalliques d'intérêt au-delà des limites réglementaires d'épandage, tout en restant assez représentatif par rapport aux pollutions municipales et industrielles habituellement rencontrées. La boue est dopée en Cu (sous forme de sulfate de cuivre $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, 99% minimum, Sigma Aldrich) et en Zn (sous forme de sulfate de zinc $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, 98% minimum, Prolabo). Cu et Zn sont choisis sur la base de leur ubiquité environnementale (Nicholson *et al.* 2003) et de la représentativité de leur spéciation dans les boues (I.1.1.3.3.4). Les concentrations nominales des ajouts, respectivement de 1000 et 3000 mg.kg⁻¹ bs pour Cu et Zn, sont choisies par représentativité par rapport aux valeurs habituellement rencontrées. Les boues sont laissées pendant 48 h à température ambiante (boues A : dopages A1 et A2) et à 23±2 °C (boues B) sous agitation continue. Une teneur en matière sèche entre 20 et 30 g.L⁻¹ se situe dans les

gammes optimales d'application selon la littérature pour les ultrasons (Show et al. 2007) et pour METIX-AC (Blais et al. 2005). Les boues B sont préalablement diluées avec le surnageant de boues A décantées, également utilisé pour compenser l'évaporation (1,25 L/100 L pour les boues B).

La concentration finale en solides totaux des boues B (Tableau II-4) reste dans la limite inférieure de la gamme optimale de propagation des ultrasons (Show *et al.* 2007) mais est inférieure d'environ 27% à la limite inférieure de la gamme optimale de METIX-AC (Blais *et al.* 2004). Les caractéristiques physico-chimiques des boues dopées sont indiquées au (Tableau II-4). Pour la suite, les boues, sauf indication contraire, correspondent aux boues dopées non traitées.

Tableau II-4 Teneurs moyennes en métaux, DCO et P en fraction solide (DCO_T, P_T) et soluble des boues biologiques municipales non digérées de l'usine de dépollution de Chambéry après dilution et dopage – nombre de répliquas indiqué entre parenthèses

Boue	pH	POR (mV)	ST (g.L ⁻¹)	Teneurs en métaux (mg.kg ⁻¹ bs)		DCO _T (g.kg ⁻¹ bs)	DCO _T (g.L ⁻¹ bs)	DCO _s /DCO _T (initial)(%)		DCO _{NaOH} (g.L ⁻¹)	P _T (g.kg ⁻¹ bs)	P _s /P _T (initial) (%)	
A	7,2	-134	3,8±0,1 (0,38±0,01%)	Cu	Zn			1,5 µm		1,5 µm		1,5 µm	
A1				1215 ±58	3253 ±108			12±4 ⁽¹⁴⁾		1,76 ±0,77 ⁽³⁾	3,85±0,86 ⁽⁵⁾		
A2				910 ±15	2879 ±38	1,1 ±0,2 10 ³ ⁽¹⁴⁾	3,81 ±0,87 ⁽¹⁴⁾						1,0±0,3 ⁽⁷⁾
B	7,2	-74		Cu	Zn			0,45 µm	1,5 µm	0,45 µm	1,5 µm	10,21±1,60 ⁽⁸⁾	0,45 µm
			21,0±0,6 (2,1±0,1%)	1574 ±32	4827 ±116	1,6 ±0,5 10 ³ ⁽¹⁸⁾	38,22 ±10,96 ⁽¹⁸⁾	5±3 ⁽³⁾	24±10 ⁽¹⁸⁾	16,97 ±0,23 ⁽⁷⁾	22,34 ±6,31 ⁽¹²⁾		10±2 ⁽⁸⁾
													46±10 ⁽⁴⁾

II.3.3 Différents types de procédés appliqués aux boues

La boue issue du même échantillonnage et du même dopage que la boue traitée par lixiviation (METIX-AC) est traitée sur la même durée par agitation seule (AG), sonification avec agitation (US) et procédé couplé des ultrasons à la lixiviation chimique simultanés avec agitation (METIX-AC-US). Toutes les expérimentations sont réalisées dans le réacteur à ultrasons sur une durée de 240 min. Le volume traité varie entre $1,3 \pm 0,3$ L et 2,0 L selon les procédés, l'effet est discuté (IV.1.1). Les facteurs variés sont indiqués au Tableau II-5. En boues B, les temps de sonification et puissance acoustique volumique sont choisis pour que le coût de la sonification seule soit inférieur ou égal à celui de METIX-AC.

Tableau II-5 Gammes des facteurs étudiés en procédés appliqués aux boues

Boues	A2	
Teneur en matière sèche, ST (%)	0,4%	2,1%
Teneur initiale en métaux en boues dopées (mg.kg^{-1} bs)	Cu 910 \pm 15 Zn 2 879 \pm 38	1 574 \pm 32 4 827 \pm 116
Fréquence, f (kHz)	22 (A2), 367 (A1)	22, 504
Puissance acoustique volumique, P_{USv} (W.L^{-1})	12,7 \pm 0,7 - 18,5 \pm 0,8	5,7 \pm 0,3 - 28,8 \pm 11,9
Temps de sonification, t_{US} (min)	240	10-60
Énergie spécifique acoustique, E_s (kJ.kg^{-1} bs) (Équation I-46)	48 136 \pm 2 049 - 70 087 \pm 4 076	172 \pm 11 - 5 576 \pm 2 321

En boues B, les expérimentations se répartissent en deux séries (Tableau II-6). Les procédés METIX-AC-US-2 à 22 et 504 kHz sont des répliques aux énergies spécifiques acoustiques minimales et maximales.

Tableau II-6 Organisation des expérimentations en boues B

Séries d'expérimentations	1 ^{ère} série	2 ^{ème} série	
Temps de conservation des boues (jrs)	20-47	116-146	
Fréquence (kHz)	22	22	504
Procédés réalisés	US METIX-AC-US-1	METIX-AC-US-2	US, METIX-AC-US-1 METIX-AC-US-2
Procédé METIX-AC	METIX-AC-1 (21 ^{ème} j)	METIX-AC-2 (113 ^{ème} j)	

Les réactifs utilisés en procédé de lixiviation METIX-AC sont l'acide sulfurique, le chlorure ferrique et le peroxyde d'hydrogène. Les concentrations de réactifs sont définies suivant des travaux antérieurs d'optimisation (Beauchesne et al. 2007). La concentration en fer ferrique

(Fe^{3+}) doit être comprise entre 3 et 7 fois la concentration en H_2O_2 , d'environ $10 \text{ kg.t}^{-1}\text{bs}$. Il est conseillé de cibler un rapport entre 5 et 6, la floculation pouvant être difficile à un rapport de 7. La concentration en acide sulfurique doit être inférieure à $142 \text{ kg t}^{-1}\text{bs}$, tout en maintenant les conditions oxydantes, c'est-à-dire à un POR au delà de 450 mV et inférieur à 500 mV. Le pH des boues doit être entre 2,0 et 2,5 et préférentiellement entre 2,2-2,3 (Beauchesne 2003). Ces conditions de lixiviation sont d'autant plus à respecter que le temps de conservation des boues après échantillonnage est de 146 jrs. Or, au-delà de 21 jrs de conservation, le développement de conditions anoxiques voire anaérobies, induit une baisse très importante du POR. Ces conditions réduisent la solubilisation du cuivre, qui exige un potentiel d'oxydo-réduction élevé ($> 350 \text{ mV}$). Pour chaque procédé METIX-AC et METIX-AC-US, un essai de lixiviation témoin est réalisé préalablement pour déterminer les doses à ajouter et laissé sous agitation magnétique pendant 240 min. La gamme des doses ciblée est définie sur la base des solides totaux mesurés la veille de l'essai.

L'efficacité de chaque procédé est évaluée et les prélèvements sont réalisés pour chaque objectif. Le lixiviat obtenu après déshydratation peut être neutralisé avant rejet.

II.4 Mesures analytiques, prélèvement et conditionnement d'échantillons

II.4.1 Statistique

Dans notre étude, sauf indication contraire, toutes les incertitudes représentées graphiquement en barres d'erreur verticales sont absolues et correspondent à un seuil de signification de probabilité $p \leq 0,05$ selon le test de Student. Ce seuil est également utilisé pour discuter de la signification de la différence entre deux résultats.

Dans la partie de caractérisation de réacteurs, la moyenne et l'écart-type absolu des répliques est calculé.

Dans la partie des procédés de traitements, les incertitudes déterminées au niveau du rendement de solubilisation par procédé sont analytiques, liées à l'étalonnage et à la variabilité de l'absorbance (déduite de l'écart-type de la moyenne de la limite de détection), aux ajouts dosés et aux teneurs initiales en métaux des boues. Pour chaque objectif, la moyenne et l'écart-type sont calculés entre les répliques (boues B seulement) à chaque temps de traitement pour la cinétique de solubilisation des métaux et aux valeurs finales pour les autres objectifs.

Dans l'ensemble des graphiques présentés, les points sont reliés entre eux pour simplifier la lecture des graphiques et n'ont pas d'objectif de prédiction.

II.4.2 Caractérisation des réacteurs à ultrasons

II.4.2.1 Calorimétrie

L'expérience de calorimétrie est réalisée sans agitation sauf indication contraire à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) en eau osmosée et en boues. Le refroidissement latéral par le mélange eau/glycol est mis hors fonction mais le refroidissement de la céramique par le ventilateur est en fonction. Après 2 min de sonification (temps d'inertie), la température est relevée toutes les 30 sec sur $t_{US}=10$ min. La sonde de température est laissée pendant la sonification en eau osmosée (365 kHz (transducteur P1-89) et en boues A2 (22 et 365 kHz)) alors que la sonification est arrêtée 30 sec toutes les 30 sec pour la stabilisation de la mesure en eau osmosée et en boues B (22, 371 kHz (transducteur PIC-181) et 504 kHz). L'objectif est d'éviter l'échauffement interne de la sonde par frottement de la silice. Au terme de la sonification, la température est relevée toutes les minutes sur $t_{post-US}=3$ min. Avant le début d'une nouvelle expérience, la cuve est laissée environ 5 min en présence d'eau non sonifiée à température ambiante pour évacuer l'excédent de chaleur accumulé par la cuve réactionnelle. Chaque expérience en eau osmosée est répétée de 3 à 5 fois.

La calorimétrie fournit une mesure simple de l'efficacité de conversion d'énergie électrique en énergie acoustique. L'expression de la puissance acoustique P_{US} (W) dissipée en solution (Équation II-1) néglige la capacitance thermique du réacteur devant celle du liquide (Renaudin 1994) et suppose le milieu sonifié parfaitement agité (Margulis & Margulis 2003).

Équation II-1
$$P_{US} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t_{US}} c_p M$$

$\frac{dT}{dt}$: augmentation de la température de l'eau, par rapport à la température initiale,

par unité de temps de sonification ($^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$);

c_p : capacité calorifique du liquide (eau ($4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$));

M : masse d'eau (g);

t_{US} : temps de sonification (s)

Les pentes correspondantes $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{\text{post-US}}}$ et de coefficient de détermination supérieur à 0,98 sont

reportées sur la pente $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{t_{\text{US}}}$. En phase post-ultrasons, une prise en compte systématique de

la variation de température ou du calcul de la pente par le rapport de la variation finale de température par la durée de la période de post-ultrasons serait possible. Une prise en compte selon une valeur seuil de R^2 est considérée comme la plus représentative et est la méthode retenue sur l'ensemble des rendements acoustiques en eau et en boues de ces travaux.

Le rendement acoustique du système constitué du transducteur et du milieu sonifié $\eta_{\text{transducteur-milieu sonifié}}^{\text{acoustique}}$ peut être déduit (Équation II-2). Il correspond au rapport de la puissance acoustique P_{US} (W) et de la puissance électrique active en phase avec le signal fondamental P_L (W).

$$\text{Équation II-2 } \eta_{\text{transducteur-milieu sonifié}}^{\text{acoustique}} = \frac{P_{\text{US}}}{P_L}$$

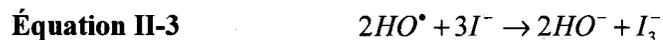
Le principe d'une conversion complète de la puissance acoustique en chaleur est simple, comparé à d'autres méthodes qui requièrent une connaissance précise du milieu ou d'un équipement (Margulis & Margulis 2003). D'autres études définissent le rendement total du système ultrasonore (Löning *et al.* 2002) qui correspondrait dans notre étude au produit du rendement de l'amplificateur de puissance, de l'adaptateur d'impédance au rendement du transducteur.

II.4.2.2 Dosimétrie par oxydation des ions iodure et par formation des ions nitrite, nitrate et évolution du pH

La dosimétrie chimique inclut plusieurs systèmes réactionnels pour quantifier la production radicalaire tels que la réaction de Fricke, la réaction de Weessler (Entezari & Kruus 1994), (Koda *et al.* 2003), (Iida *et al.* 2005), la formation de HNO_2 et HNO_3 (Inoue *et al.* 2006), TPPS (décomposition de composés dérivés de la porphyrine) (Iida *et al.* 2005) ou la dosimétrie au téréphtalate (Koda *et al.* 2003).

La réaction de Weessler est souvent utilisée car elle est facile à mettre en œuvre sans équipement spécifique (Kimura *et al.* 1996). La dosimétrie par oxydation de l'iodure de

potassium, ou réaction de Weessler (Weessler *et al.* 1950), consiste à quantifier les espèces radicalaires formées pendant la sonolyse de l'eau grâce à l'oxydation des ions iodure en iode, qui réagit avec les ions iodure en excès pour former les ions tri-iodure (Équation II-3) (Entezari & Kruus 1994). Les radicaux HO^\bullet sont considérés comme étant l'espèce oxydante intermédiaire active majeure produite lors de la sonolyse de solution oxygénée (Ionescu & Popa 2002).



Une solution d'iodure de potassium KI (Acros organics, 99%, Belgique - Chimie Plus 99,5%, Denice, France) (Fisher Scientific, Leicestershire, Grande Bretagne) de concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée dans l'eau osmosée le jour de la manipulation. L'oxydation des ions iodure est suivie sur une période de sonification médiane de $16 \pm 1 \text{ min}$ (7.2) de sonification et à une température médiane de $20,0 \pm 5,0^\circ\text{C}$ (III.1.2), sans agitation. Le nombre de prélèvements est variable de 4 à 8 selon la puissance acoustique et chaque expérience est répétée de 3 à 6 fois.

L'absorbance de I_3^- est mesurée à 355 nm ($\epsilon_{I_3^-} = 26\,303 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Koda *et al.* 2003)).

La limite de détection des ions I_3^- (estimée par le triple de l'écart-type sur 10 blancs de KI ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)) et 10 solutions sonifiées (réacteur 2, transducteur PIC-181, $f=371\text{kHz}$, $P_{Ac}=-30 \text{ W}$, $h=252 \text{ mm}$) est respectivement $0,01$ et $0,02 \text{ }\mu\text{mol.L}^{-1}$.

La dosimétrie par formation des ions nitrite et nitrate, produits par voie radicalaire sous sonification à partir d'azote et d'oxygène dissous (Inoue *et al.* 2006), et l'étude de l'évolution du pH visent à quantifier la formation d'acides nitreux et nitrique.

La formation des ions nitrite, nitrate puis l'évolution du pH sous sonification sont suivies dans l'eau ultra-pure ($18 \text{ M}\Omega$) à une température médiane de $20,1 \pm 2,1^\circ\text{C}$ et sur une période de 15 à 150 min de sonification selon la puissance acoustique volumique et le réacteur. Le nombre de prélèvements varie de 5 à 13 selon la durée de la sonification. Chaque expérience est répétée de 2 à 5 fois (analyse par spectrophotométrie) et de 1 à 4 fois (analyse par chromatographie ionique), dans la mesure du possible le même jour pour s'affranchir de l'effet d'une variation de la pression d'azote moléculaire sur la formation d'ion nitrite et nitrate. Il est par ailleurs supposé que la variation de la pression d'azote a peu d'influence étant donné le faible volume

d'eau utilisé (au maximum 2,0 L). La mesure de pH (II.4.3) est réalisée directement dans la cuve réactionnelle, avec au besoin arrêt de la sonification, pour tenir compte de l'effet de la température. Le pH est mesuré aux instants initiaux et finaux (réacteur 1, 2) mais majoritairement suivi à chaque prélèvement pour le réacteur 2.

L'absorbance de NO_3^- est mesurée dans l'eau ultra-pure (18 M Ω) à 203 nm ($\epsilon_{\text{NO}_3^-} = 9873 \pm 239 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ déterminée après trois mesures répétitives sur une solution de NaNO_3 (Normapur, Prolabo) préparée dans l'eau ultra-pure (18 M Ω)).

Le spectrophotomètre UV-Visible Hewlett Packard 8453 est utilisé.

Les concentrations des ions NO_3^- et NO_2^- sont également quantifiées par chromatographie ionique METROHM avec un module suppresseur de conductivité 753, intercalé entre la colonne Metrosep A (Supp 5 6 1006 510|7408274| 100x4,0 mm) et le détecteur à conductivité 732 IC. Les conditions opératoires communes aux ions NO_2^- et NO_3^- sont en système non thermostaté: phase mobile: Na_2CO_3 ($3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et NaHCO_3 ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans l'eau ultra-pure (18 M Ω), débit: $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$, déviation maximale: $5 \mu\text{S.cm}^{-1}$, temps d'analyse: 8 min. Les analyses sont réalisées immédiatement après prélèvement en raison d'une oxydation potentielle rapide des ions nitrite en ions nitrate.

Les étalons sont préparés, par dissolution de NaNO_2 (Rectapur 98%, Prolabo) et NaNO_3 (Acros Organics 99%) dans l'éluant, le jour même de l'analyse ou à défaut sont conservés à 5°C au maximum 2 jours. Une seule gamme étalon est préparée et chaque échantillon est injecté trois fois. L'incertitude théorique d'analyse est évaluée à 5%. Les conditions d'analyse des ions nitrite et nitrate sont présentées au Tableau II-7.

Tableau II-7 Conditions d'analyse des ions nitrite et nitrate par chromatographie ionique

Anion	Temps de rétention (min)	Gamme d'étalonnage ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Équation d'étalonnage $Y=AX$ (X (UA); Y ($\mu\text{mol.L}^{-1}$))	Coefficient de détermination (R^2)	Limite de détection (éluant) ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
NO_2^-	$4,30 \pm 0,01$	0,1-23,3	$Y=(0,0122 \pm 0,0002) X$	0,9989	7,4
NO_3^-	$6,43 \pm 0,02$	0,1-24,2	$Y=(0,0106 \pm 0,0002) X$	0,9978	3,6

Les mesures de vitesses de formation des ions NO_2^- et NO_3^- exprimées en $\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ correspondent systématiquement à celles issues d'analyses par chromatographie ionique, sauf indication contraire.

Connaissant l'énergie ultrasonore, il est possible de calculer l'efficacité sonochimique (SE) ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) (Équation II-4) mesurant l'effet de la puissance acoustique et utile pour la comparaison de configurations de réacteur différentes.

Équation II-4

$$SE = \frac{n}{E_{US}} = \frac{v_{ion}^{vol} V_S}{P_{US}} 10^6$$

Où :

E_{US} : énergie ultrasonore ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

v_{ion}^{vol} : vitesse volumique de formation de l'ion considéré ($\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$);

V_S : volume de liquide sonifié (L);

P_{US} : puissance acoustique (W);

n : nombre de moles d'ion d'intérêt (I_3^- , NO_2^- , NO_3^- , H^+) formé sous l'effet des ultrasons (mol).

Il est possible de définir une efficacité sonochimique électrique effective SE_{ion}^{el} en substituant la puissance acoustique (P_{US}) par la puissance électrique effectivement consommée (P_C) en Équation II-4. Ce rapport permet de prendre en compte la dimension économique dans l'optimisation de paramètres sonochimiques.

L'effet du temps de sonification et de mesure en calorimétrie et dosimétrie est étudié de manière préliminaire en Annexe 7.

II.4.3 Mesures en boues

Les solides totaux (ST) sont quantifiés suite au séchage à 103-105 °C pendant 24 h de 100 mL de boues, selon la méthode standardisée 2540B (APHA *et al.* 1989). Les ST sont déterminés le jour de la réalisation du procédé. Les solides volatils (SV) sont quantifiés sur deux

échantillons congelés suite au séchage à 500°C pendant 60 min selon la méthode standardisée 2540D (APHA *et al.* 1989).

Le pH et le POR sont mesurés à l'aide du pHmètre/PORMètre Schott Gerate CG 837. L'étalonnage de la sonde de pH est effectué successivement avec des solutions tampon (HANNA Instruments) de pH=4,0 et pH=7,0. La sonde de pH est remplie de solution KCl 3,8 mol.L⁻¹ saturée en AgCl. La sonde de POR (Schott Geräte Gmbtt) est constituée d'une électrode de référence des chaînes de mesure combinées de type Ag/AgCl avec l'électrolyte KCl 3,0 mol.L⁻¹. Des solutions de calibrage (HANNA Instruments) HI 7021 Pt 240 mV à 25°C et HI 7021 Pt 470 mV à 25°C, conservées à température ambiante, sont utilisées pour vérifier la fiabilité de la mesure à température à laquelle le POR des étalons est certifié. Les électrodes de pH et de POR sont respectivement entreposées dans l'eau ultra-pure (18 MΩ) et dans une solution de KCl 3,0 mol.L⁻¹. Le pH et le POR dépendent de la température. Pour les essais de procédé METIX-AC ou METIX-AC-US, les valeurs indiquées dans les tableaux de résultats sont à 20°C. La différence moyenne entre la valeur attendue à 20°C et mesurée en solutions de calibrage de POR à la température de travail est prise en compte.

La solution de H₂O₂ (35%, Chimie plus) mère est dosée une fois par journée de lixiviation avec une solution de KMnO₄ (0,3 mol.L⁻¹) préparée par dissolution de KMnO₄ (98%, Acros Organics) dans l'eau ultra-pure (18 MΩ). 10 mL de H₂O₂ dilué par 10 de la solution mère sont dosés en présence de 1,3 mL de H₂SO₄ 9 N. Le virage de la coloration d'incolore à violet indique l'équivalence. La concentration mesurée sur 12 répliques sur l'ensemble de la période des essais en boues A2 et B est de 25±2%.

Toute la verrerie utilisée pour la conservation des prélèvements ou pour les digestions est respectivement laissée dans HNO₃ 15% (v/v) puis rincée à l'eau ultra-pure. Le choix de l'acide nitrique est justifié par son aptitude à dissoudre la matière organique.

La distribution de la taille moyenne des particules est analysée par un diffractomètre laser Malvern MastersizerS. 10 000 balayages sont réalisés par mesure, avec un pourcentage d'obscurité initial inférieur ou égal à 3% et une obscurité due à l'échantillon de 10%. L'intensité du faisceau laser est supérieure ou égale à 70% et l'encrassement entre les mesures est inférieur à 2%. Les mesures sont réalisées en triplicata en raison d'une grande variabilité de mesure, également observée par (Tiehm *et al.* 2001). Les échantillons sont analysés après agitation et dégazage de 10 min sous vide. En effet, la présence de bulles conduit à une obscurité de la cellule et un pic d'obscurité vers 100 μm. Les conditions de vitesse d'agitation et de pompage sont respectivement ("10", "2") en boues B non traitées et traitées par US et ("2", "2") en boues B traitées par METIX-AC et METIX-AC-US. En boues A2, les

conditions sont ("10", "10") quelque soit l'échantillon ("graduations" à l'appareil). Les conditions en boues B sont déterminées sur la base d'une minimisation du volume mesuré à 104 µm et à une maximisation du pic à 704 µm, pour minimiser la rupture des floccs par les conditions de mesure (Annexe 10). Les ultrasons ne sont pas utilisés avant l'analyse en phase d'homogénéisation. La taille de 10% (d_{10}), 50% (d_{50}), 90% (d_{90}) est exprimée. d_{50} est le paramètre le plus courant dans la littérature, ce qui facilite la comparaison, mais d_{10} et d_{90} sont exprimés pour définir le caractère minoritaire ou majoritaire éventuel de certaines variations de tailles de particules. L'incertitude (CV) est estimée à 14% sur la taille des particules et 25% sur le pourcentage de réduction de la taille des particules résultant (mesure de 7 réplicas en boues B non traitées).

II.5 Efficacités des procédés

II.5.1 Décontamination métallique

L'efficacité des procédés pour la décontamination métallique est assurée tout au long du temps de traitement par le suivi du pH, POR et la mesure de la concentration de métal en phase liquide. Le rendement de cinétique de solubilisation est déterminé selon l'Équation II-5.

$$\text{Équation II-5 Rendement de cinétique de solubilisation} = 100 \cdot \frac{([M]_{L,F}^{BT} - [M]_{L,F}^{BNT})}{[M]_S^{BNT} \cdot ST_{BNT}}$$

Avec :

$[M]_{L,F}^{BT}$: concentration en phase liquide après filtration des boues traitées par le procédé;

$[M]_{L,F}^{BNT}$: concentration en phase liquide après filtration des boues non traitées

$[M]_S^{BNT}$: teneur (mg.kg⁻¹ bs) déterminée par digestion partielle;

ST_{BNT} : ST en boues non traitées (g.L⁻¹)

Le produit $[M]_S^{BNT} \cdot ST_{BNT}$ correspond donc à la concentration par volume de boue liquide en boues dopées non traitées. La concentration finale est retranchée de la concentration de métal dans le blanc de lixiviation (préparé dans l'eau ultra-pure (18 MΩ));

Conformément à la réglementation du Ministère de l'Environnement du Québec (Environnement Québec 2004), les teneurs initiales en métaux et en phosphore total (P_T) des boues sont déterminées suite à une digestion partielle en triplicata avec HNO₃, H₂O₂ et HCl selon le protocole MENVIQ 89.12/213 Mét.1.3 sur des boues sèches. Les mesures sont

réalisées sur l'ensemble de la période de conservation. La qualité de la digestion est contrôlée par un sédiment certifié 710-513 CRM et un pseudo-certifié de boues « Standard Nathalie Meunier SNM » (Tableau II-10). Un étalon de chaque élément est digéré pour la recherche d'éventuels effets de matrice.

Les prélèvements pour la solubilisation des métaux sont réalisés à 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 160, 200 et 240 min. Les échantillons prélevés sont filtrés sur des disques en cellulose (20-25 µm) équivalents aux filtres Whatman 4 puis sur (i) Whatman 934 AH en fibre de verre (1,5 µm) pour les procédés METIX-AC et METIX-AC-US, (ii) Millipore AP 40 en fibre de verre (0,7 µm) pour les procédés US et AG. Pour chaque procédé, les échantillons initiaux et finaux sont filtrés sur 1,5 µm, 0,7 µm et sur filtres Millipore HNWP04700 en nylon (0,45 µm), seuil de filtration communément retenu pour définir la fraction soluble (Nickel & Neis 2007). La réduction du seuil de filtration moindre en procédés US et AG est destinée à réduire la part de solubilisation par les conditions acides de conservation devant celles dues au procédé lui-même.

Les membranes sont préalablement rincées 3 fois avec un mélange HNO₃ 2% (v/v) et HCl 6% (v/v), suivi de trois rinçages avec de l'eau ultra-pure.

Des fractionnements (Tessier *et al.* 1979b) sont réalisés en boues non dopées et dopées A2 et B juste après dopage, en procédés METIX-AC-1 et 2 et METIX-AC-US aux énergies spécifiques maximales et minimales par fréquence (boues B) et sur tous les procédés étudiés en boues A2 (Annexe 11). Les fractionnements sont réalisés en duplicata et la moyenne est calculée par fraction. Lorsque la siccité des échantillons de boues est inférieure à 30%, la concentration des réactifs d'extraction ajoutés par fraction est ajustée par proportionnalité au rapport des deux siccités pour limiter l'effet de dilution des réactifs. En présence de particules en suspension, les surnageants de centrifugation sont filtrés sur 1,5 µm. L'effet de la porosité de filtration sur la concentration mesurée, entre 1,5 µm et 0,45 µm (Annexe 11) est étudié sur les échantillons des procédés METIX-AC et en boues.

Le rendement de solubilisation déduit de l'extraction séquentielle ou rendement d'extraction séquentielle du procédé peut être déduit par l'Équation II-6.

$$\text{Équation II-6 Rendement d'extraction séquentielle} = 100 \bullet \frac{\left(\sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT} - \sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BT} \right)}{\sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT}}$$

Avec :

$\sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT}$: somme des teneurs par fraction en boues dopées non traitées ;

$\sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BT}$: somme des teneurs par fraction en boues traitées.

La qualité de l'extraction séquentielle est vérifiée à l'aide d'un sédiment certifié PACS-2 (Conseil National de la Recherche du Canada RNC CNRC) (Tableau II-10). Les étalonnages par métal et fraction sont indiqués au Tableau II-9. Les étalons sont acidifiés dans les mêmes conditions que les échantillons.

Les métaux d'intérêt (Cu, Zn) sont quantifiés par spectrométrie d'absorption atomique de flamme. Un spectromètre d'absorption atomique SHIMADZU AA-660 V-3 équipé d'un brûleur de largeur de tête de 10 cm avec une flamme air-acétylène est utilisé. Le temps d'intégration est de 5 sec par mesure. La mesure est répétée 2 fois voire 3 si le coefficient de variation est supérieur à 1%. Les échantillons, les échantillons dilués et les étalons destinés à l'analyse des métaux sont conservés dans HCl 5% (v/v). Les débits en air et acétylène sont respectivement de 8 et 2 L.min⁻¹. Les conditions d'analyse et étalonnages par fraction sont indiquées au Tableau II-8 et Tableau II-9.

Tableau II-8 Conditions d'analyse des métaux par absorption atomique de flamme

Élément	Longueur D'onde (nm)	Lampe Deutérium	Intensité (mA)	Gamme de concentration (mg.L ⁻¹) (10 points)
Cu	324,8	NON	2	0,1-15,0
Zn	213,9	OUI	4	0,01-1,51

Les solutions mères d'étalons en Cu (1 g.L⁻¹) et Zn (1 g.L⁻¹) sont préparées par dissolution à chaud de 1,000 g de métal dans respectivement 30+50 mL d'acide nitrique (Suprapur 65% (Merck) et 30 mL d'acide chlorhydrique 37% (Fisher). Les solutions sont diluées à 1 L par ajout d'eau ultra-pure (18,2 MΩ) pour obtenir une solution de concentration de 1,0 g.L⁻¹. Les solutions filles de même que les échantillons sont respectivement diluées et acidifiées à HCl 5% (v/v).

Afin de contrôler la qualité et la stabilité de l'analyse, une solution de contrôle Titrinorm Cu 1 g.L⁻¹ et Zn 1 g.L⁻¹ (VWR Prolabo) sont utilisées en dilution de facteur 1:100 et 1:1000 respectivement dans HCl 5% (v/v) (Tableau II-10).

Tableau II-9 Étalonnages et limites de détection des métaux selon les fractions d'extraction séquentielle (ES) – DP : digestion partielle

Élément	Fraction d'extraction séquentielle	Équation d'étalonnage: Y=AX ² +BX+C; Y: concentration (mg.L ⁻¹); X: aire (UA) (nombre de répliques)	Coefficient de détermination (R ²)	Limite de détection (mg.L ⁻¹)	Limite de détection (mg.kg ⁻¹ bs)
Cu	1	2,010±0,158 X ² + 15,970±1,768 X	0,9999	0,005	0,041
Cu	2	2,893±0,300 X ² + 12,967±1,103 X	0,9972	0,036	0,288
Cu	3a	2,463±0,493 X ² + 12,637±0,562 X	0,9999	0,013	0,269
Cu	3b	3,1074±0,860 X ² + 13,269±0,321 X	0,9999	0,015	0,303
Cu	4	2,901±0,864 X ² + 11,519±0,976 X	0,9993	0,0002	0,003
Cu	5	2,594±0,203 X ² + 10,243±0,503 X	0,9995	0,170	4,259 (ES) 34,076 (DP)
Zn	1	1,097±0,872 X ² + 3,432±0,354 X	0,9992	0,038	0,301
Zn	2	1,279±0,267 X ² + 2,797±0,202 X	0,9966	0,168	1,340
Zn	3a	1,586±0,484 X ² + 2,834±0,214 X	0,9992	0,103	2,063
Zn	3b	0,960±0,358X ² + 3,373±0,161 X	0,9992	0,070	1,450
Zn	4	1,644±0,269X ² + 2,644±0,192 X	0,9992	0,205	3,695
Zn	5	1,8470±0,1378X ² + 2,2585±0,0897 X	0,9984	0,021	0,171 (ES) 4,096 (DP)

Tableau II-10 Pourcentages d'écart en analyse des métaux en digestion partielle et en extraction séquentielle

Métal	Valeur attendue	Valeur attendue	Écart (%)	Écart (%)
	Cu	Zn	Cu	Zn
<i>Digestion partielle</i>				
CRM	468±5 mg.kg ⁻¹ bs	4 149±9 mg.kg ⁻¹ bs	-5±1%	27,3±0,2%
SNM	1 289±9 mg.kg ⁻¹ bs	678±8 mg.kg ⁻¹ bs	16±10%	-11±4%
<i>Extraction séquentielle</i>				
PACS-2	310 mg.kg ⁻¹ bs	354 mg.kg ⁻¹ bs	17±14%	0±20%
Contrôle Titrimétrie			<10%	<10%
Fraction 1	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	7±1	5±6
Fraction 2	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	5±2	5±6
Fraction 3a	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	1±1	2±3
Fraction 3b	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	2±1	4±5
Fraction 4	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	3±1	9±12
Fraction 5 et analyses de cinétiques de solubilisation	10 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	1±1	4±4

Un blanc HCl 5% (v/v) (0,6 mol.L⁻¹) et un blanc de lixiviation, réalisé dans 0,2 L d'eau ultra-pure, sont analysés.

Les interférences de matrice sont recherchées et quantifiées par les ajouts dosés (Équation II-7). Le pourcentage d'effet de matrice (Équation II-7) est pris en compte s'il est significatif dans les concentrations de métaux solubilisés et teneurs en boues dopées. Pour tous les essais, les ajouts dosés sont quantifiés sur l'échantillon prélevé à 240 min filtré sur 20-25 µm, puis sur 1,5 µm.

$$\text{Équation II-7 Effet de matrice} = 100 \cdot \frac{[M]^{\text{avec ajouts dosés}} - [M]^{\text{sans ajouts dosés}}}{[M]^{\text{ajout}}}$$

Avec :

$[M]^{\text{avec ajouts dosés}}$: concentration de l'élément dans l'échantillon contenant l'ajout dosé (mg.L⁻¹);

$[M]^{\text{sans ajouts dosés}}$: concentration de l'élément dans l'échantillon seul (mg.L⁻¹);

$[M]^{\text{ajout}}$: concentration de l'ajout dosé seul (mg.L⁻¹).

Tableau II-11 Conditions de réalisation des ajouts dosés

Procédé	US				METIX-AC, METIX-AC-US			
	B	B	A2	A2	B	B	A2	A2
Boues								
Métal	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Conc. dans l'échantillon avec ajouts dosés/	2	2	30	30	6	2	10	10
Conc. dans l'échantillon sans ajouts dosés (objectif)								
Facteur de dilution	1,5	3,8	8	8	17,1	416,7	6,0	125

II.5.2 Conservation des propriétés fertilisantes

La mesure de la DCO et P est réalisée en phase soluble (filtrat à 1,5 µm et 0,45 µm) aux instants initiaux et finaux, de même qu'en boues non traitées pour s'assurer de l'absence de modifications significatives de la composition des boues dans une même série d'essais (Beauchesne 2003). L'analyse porte à 1,5 µm par comparabilité avec les mesures réalisées dans la littérature pour le procédé METIX-AC. Les mesures à 0,45 µm, sont destinées à éviter que les variations éventuelles de la taille des particules ne masquent la variation de DCO et P. En effet, quelque soit le procédé, des particules résultant probablement de l'agglomération de

particules plus petites sous l'effet de conditions acides (H_2SO_4 0,2% (v/v), pH 2), de la congélation/décongélation ou du temps de conservation sont observées dans les échantillons prélevés aux instants initiaux et finaux et filtrés sur 1,5 μm .

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est une mesure, en équivalents d'oxygène (mg/L), de la teneur en matière organique oxydable chimiquement, incluant certains sels minéraux oxydables (sulfures, sulfites) (Degrémont 1989).

La détermination de la DCO (Tableau II-12) se fait par oxydation, par un excès connu de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, 99,9%) sous forme d'acide chromique (jaune) dans une solution d'acide sulfurique (Merck 95-97%) portée à ébullition à reflux pendant 2 h dans des tubes de type « Hatch high range dichromate COD Reagents vials (0-1500 mg/L) ». Les ions Ag^+ (Ag_2SO_4 , Fischer Scientific) jouent le rôle de catalyseurs d'oxydation.

Les ions Hg^{2+} (HgSO_4 , Prolabo 97,7%) permettent d'éviter l'interférence avec les ions chlorures ((AFNOR 1986) norme NFT90-101, équivalente ISO 6060), qui peuvent réduire les ions dichromate en Cr^{3+} et former du dichlore. La DCO est déterminée en échantillons acidifiés avec H_2SO_4 0,2% (v/v) (filtrations à 1,5 μm) et HCl 5% (v/v) (filtration à 0,45 μm). Dans nos échantillons, en prenant une teneur maximale de 50-80 $\text{kg Fe}^{3+} \cdot \text{t}^{-1}$ bs, la concentration en ions Cl^- présents dans un volume réactionnel total de DCO de 7,5 mL est respectivement de 0,4 à 0,6 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (boues A2, H_2SO_4 0,2% (v/v)), 2,0 à 3,2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (boues B, H_2SO_4 0,2% (v/v)) et 21,3 à 24,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (boues B, HCl 5% (v/v)). La norme AFNOR (NFT90-101) recommande un rapport HgSO_4/Cl (m/m) d'environ 10 lorsque la concentration en Cl^- est entre 1,5 et 3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ tout en précisant qu'une élévation de l'absorbance dans cette gamme reste observée en raison du complexe. Au delà de la concentration de 3 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en Cl^- , le complexe HgCl_2 rend les mesures non représentatives (AFNOR 1997). De ce fait, les facteurs de dilutions sont donc (1:1) (boues A2), 1:25 (boues B) en sonification et 1:50 en procédés METIX-AC et METIX-AC-US. Le rapport HgSO_4/Cl soit respectivement de 24 et de 41-43 aux instants initiaux et finaux (HCl 5% (v/v)). De plus, les facteurs de dilution sont déterminés de sorte à se placer en milieu de gamme, au-delà de la limite de détection et en maintenant une quantité significative de matière organique. Le volume initial prélevé est systématiquement de 1 mL pour que les incertitudes sur le prélèvement initial soient les mêmes.

La fraction initiale de DCO soluble n'est pas significativement différente selon que l'acide HCl 5% (19 \pm 10%) ou H_2SO_4 0,2% (24 \pm 10%) soient utilisés. Cet effet est supposé non significatif pour celles de P.

Par ailleurs, H_2O_2 , à une concentration initiale d'au maximum $5,2 \pm 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ en boues, réagit par oxydation avec les ions Fe^{2+} en procédé de type Fenton et avec la matière organique, présente à raison de $21,0 \pm 0,6 \text{ g.L}^{-1}$ dans l'ensemble des essais. Il est donc envisageable que tout H_2O_2 est consommé et une interférence sur la mesure de DCO (Kang *et al.* 1999) n'est donc pas envisageable.

L'étalonnage est réalisé à partir d'une solution de $2\ 000 \text{ mg.L}^{-1}$ d'hydrogénophthalate de potassium ($HOOC_6H_4COOK$), dilué le jour de la mesure.

Tableau II-12 Étallonages et limites de détection pour la DCO et le phosphore

Paramètre	Gamme d'étalonnage (mg.L^{-1})	Équation d'étalonnage: $Y=AX^2+BX+C$; Y: concentration (mg.L^{-1}); X: aire (UA)	Coefficient de détermination (R^2)	Limite de détection (mg.L^{-1})	Limite de détection (mg.kg^{-1} bs)
P	0-1,6	$1,95 \pm 0,06 X$	0,9942	0,02-0,01	4,41-1,31
DCO	50-1000	$1111,0 \pm 42,2 X$	0,9953	5,3	250

Le Degré de Désintégration de la DCO (DD_{DCO}) (Équation I-45) est déterminé en quantifiant la DCO de boues humides ($0,2 \text{ g bs}$), laissées en présence de NaOH à 1 mol.L^{-1} (24 h , 20°C) (Bougrier *et al.* 2005) sous agitation dans $0,1 \text{ L}$ puis filtrées sur $1,5 \mu\text{m}$ et $0,45 \mu\text{m}$ et rediluées par 5. Le facteur de dilution est donc de 50, comme celui des boues non traitées.

L'absorbance des ions Cr^{6+} consommés est mesurée à 425 nm avec une correction de fond entre 410 et 525 nm pour prendre en compte la turbidité de l'échantillon observée à 525 nm . La méthode basée sur la consommation des ions Cr^{6+} AFNOR NFT90-101 (AFNOR 1997), basée sur un pic d'absorbance plus fin et plus intense que celui de Cr^{3+} formé à 600 nm (APHA *et al.* 1989), rend la correction de fond fiable. Le CV est respectivement réduit de 50 à 29% pour les mesures de DCO en boues non traitées et de 39 à 32% pour les mesures initiales en phase soluble.

En raison de l'hétérogénéité des échantillons dilués de boues non traitées et de filtrats, les mesures sont réalisées en duplicata/triplicata voire 4 fois ($CV=29\%$) en raison de CV variant en moyenne de 40 à 94% lors de mesures en duplicata à 29%. La variabilité de répétabilité est de 5% (METIX-AC2). Une agitation magnétique de boues non traitées pendant 4 à 9 h ne présente pas d'effet significatif par rapport à une agitation manuelle. Les mesures sont réalisées en cuve de $0,2 \text{ cm}$ d'épaisseur de sorte que l'absorbance soit inférieure à 1.

La DCO en boues non traitées est déterminée après dilution ((1:10 (v/v) (boues A2)), (1:100 (v/v) (boues B)) dans l'eau osmosée d'un volume de boues correspondant à une masse sèche de 0,3 g (boues A2); 0,2 g (boues B).

En eau usée, la dénomination du phosphore soluble (P_S) a évolué de phosphore inorganique soluble à phosphore réactif soluble. Ainsi, outre les ions orthophosphates habituellement considérés dans cette fraction, certains auteurs proposent que n'importe quelle forme (I.1.1.2) de phosphore, telle la forme organique hydrolysée, puisse être considérée (Choi *et al.* 2009). Le phosphore soluble total en échantillons filtrés sur une membrane Whatman 934 AH et le phosphore total en échantillons digérés par digestion partielle sont déterminés par la méthode de dosage des orthophosphates AFNOR EN 1189:1996 (AFNOR 1997) (Tableau II-12). L'acide sulfo-nitrique recommandé par ce protocole pour le dosage de phosphore total (P_T) est donc substitué par commodité par HNO_3 , H_2O_2 et HCl , utilisés en digestion partielle. Les analyses sont réalisées en duplicata (A2) à triplicata (B). Le CV varie de 6 à 10% en moyenne en boues A2 et jusqu'à 30% en boues B. Les ions orthophosphates réagissent avec les ions molybdate et antimoine en milieu acide sulfurique pour former un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique en un complexe de molybdène fortement coloré en bleu. L'absorbance mesurée à 880 nm, avec une correction de fond à 430 nm. La correction de turbidité n'est pas réalisée car la mesure est confondue avec la limite de détection de la méthode (-1%) de l'absorbance associée à l'échantillon.

Dans le cadre de notre étude, les interférences potentielles restent négligeables, c'est-à-dire avec un effet inférieur à 5%, si la concentration des métaux de transition: Fe, Cu et Zn n'excède pas $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ en échantillon non dilué (40 mL d'échantillon dans 50 mL de volume réactionnel). Or les concentrations en Fe(III), Cu (II) et Zn (II) sont respectivement estimées à $1,33 \pm 0,31 \text{ g.L}^{-1}$, $0,02 \pm 0,01 \text{ g.L}^{-1}$ et $0,12 \pm 0,04 \text{ g.L}^{-1}$ (en prenant un rendement de solubilisation de Cu et Zn entre 50 et 100%) en boues B et A2. Une dilution d'un facteur de 200 permet donc de négliger les interférences dues à Fe et de ce fait celles dues à Cu et Zn en filtrat de procédés METIX-AC et METIX-AC-US.

Il est possible de déduire le rendement de solubilisation de la DCO et de P, par la différence des valeurs finale et initiale rapportée à la valeur en boues non traitées.

II.5.3 Conditionnement

L'évaluation de la qualité visuelle de floc porte sur l'aspect structurel général de la boue, la taille et la résistance du floc et permet une première sélection de quelques polymères avec leur dosage approximatif en boues. La qualité du conditionnement et de la déshydratation est

évaluée par le Temps de Succion Capillaire (TSC) et la siccité du gâteau de filtration (20-25 μm). La mesure de la siccité et du TSC permet de sélectionner finalement un polymère et de déterminer plus précisément les doses de polymères.

Les polymères cationiques (Zetag 7654, Percol 789), anioniques (Magnafloc 10, Magnafloc 1011, Magnafloc 919), non ionique (Magnafloc 333) et la combinaison du polymère Zetag 7654 (99,5%) (m/m) avec le coagulant $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]10\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën) (0,5%) (m/m) sont essayés. La concentration de chaque polymère et $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]10\text{H}_2\text{O}$ est de $1,00 \pm 0,04 \text{ g.L}^{-1}$ en solution mère.

La solution de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_610\text{H}_2\text{O}$ est préparée par agitation vigoureuse pendant 2 h, puis laissée reposer une nuit avant utilisation. La solution doit être jaune et est conservée au frigo à l'abri de la lumière (discussion avec I. Beauchesne). Les polymères sont conservés au maximum 2 jours à 5°C .

Le TSC est préféré à la Résistance Spécifique à la Filtration qui présente l'inconvénient d'être laborieuse et peu pratique. De plus, cette deuxième méthode est basée sur la mesure de la concentration de solides dans le filtrat et il a été observé que les résultats peuvent être altérés en filtration par un bris discret de papier filtre ou une force d'agitation sur des floccs fragiles. Il est alors recommandé de mesurer la turbidité de surnageant de décantation, à condition que cette quantité soit suffisante (Beauchesne 2003). Par ailleurs, une modélisation statistique indique que la siccité dépend principalement des caractéristiques du polymère et non de la dose si celle-ci est ajustée en fonction de la teneur en matière sèche. Le TSC dépend des caractéristiques et de la dose (Saveyn et al. 2008).

Le TSC (I.2.5.2) est mesuré avec l'appareil CST Unit (Capillary Succion Timer) type 304M, de Venture Innovations (Triton Electronics Ltd.). L'échantillon est versé dans un cylindre creux (diamètre de 1,8 cm), déposé sur une membrane filtrante (filtre Whatman No.17, chromatography grade).

Pour chaque essai, la dose de polymère permettant le plus grand abaissement de TSC est déterminée sur au moins 2 valeurs: $2,5 \pm 0,1$ et $4,6 \pm 0,1 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$, avec au moins 2 répliques, sur une prise d'essai de 100 mL de boues. Après ajout des polymères aux boues non conditionnées, le mélange est transvasé 5 fois d'un bécher à l'autre, puis agité à la main avant mesure du TSC.

Le TSC est également mesuré en boues non traitées non conditionnées pour prendre en compte leur évolution entre les procédés. L' *Abattement de TSC* est calculé en prenant en compte le TSC des boues conditionnées, non traitées et traitées (Équation II-8), à la dose de polymère retenue.

$$\text{Équation II-8 Abattement de TSC} = 100 \cdot \frac{TSC^{\text{boue non traitée}} - TSC^{\text{boue traitée}}}{TSC^{\text{boue non traitée}}}$$

L'abattement de TSC peut donc être négatif et plus les valeurs sont proches de 100%, meilleur est le conditionnement.

L'abattement de TSC moyen est calculé sur la base des valeurs moyennes de TSCs mesurées en boues non traitées et traitées.

La siccité est mesurée à la teneur de polymère correspondant au TSC le plus faible. La siccité est mesurée sur 2 filtres Whatman 4 et un filtre Revol, plus résistants que les premiers à la réduction de pression par le vide. Une comparaison des siccités mesurées en boues sonifiées indique une différence non significative: 3,9% (2 filtres Whatman) et 4,6±0,8% (un filtre Revol). Les filtres portant les boues déshydratées sont ensuite laissés à l'étuve à 103-105 °C pendant 24 h.

La sélection du volume de boues utilisé pour la mesure de la siccité des boues non traitées et traitées repose sur l'objectif d'obtenir le maximum de boues la plus sèche possible en tenant compte de la surface de filtration. Sur une gamme comprise entre 15 et 100 mL, le volume permettant d'obtenir sur deux séries (METIX-AC-2 et METIX-AC-US-1 ($f=504$ kHz, $E_S=193\pm 52$ kJ.kg⁻¹ bs)) la siccité la plus faible significativement est 25 mL, sur 15 min de filtration sur un support de filtration de 150 mm de diamètre en Buchner de 1L.

Le rapport entre la siccité de la boue traitée conditionnée par rapport à la boue non traitée conditionnée est calculé. Plus ce rapport est grand, meilleur est le conditionnement.

La répétabilité (CV) sur la mesure de TSC et de siccité (25 mL 15 min) est respectivement de 15% (24x2/3 répliques) et 7% (11 répliques, siccité de boues B non traitées, 2,4 kg.t⁻¹ bs) en moyenne sur les mesures en boues non traitées ou traitées quel que soit le procédé et appliquée lorsque les mesures n'ont été réalisées qu'une seule fois. Toutes les mesures de TSC et siccité sont réalisées le jour même.

La siccité n'est représentative que si le volume à déshydrater n'excède la capacité du filtre, liée à sa surface et que si la filtration est réalisée sur la même durée et le même volume par type de traitement. Le temps de filtration est de 15 min. Ce temps est considéré comme suffisant pour une déshydratation significative.

II.5.4 Coût

L'évaluation du coût (Équation II-9) prend en compte :

- la consommation électrique des ultrasons, basée sur la puissance électrique nominale (P_{Ae}) (W), affichée à l'amplificateur de puissance, le temps de sonification t_{US} (min), la teneur en matière sèche ST ($g.L^{-1}$) (Tableau II-4) et le volume sonifié V_S (L). En toute représentativité, il conviendrait de tenir compte de la puissance électrique effectivement consommée par l'ensemble ultrasons-agitateur-refroidissement, P_C^T (Équation 0-5, Annexe 6). En usage domestique, le coût est de $C_{el} = 0,06 \text{ \$.kWh}^{-1}$ (données HydroQuébec, Québec, 01/04/2009) et $0,1 \text{ €.kWh}^{-1}$ (EDF, 15/08/2009).
- le coût des réactifs de lixiviation et de conditionnement en fonction de leur teneur (entre crochets en $kg.t^{-1}$ bs (Équation II-9)): H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4} = 80 \text{ \$.t}^{-1}$, 57 €.t^{-1}), Fe^{3+} ($C_{Fe^{3+}} = 850 \text{ \$.t}^{-1}$, 607 €.t^{-1}), H_2O_2 ($C_{H_2O_2} = 1700 \text{ \$.t}^{-1}$, 1214 €.t^{-1}), Zetag 7654 ($C_{Zetag\ 7654} = 7000 \text{ \$.kg}^{-1}$, 5000 €.kg^{-1}), $Na_4(FeCN)_6$ ($C_{Na_4(FeCN)_6} = 43550 \text{ \$.kg}^{-1}$, 31107 €.kg^{-1}) (Beauchesne 2003). Le coût des réactifs qui auraient été nécessaires à la neutralisation des boues et du lixiviat issus de la déshydratation n'est pas pris en compte.

Les coûts sont indiqués en \$, puisque les coûts de réactifs sont des données canadiennes.

Dans une approche à grande échelle, le coût de transport des boues devrait être pris en compte, il est inversement proportionnel à la siccité des boues conditionnées.

Équation II-9 $Coût = \{Coût\ réactifs\} + \{Coût\ ultrasons\}$

$$Coût = \left\{ \begin{aligned} &10^{-3} \cdot ([H_2SO_4] \cdot C_{H_2SO_4} + [Fe^{3+}] \cdot C_{Fe^{3+}} + [H_2O_2] \cdot C_{H_2O_2} + \\ &[Zetag\ 7654 - Na_4(FeCN)_6] (\%_{Zetag\ 7654} \cdot C_{Zetag\ 7654} + \%_{Na_4(FeCN)_6} \cdot C_{Na_4(FeCN)_6})) \end{aligned} \right\} + \left\{ \frac{P_{Ae} \cdot t_{US} \cdot 10^{-3} \cdot C_{el}}{60 \cdot ST \cdot V_S \cdot 10^{-6}} \right\}$$

$$Coût = \left\{ \begin{aligned} &10^{-3} \cdot ([H_2SO_4] \cdot 80 + [Fe^{3+}] \cdot 850 + [H_2O_2] \cdot 1700 + \\ &[Zetag\ 7654 - Na_4(FeCN)_6] (\frac{99,5}{100} \cdot 7000 + \frac{0,5}{100} \cdot 43550)) \end{aligned} \right\} + \left\{ \frac{P_{Ae} \cdot t_{US} \cdot 10^{-3} \cdot 0,06}{60 \cdot ST \cdot V_S \cdot 10^{-6}} \right\}$$

CHAPITRE III CARACTÉRISATION DE RÉACTEURS SONOCHIMIQUES

III.1 Comparaison de méthodes de caractérisation de réacteurs sonochimiques à 366 kHz à différentes configurations de réacteur

Cette partie a fait l'objet d'une publication (de La Rochebrochard d'Auzay *et al.* 2010) (Annexe 8).

III.1.1 Introduction

Plusieurs applications de l'irradiation ultrasonore sont basées sur les effets chimiques, physiques et mécaniques des ultrasons (I.3.2) (Ashokkumar & Grieser 1999). Plusieurs méthodes permettent de caractériser les différents effets des ultrasons en calorimétrie (II.4.2) et dosimétrie (II.4.2.2). L'utilisation d'un dosimètre chimique est recommandée pour fournir des résultats répétables (Crum 1995).

Cependant, la multiplicité des systèmes réactionnels utilisés rend la comparaison difficile entre différentes études, en fonction de la représentativité de chaque système réactionnel quant à la production effective de radicaux. Plusieurs études portent sur la comparaison de la puissance acoustique déterminée dans l'eau avec des systèmes réactionnels, telle que la réaction de Weissler en termes de vitesses de production (Kimura *et al.* 1996) ou d'énergie requise (Löning *et al.* 2002). Un rendement énergétique pour la formation de radicaux par unité d'énergie acoustique est estimé à $5 \cdot 10^{-6} \text{ J.J}^{-1}$ à une fréquence de 20 kHz, mais ne prend pas en compte l'énergie dépensée dans l'opération de mélange (Kuijpers *et al.* 2002). Cependant, à notre connaissance, peu d'études ont examiné et comparé plusieurs systèmes réactionnels à la calorimétrie pour quantifier la production de radicaux (Koda *et al.* 2003). L'objectif de cette partie est de comparer les différentes méthodes de caractérisation, via l'étude de paramètres opératoires, afin d'évaluer l'efficacité sonochimique d'un réacteur cavitationnel. Les méthodes sélectionnées sont la calorimétrie et la dosimétrie basée sur l'oxydation d'iodure de potassium et la formation des ions nitrite et nitrate. Les facteurs étudiés sont la température, la puissance acoustique, la puissance acoustique volumique et la configuration de réacteur (II.3.1). La spectrophotométrie est comparée à la chromatographie ionique en tant que méthode de quantification des ions nitrite et nitrate.

Dans cette partie, la hauteur de liquidé sélectionnée en réacteur 1 est de 132 mm et correspond à un volume sonifié de 0,4 L. Dans ces conditions, 80% du volume total est utilisé tout en évitant des pertes de matière hors de la cellule réactionnelle. En réacteur 2, une hauteur de liquide de 252 mm est choisie, soit un volume de 2,0 L et 70% du volume total. Ce deuxième choix est réalisé dans la perspective d'une application des ultrasons à plus grande échelle. Dans cette partie, l'étude porte donc à une fréquence de 365 kHz environ, pour favoriser au maximum les effets sonochimiques sur la base de la littérature.

III.1.2 Effet de la température

La variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température du liquide sonifié est représentée à la Figure III-1.

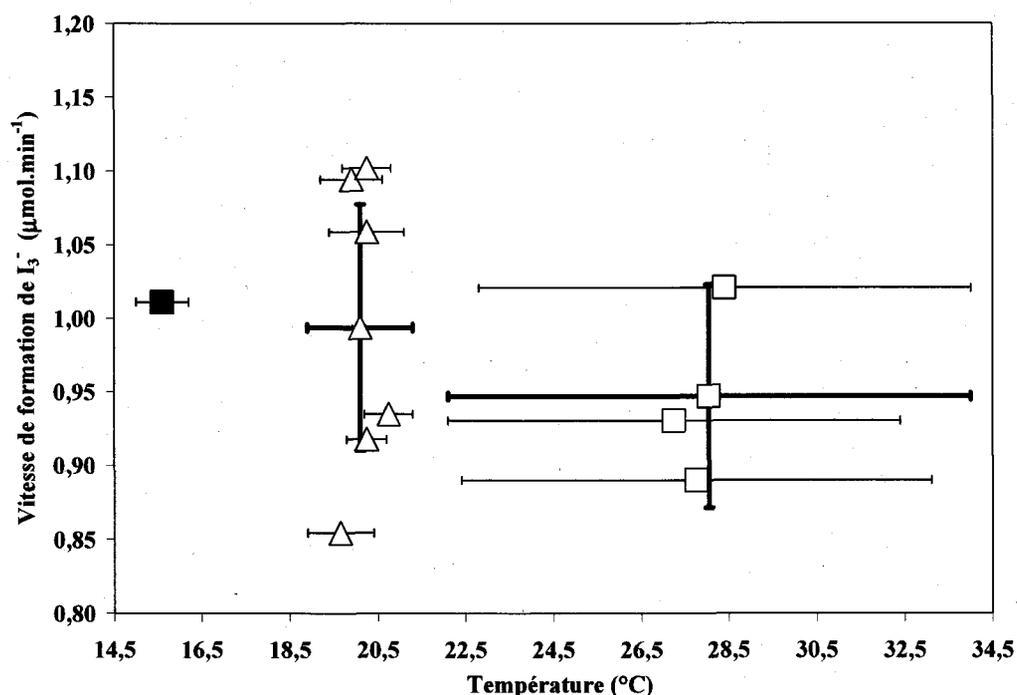


Figure III-1 Variation de la vitesse de formation ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) de I_3^- en fonction de la température régulée du liquide: 15,6 \pm 0,6 $^{\circ}\text{C}$ (■), 20,1 \pm 1,2 $^{\circ}\text{C}$ (Δ), non régulée (28,1 \pm 6,0 $^{\circ}\text{C}$) (□)– réacteur 1, transducteur P1-89, f=365 kHz, P_{US} =18,9 \pm 2,5 W, V_S =0,4 L

La variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la température n'est pas significative dans les conditions de l'étude, que la température soit régulée à 15,6 \pm 0,6 $^{\circ}\text{C}$, 20,1 \pm 1,2 $^{\circ}\text{C}$ ou non régulée (28,1 \pm 6,0 $^{\circ}\text{C}$).

Ce résultat est contradictoire par rapport à de nombreuses études (Entezari & Kruus 1994), (Kirpalani & McQuinn 2006). L'existence d'un optimum de température, compris entre 12,5 et 37,5°C, pour la formation de I_3^- a été mis en évidence à 900 kHz. Cependant, les puissances acoustiques, comprises entre 70 W.L⁻¹ et 760 W.L⁻¹ sont bien plus élevées que la nôtre et la gamme de température, comprise entre 0 et 50°C, est plus étendue (Entezari & Kruus 1994). Or l'optimum est basé sur le fait qu'une augmentation de la température, majorant la pression de vapeur du système (Mason & Lorimer 2002b), favorise la formation de bulles et réduit l'intensité acoustique requise (Löning *et al.* 2002). Cependant, une part de l'énergie issue de l'effondrement est utilisée dans la phase de condensation (Thompson & Doraiswamy 1999). La gamme de température restreinte, additionnée dans ce cas d'un effet de puissance acoustique volumique, est supposée expliquer qu'un tel effet ne soit pas observé dans notre étude.

La température de 20°C est choisie car elle correspond à la température initiale de l'eau avant sonification. Dans l'ensemble de cette partie (Chapitre III), le fait que la gamme d'étude soit large (20,0±5,0°C) (II.4.2.2) n'a donc pas d'effet significatif.

III.1.3 Comparaison de techniques analytiques: spectrophotométrie versus chromatographie ionique

La comparaison des vitesses de formation de NO_2^- et NO_3^- déterminées après analyses par spectrophotométrie et par chromatographie ionique est donnée dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 Comparaison des vitesses de formation de NO_2^- et NO_3^- déterminées après analyses par spectrophotométrie (Spec) et chromatographie ionique (CI)

		Réacteur 1 (f=365 kHz V _s =0,4L)	Réacteur 2 (f=367 kHz, V _s =2,0L)			
Puissance acoustique (W)		19,1±2,5	8,4±0,1	13,6±1,3	21,6±1,1	27,8±1,9
	NO_3^- (CI)	10,17±0,30 ¹	0,20 ¹	0,40±0,02 ¹	1,01±0,04 ¹	2,21±0,12 ³
Vitesse de formation des ions (10 ⁻³ UA. min ⁻¹)	NO_2^- (CI)	31,54±0,59 ¹	0,88±0,02 ¹	1,90±0,04 ¹	3,08±0,79 ³	4,93±1,13 ⁴
	NO_2^- + NO_3^- (CI)	41,70±0,66 ⁵	1,08±0,03 ²	2,29±0,06 ²	4,08±0,08 ³	7,15±0,01 ³
	NO_2^- + NO_3^- (Spec)	57,6±19,0 ⁵	1,25±0,25 ²	2,83±0,47 ²	4,87±0,65 ³	6,23±1,06 ³

ⁱ indique le nombre de réplcas

Les ions NO_2^- et NO_3^- absorbent à la même longueur d'onde de 203 nm: les coefficients d'extinction molaire sont respectivement de $9873 \pm 239 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $5500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. De plus, les ions nitrite peuvent être oxydés en nitrate en présence de radicaux hydroxyle (Mark *et al.* 2000). En raison d'absorptions relatives non négligeables des deux ions, seule une expression de la somme des vitesses de formation des ions NO_3^- et NO_2^- en UA.min^{-1} est représentative de l'analyse par spectrophotométrie. En revanche, de telles vitesses ne sont comparables que si elles sont rapportées au même volume de liquide sonifié. Par conséquent, les vitesses déterminées après analyse par chromatographie ionique exprimées en $\mu\text{mol.min}^{-1}$ doivent nécessairement être converties en UA.min^{-1} (largeur de cellule de 5 cm). La somme des vitesses de formation de NO_3^- et NO_2^- (analyse par chromatographie ionique) n'est pas significativement différente de la somme des vitesses de formation des ions NO_3^- et NO_2^- (analyse par spectrophotométrie) quelle que soit la puissance acoustique et le réacteur, excepté à une puissance acoustique de $21,6 \pm 1,1 \text{ W}$ en réacteur 2. Dans ce cas, les valeurs restent similaires et la vitesse de formation des ions NO_3^- par chromatographie ionique a été déterminée sur une seule expérimentation. Ces résultats laissent supposer une différence non significative entre les analyses par spectrophotométrie ou par chromatographie ionique dans les conditions de l'étude. Les mesures en spectrophotométrie sont plus simples à réaliser. L'incertitude expérimentale, quantifiée par le coefficient de variation, varie entre 13 et 23% par spectrophotométrie, quel que soit le nombre de réplicas, probablement en raison de la variation de la pression atmosphérique en diazote. Des incertitudes similaires sont obtenues par chromatographie ionique à nombre de réplicas similaire. La spectrophotométrie reste une méthode fiable pour la mesure de la somme des vitesses de formation de nitrite et nitrate, et est confirmée par les mesures initiales et finales par chromatographie ionique.

Il est donc fiable de poursuivre les analyses de formation de la somme des ions nitrate et nitrite par spectrophotométrie tout en mesurant les concentrations initiales et finales par chromatographie ionique.

Dans cette étude, la discussion quantitative en termes de vitesses de formation ($\mu\text{mol.min}^{-1}$) et d'efficacités sonochimiques exprimées en mol.J^{-1} porte de ce fait sur les valeurs issues d'analyse par chromatographie ionique.

III.1.4 Dosimétrie par l'oxydation de KI vs dosimétrie des ions H^+ , NO_2^- et NO_3^-

III.1.4.1 Étude avec le transducteur P1-89

La variation des vitesses de formation de I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ en fonction de la puissance acoustique en réacteur 1 et 2 est respectivement représentée sur la Figure III-2 a et b.

La variation des vitesses de formation de I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ sous l'effet de la sonification en fonction de la puissance acoustique est présentée dans le Tableau III-2.

Une augmentation de la vitesse de production des ions I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ (Figure III-2) avec la puissance acoustique est observée. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur la nature de la régression de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique (Figure III-2). Dans le même domaine de fréquences, une variation linéaire de la vitesse de formation de tri-iodure en fonction de la puissance est observée à 900 kHz, sur la gamme de puissance acoustique 8-76 W (Entezari & Kruus 1994).

La comparaison de la calorimétrie avec la dosimétrie par les ions I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ est donnée par les efficacités sonochimiques. Les efficacités sonochimiques tendent à augmenter avec la puissance acoustique quel que soit le système réactionnel (I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+) considéré (Tableau III-2). La variation des vitesses de formation avec la puissance acoustique n'est donc probablement pas linéaire. L'augmentation des vitesses de production des ions I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ est attribuable théoriquement à une augmentation de la taille maximale (Mason & Lorimer 2002b) (Équation I-16), de la température (Équation I-14) et de la pression (Équation I-15) maximale des bulles de cavitation avant implosion (Adewuyi 2001). De ce fait le nombre de radicaux (Équation I-20) produits par cavité gazeuse implorée augmente.

La vitesse de formation des ions NO_2^- est significativement ($p \leq 0,05$) plus élevée que celle des ions NO_3^- et significativement plus faible que celle des ions I_3^- par puissance acoustique et par réacteur, quels que soient le réacteur et la puissance acoustique (Figure III-2, Tableau III-2). Ces différences relatives sont probablement attribuables à des mécanismes radicalaires de formation différents entre les ions I_3^- (Équation II-3 (Entezari & Kruus 1994)) par rapport aux ions NO_3^- et NO_2^- (Mark *et al.* 2000). Les efficacités sonochimiques dans les deux réacteurs pour les différents systèmes réactionnels (I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+) sont calculés (Tableau III-2) et comparés en fonction de la puissance acoustique (Figure III-3).

Tableau III-2 Variation des vitesses de formation ($v_{\text{formation}}$), des efficacités sonochimiques (SE) associées à I_3^- , NO_2^- , NO_3^- et H^+ en fonction de la puissance acoustique (P_{US}) en réacteur 1 et 2 avec le transducteur P1-89

	Réacteur 1 (f=365 kHz)				Réacteur 2 (f=367 kHz)			
V_s (L)	0,4				2,0			
Hauteur d'eau (h)	132				252			
P_{US}^a (W)	6,5±0,5	8,9±0,6	15,3±1,1	19,0±2,6	8,7±0,4	12,8±2,0	21,4±1,3	27,5±2,2
$v_{\text{I}_3^-}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,14±0,03 ⁴	0,25±0,04 ⁴	0,66±0,08 ⁴	0,99±0,08 ⁴	0,99±0,08 ⁴	0,09±0,01 ⁵	0,22±0,01 ⁶	0,46±0,05 ⁴
$v_{\text{NO}_3^-}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)				0,08 ¹	0,08 ¹	0,01 ¹	0,02 ¹	0,04 ¹
$v_{\text{NO}_2^-}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)				0,45±0,01 ¹	0,45±0,01 ¹	0,06 ¹	0,14 ¹	0,22±0,06 ³
v_{H^+} ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)				2,28±0,63 ⁵	2,28±0,63 ⁵	0,31±0,19 ²	0,61±0,39 ²	0,87±0,75 ²
SE_{KI} ($10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)	3,6±0,9*	4,6±0,8*	7,1±1,0**	8,8±1,4**	1,8±0,2	3,0±0,4*	3,6±0,5*	3,8±0,4*
$\text{SE}_{\text{NO}_3^-}$ ($10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)				0,71±0,09	0,16±0,01	0,20±0,02	0,31±0,02	0,54±0,05
$\text{SE}_{\text{NO}_2^-}$ ($10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)				4,0±0,5	1,3±0,2	1,7±0,2*	1,7±0,5*	2,1±0,5*
SE_{H^+} ($10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)				19,9±6,1	6,1±3,7*	7,5±4,9*	6,7±5,8*	9,2±1,7*

¹ indique le nombre de répliques.

^a Exprimés en valeurs médianes associées à I_3^- d'une part et à NO_2^- , NO_3^- et H^+ d'autre part pour simplification.

Les valeurs exactes sont indiquées dans le texte.

*, ** désignent des valeurs significativement non différentes par système réactionnel.

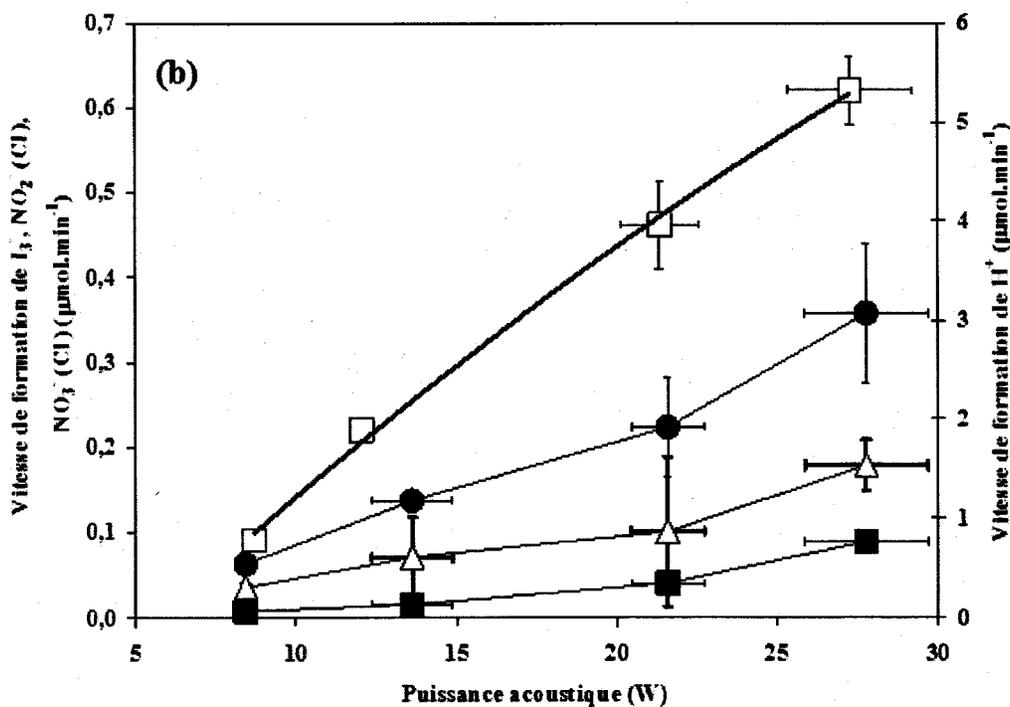
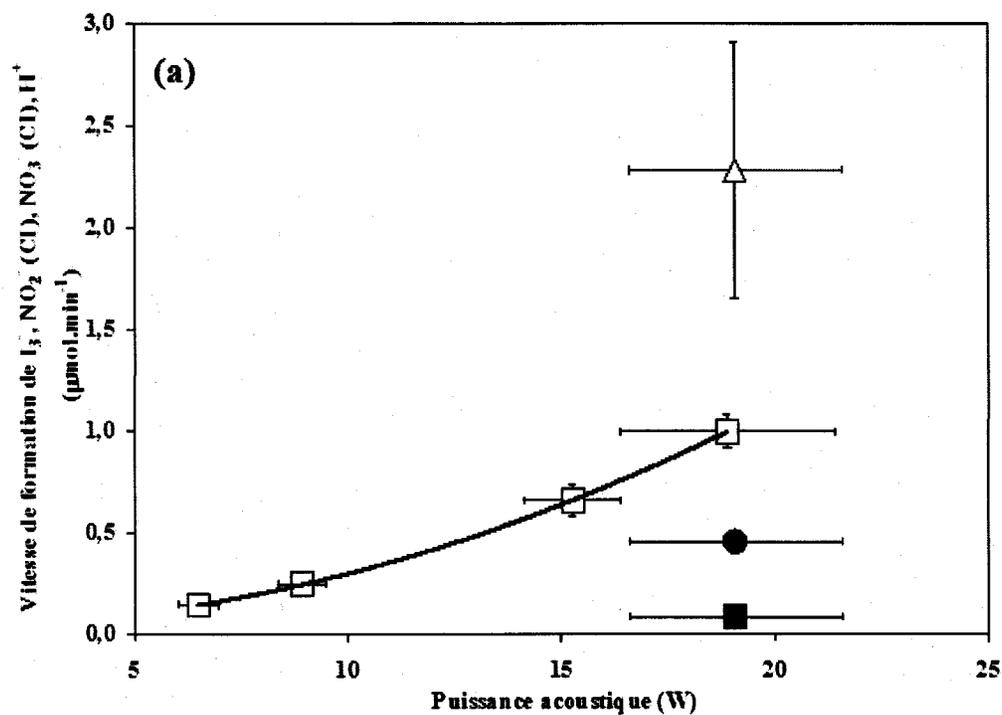


Figure III-2 Variation des vitesses de formation ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) de I_3^- (\square), NO_2^- (\bullet), NO_3^- (\blacksquare), H^+ (\triangle), en fonction de la puissance acoustique (W) avec le transducteur P1-89 – (a) réacteur 1, $f=365$ kHz, $V_S=0,4$ L; (b) réacteur 2, $f=367$ kHz, $V_S=2,0$ L

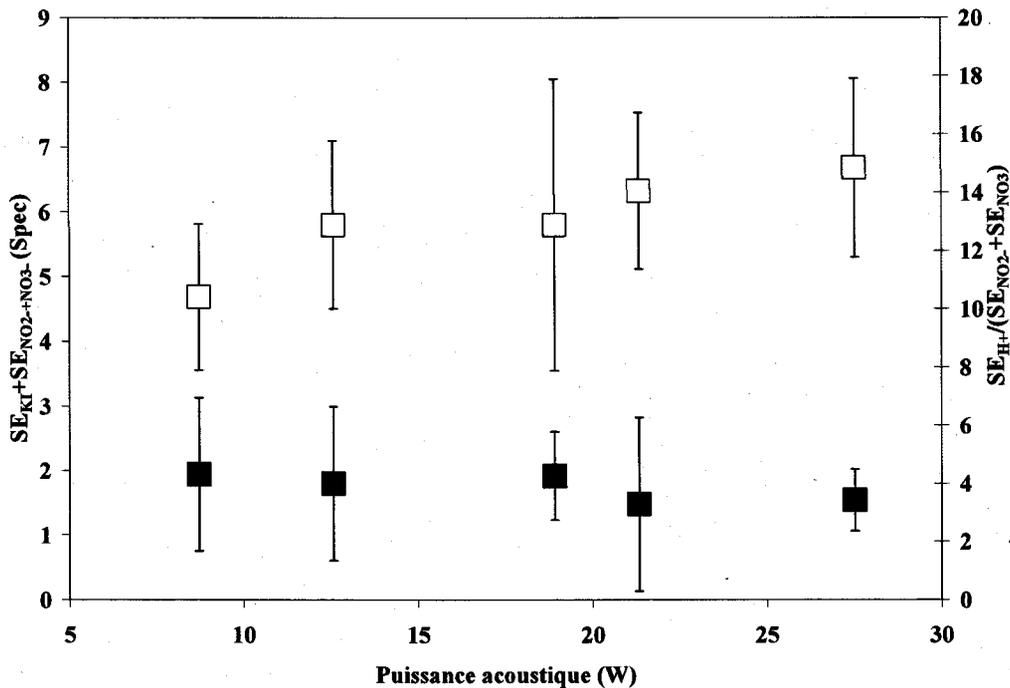


Figure III-3 Rapports d'efficacités sonochimiques (SE) en fonction de la puissance acoustique – transducteur P1-89, $f=365$ kHz (réacteur 1) et 367 kHz (réacteur 2), $V_S=0,4$ L (réacteur 1) et 2,0 L (réacteur 2) – $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3}$ (spectrophotométrie) (□); $SE_{H^+} / (SE_{NO_2} + SE_{NO_3})$ (chromatographie ionique: CI) (■)

Les rapports d'efficacités sonochimiques $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3}$ déterminés par spectrophotométrie sont exprimés en $UA \cdot J^{-1}$ et ne sont pas significativement différents quel que soit la puissance acoustique et la configuration de réacteur étudiés avec le transducteur P1-89. Les mêmes tendances sont suivies par le rapport $SE_{KI} / (SE_{NO_2} + SE_{NO_3})$ lorsque la chromatographie ionique est utilisée tel qu'expliqué en partie III.1.3. De ce fait, il est montré que la dosimétrie incluant la formation des ions nitrite et nitrate est aussi représentative que celle portant sur la formation de tri-iodure. Le système réactionnel basé sur la formation des ions nitrite et nitrate est donc une alternative à l'oxydation de KI pour la dosimétrie sonochimique et suit les exigences d'un dosimètre chimique (Kimura *et al.* 1996), (Crum 1995). La formation de nitrite et de nitrate est facilement suivie sans l'ajout d'un réactif additionnel. Cependant, la variabilité de la dosimétrie par les ions iodure est de 2 à 3 fois moindre que celle par les ions NO_2^- et NO_3^- (77-87%), à nombre de répliques constant. Il est supposé qu'un nombre plus élevé de répliques serait nécessaire en dosimétrie par les ions nitrite et nitrate pour avoir la même répétabilité qu'avec les ions tri-iodure. Dans une autre étude, les efficacités sonochimiques

(SE_{KI}) sont à 490 kHz de $7,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ et $6,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 26,1 W et des volumes respectifs de 0,11 L et 1,5 L. À 231 kHz, l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) est de $6,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 26,8 W et un volume de 0,3 L ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=50/75\text{mm}$, $t_{\text{US}}=60-3800\text{s}$, KI $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $20,0 \pm 1,2^\circ\text{C}$) (Asakura *et al.* 2008a). Pour comparaison, SE_{H₂O₂}, égale théoriquement à SE_{KI} (Équation I-21, Équation II-3), est de $7,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ dans une étude à la même fréquence (355 kHz) que la nôtre ($t_{\text{US}}=60\text{min}$, $V_{\text{S}}=0,22 \text{ L}$) (Brotchie *et al.* 2008). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en réacteur 1. De même, à 300 kHz, à des puissances acoustiques respectives de 0,9 W et 2 W et des temps de sonification de 10 min et 5 min, des efficacités sonochimiques (SE_{KI}) respectives sont de $7,4 \pm 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ et $5,8 \pm 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=6,4/16,4 \text{ mm}$, $V_{\text{S}}=0,01 \text{ L}$, KI $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 18°C) (Wayment & Casadonte 2002). Le deuxième résultat est cohérent avec celui déterminé en réacteur 2.

Les tendances relatives des efficacités sonochimiques de NO₃⁻ et NO₂⁻ sont inversées dans notre étude par rapport à d'autres travaux (Inoue *et al.* 2006), (Pétrier *et al.* 1999). Sur une période de sonification de 10 h, la production en ions nitrite semble être la plus élevée au terme d'une heure de sonification (Inoue *et al.* 2006). De même, alors que la production de nitrate augmente régulièrement, la concentration de nitrite diminue à partir de 100 min de sonification (Pétrier *et al.* 1999). Il est supposé que le temps de sonification, varié de 15 à 120 min selon la puissance acoustique et le réacteur utilisé, est insuffisant pour une oxydation des ions nitrite en ions nitrate par le peroxyde d'hydrogène. Cette hypothèse est d'autant plus justifiée que l'oxydation des ions nitrite est dépendante du pH et semble être favorisée à un pH inférieur à 4 à 300 kHz (Virtanen & Ellfolk 1950). Or dans notre étude, le pH au terme de la sonification est compris entre 4,3 et 4,7 en réacteur 2 et 4,2 et 4,4 en réacteur 1, quelle que soit la puissance acoustique étudiée, pour un pH initial de $5,3 \pm 0,1$. Le mécanisme de formation supposé est décrit en partie (I.3.4.2.3, Équation I-33 à Équation I-40). Par ailleurs, l'effet d'acidification est confirmé, ce qui permet de quantifier la production de protons dans l'eau en vue d'une réduction éventuelle des quantités de réactifs de lixiviation en procédé METIX-AC-US aux boues (III.3.1).

À une fréquence de 404 kHz, les efficacités sonochimiques sont $0,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, $0,05 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ (SE_{NO₂⁻}) et $4,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, $5,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ (SE_{NO₃⁻}) à des puissances acoustiques respectives de 11,4 W et 29 W pour un volume sonifié de 0,25 L ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}} \geq 1$) (Inoue *et al.* 2006). Or, en supposant une oxydation mole à mole des ions nitrite en ions nitrate par les radicaux hydroxyles (Mark *et al.* 2000), il est possible de raisonner sur la somme des efficacités sonochimiques des deux ions ou des deux acides correspondants. La somme des efficacités sonochimiques (SE_{NO₂⁻}+SE_{NO₃⁻}) est de $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à P_{US}=11,4 W (Inoue *et al.*

2006) et $4,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à $P_{US}=19,1 \pm 2,5 \text{ W}$ dans notre étude en réacteur 1. Les résultats sont donc parfaitement comparables d'autant plus que l'évolution de la formation des NO_3^- et NO_2^- est linéaire sur 10 h de sonification (25 °C), comme dans notre étude. En revanche, une somme de $3,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ ($SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-}$) est déterminée à 487 kHz sur une période de 20 min, correspondant à la période de sonification en réacteur 1, et à une puissance acoustique de 30 W. Sur une période de 60 min, la somme des efficacités sonochimiques est de $3,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ ($SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-}$) (Pétrier *et al.* 1999) et est légèrement plus élevée que la somme de $2,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ obtenue sur la même période dans notre étude en réacteur 2 à $P_{US}=27,8 \pm 1,9 \text{ W}$ ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur 1}}=25/60 \text{ mm}$, 20°C).

La vitesse de formation des ions H^+ est significativement ($p \leq 0,05$) plus élevée que la somme des vitesses de formation de NO_2^- et NO_3^- par puissance acoustique et par réacteur, quels que soient le réacteur et la puissance acoustique (Figure III-2, Tableau III-2). Ce résultat est incohérent puisque HNO_2 et HNO_3 sont formés lors de la sonification (Mark *et al.* 2000). Il est considéré que la solution est infiniment diluée, la concentration au lieu de l'activité de H^+ est donc prise en compte. Une prise en compte de l'activité n'expliquerait pas la différence entre les vitesses de formation de H^+ , NO_2^- et NO_3^- , puisque les coefficients d'activité sont inférieurs à 1. La formation d'autres espèces ioniques est peu envisageable en raison de la qualité de l'eau utilisée (18 M Ω). L'acide peroxonitrique ($pK_A=6,5-6,8$), formé en parallèle des acides nitrique et nitreux, est instable en milieu acide et se décompose en acide nitrique (Mark *et al.* 2000). La quantification des ions NO_2^- et NO_3^- est également confirmée par deux méthodes d'analyse (III.1.3) et par plusieurs autres études (Inoue *et al.* 2006; Pétrier *et al.* 1999). Bien que les mesures de pH aient été réalisées en tenant compte de l'effet de la température, il est supposé que cette mesure n'est pas parfaitement représentative de la concentration effective des protons en solution dans les conditions de l'étude. Une autre hypothèse est une acidification par H_2CO_3 dissous à pH=4-5 sous l'action du geyser. En dépit d'un rapport $SE_{\text{H}^+} / (SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-})$ supérieur à 1, le rapport $SE_{\text{H}^+} / (SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-})$ n'est pas significativement ($p \leq 0,05$) différent quelle que soit la puissance acoustique et le réacteur (Figure III-3). De ce fait, la mesure de pH reste fiable concernant l'évolution relative de la formation de H^+ par rapport à $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$. Un rapport $SE_{\text{H}^+} / (SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-})$ constant demande alors de supposer qu'en plus de l'effet de la puissance acoustique seule, une augmentation de ce paramètre et donc de la taille du geyser est à l'origine d'une augmentation de la dissolution de H_2CO_3 de même que de la formation de nitrite et nitrate par apport d'oxygène dissous.

Par conséquent, dans cette étude, les efficacités sonochimiques des acides nitrique et nitreux sont à déduire des valeurs correspondantes des anions associés.

III.1.4.2 Application à un autre transducteur

La robustesse des conclusions précédentes est évaluée avec un autre transducteur, les résultats sont présentés au Tableau III-3.

Tableau III-3 Variation des vitesses de formation, des efficacités sonochimiques (SE) pour la formation de I_3^- , $NO_2^- + NO_3^-$ et H^+ en fonction de la puissance acoustique (P_{US}) en réacteurs 1 et 2 avec le transducteur PIC-181 – UA: unité d'absorbance

	Réacteur 1 (370 kHz)	Réacteur 2 (371±1 kHz)	
V_S (L)	0,38	1,0	2,0
Hauteur d'eau (mm)	132	132	252
P_C (W)	374±15	390±33	413±20
P_{US} (W)	22,3±0,4	33,9±2,0	36,6±1,8
$D_{réacteur}/P_{USv}$ (mm.(W.L ⁻¹) ⁻¹)	1,09±0,02	3,19±0,18	5,60±0,25
$v_{I_3^-}$ (μmol.min ⁻¹)	1,05±0,07	1,23±0,15	0,67±0,06
$v_{NO_2^-+NO_3^-}$ (10 ⁻³ UA.min ⁻¹)		30,59±0,02	9,07±0,01
SE_{KI} (10 ⁻¹⁰ mol.J ⁻¹)	7,8±0,5	6,1±0,8	0,8±0,1
SE_{KI} (10 ⁻¹¹ UA.J ⁻¹)	27,5±1,8	7,6±1,0	2,0±0,2
SE_{KI}^{el} (10 ⁻¹¹ mol.J ⁻¹)	4,7±0,3	5,3±0,8	2,7±0,3
$SE_{NO_2^-+NO_3^-}$ (10 ⁻¹¹ UA.J ⁻¹)		1,5±0,1	0,42±0,02

Le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^-+NO_3^-}$ est de 4,8±0,5 avec le transducteur PIC-181 et n'est de ce fait pas significativement différent ($p \leq 0,05$) des valeurs avec le transducteur P1-89.

Les rapports d'efficacités sonochimiques électriques effectives ne sont pas significativement ($p \leq 0,05$) différents entre les deux transducteurs (à hauteur d'eau de 132 mm) mais augmentent avec la puissance électrique active et la puissance acoustique. De ce fait, l'utilisation des efficacités sonochimiques électriques au lieu des efficacités sonochimiques acoustiques permet d'être représentatif à la fois des effets sonochimiques et du coût (Contamine *et al.* 1995). Une autre étude similaire définit le rendement sonochimique comme le rapport de la vitesse de formation dosimétrique par rapport à la puissance électrique

effectivement consommée, mesurée avec un wattmètre ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) (Berlan & Mason 1992). En fait, à notre connaissance, peu d'études ont porté sur la puissance électrique effective consommée par le générateur (Contamine *et al.* 1995), (Little *et al.* 2007) et son influence sur le rendement chimique d'une réaction (Contamine *et al.* 1995). Les effets sonochimiques sont habituellement et principalement étudiés en fonction de la puissance acoustique (Crum 1995), (Iida *et al.* 2005), (Asakura *et al.* 2008a).

Une comparaison plus complète des deux transducteurs est présentée plus loin (III.2.2.1.1, III.2.2.2.1).

III.1.5 Effet de la configuration de réacteur

Dans cette partie, l'effet d'une augmentation du diamètre de réacteur d'un facteur de 1,6 ($D_{\text{réacteur } 2}=102 \text{ mm}$ vs $D_{\text{réacteur } 1}=65 \text{ mm}$) à surface émettrice constante sur l'efficacité sonochimique est étudié avec deux transducteurs.

III.1.5.1 Comparaison entre les transducteurs P1-89 et PIC-181

Les deux transducteurs composés des céramiques P1-89 et PIC-181 sont comparés. Il est montré que l'efficacité sonochimique SE_{KI} en réacteur 1 à une hauteur d'eau de 132 mm est $2,3\pm 0,4$ et $2,7\pm 0,2$ fois plus élevée qu'en réacteur 2 à une hauteur de liquide de 252 mm, pour les transducteurs P1-89 ($P_{Ae}=60\text{W}$) et PIC-181 ($P_{Ae}=32 \text{ W}$ en réacteur 1 et $P_{Ae}=41 \text{ W}$ en réacteur 2) respectivement (Tableau III-2). De ce fait le transducteur PIC-181 peut être considéré comme comparable au transducteur P1-89 (III.2.2.1.1; III.2.2.2.1).

III.1.5.2 Variation du rendement acoustique

La variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active en réacteur 1 et 2 est représentée à la Figure III-4.

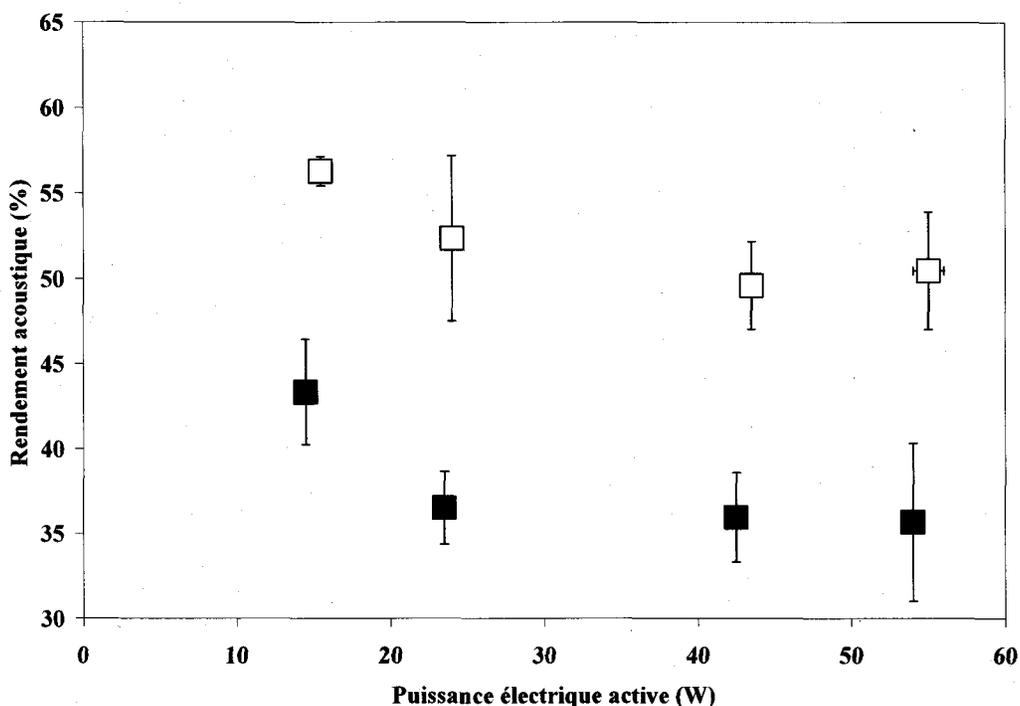


Figure III-4 Variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active avec le transducteur P1-89 - réacteur 1, $f=365$ kHz, $V_S=0,4$ L (■); réacteur 2, $f=367$ kHz, $V_S=2,0$ L (□)

Le rendement acoustique ne varie pas significativement avec la puissance électrique active pour les réacteurs 1 et 2 à 365-367 kHz (de 54 W à 24 W). Il n'y a pas de tendance qui puisse être mise en évidence sur la gamme 15 W – 54 W à 365-367 kHz. À 365-367 kHz, le rendement acoustique est de 1 à 2 ($1,4\pm 0,3$) fois plus élevé en réacteur 2 ($P_{US}/P_L=52\pm 5\%$, $P_{US}/P_{Ac}=49\pm 11\%$) par rapport au réacteur 1 ($P_{US}/P_L=39\pm 8\%$, $P_{US}/P_{Ac}=35\pm 9\%$), quelle que soit la puissance électrique active par réacteur et à volume 5 fois plus élevé en réacteur 2 avec le transducteur P1-89. Une tendance à une élévation du rendement acoustique du réacteur 1 au réacteur 2 peut s'expliquer par une élévation de température causée par l'implosion de bulles de cavitation d'énergie insuffisante pour former des radicaux. De 1 à 20% de l'énergie acoustique est effectivement utilisée pour la cavitation et la fraction d'énergie de cavitation utile augmente aux intensités basses (jusqu'à 50 W.cm^{-2}) et aux hautes fréquences (300-1000 kHz) (Vichare *et al.* 2000). La calorimétrie peut donc être considérée comme représentative des effets mécaniques des ultrasons, tels que le transfert de masse, la

fragmentation des bulles, les jets et ondes de chocs (Ashokkumar & Grieser 1999) (). De plus, la friction de fluide au cœur de la solution en raison de l'effet de mélange et la friction entre le cœur de la solution et la couche stationnaire le long des parois de la cuve peuvent être impliqués (Little *et al.* 2007). En effet, la cavitation est un effet local alors que la mesure de l'élévation de température est un effet de volume (Löning *et al.* 2002). Une augmentation de la surface de contact entre le fluide et les parois du réacteur du réacteur 1 au réacteur 2 peut s'accompagner d'une augmentation des échanges de chaleur entre la paroi externe et le milieu extérieur, mais l'amplitude thermique étant moindre en réacteur 2, cet effet ne semble donc pas observé (7.1).

Les valeurs exprimées en puissance acoustique par puissance électrique nominale (P_{US}/P_{Ae}) en réacteur 1 et 2 tendent à être légèrement moindres que celles issues d'autres études de fréquences et puissances électriques comparables. En effet, des rendements acoustiques de 57%, 73% et 69% sont obtenus à des puissances électriques nominales de 20 W, 40 W et 60 W respectivement à une fréquence de 404 kHz ($V_S=0,25$ L) ($D_{c\acute{e}ramique}/D_{r\acute{e}acteur}\geq 1$) (Inoue *et al.* 2006). Le rendement acoustique est d'environ 82% à 490 kHz ($P_{Ae}=30$ W, $V_S=0,04$ L - 2,70 L) alors qu'il est au maximum de 60% à 231 kHz ($P_{Ae}=50$ W, $V_S=1,5$ L) ($D_{c\acute{e}ramique}/D_{r\acute{e}acteur}= 50/75$ mm) (Asakura *et al.* 2008a). Ces études présentent des valeurs significativement ($p\leq 0,05$) différentes selon la puissance acoustique mais pas de tendance continue. Les différences de configurations de réacteur sont supposées être une des causes des différences observées entre ces études et la nôtre.

III.1.5.3 Variation de la production sonochimique

La variation de la vitesse de formation de tri-iodure en fonction de la puissance acoustique volumique en réacteur 1 et 2 est représentée à la Figure III-5.

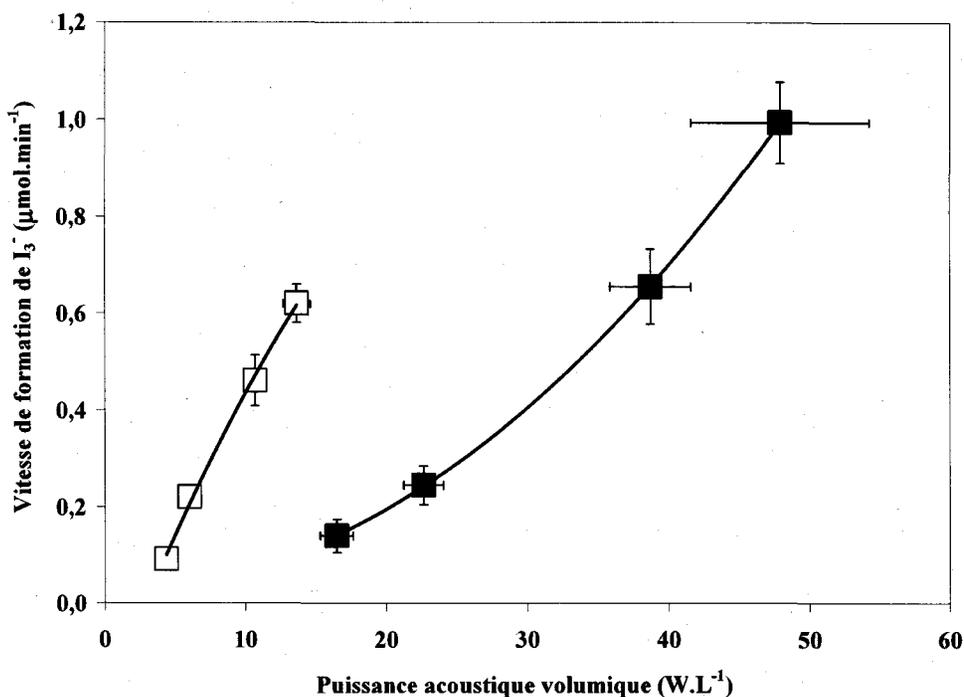


Figure III-5 Variation de la vitesse de formation ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) de I_3^- en fonction de la puissance acoustique volumique ($\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$) avec le transducteur P1-89 - réacteur 1, $f=365$ kHz, $V_S=0,4$ L (■); réacteur 2, $f=367$ kHz, $V_S=2,0$ L (□)

La vitesse de formation de I_3^- augmente davantage avec la puissance acoustique volumique, par variation de la puissance acoustique seule, en réacteur 2 qu'en réacteur 1 (Figure III-5). Les tendances sont linéaires en réacteur 1 alors qu'une évolution non-linéaire est observée en réacteur 2.

Les valeurs d'efficacité sonochimique SE_{KI} ne sont pas significativement ($p \leq 0,05$) différentes lorsque le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ est de 3 à 4 fois plus élevé en 2 qu'en réacteur 1 avec le transducteur P1-89 (Figure III-6).

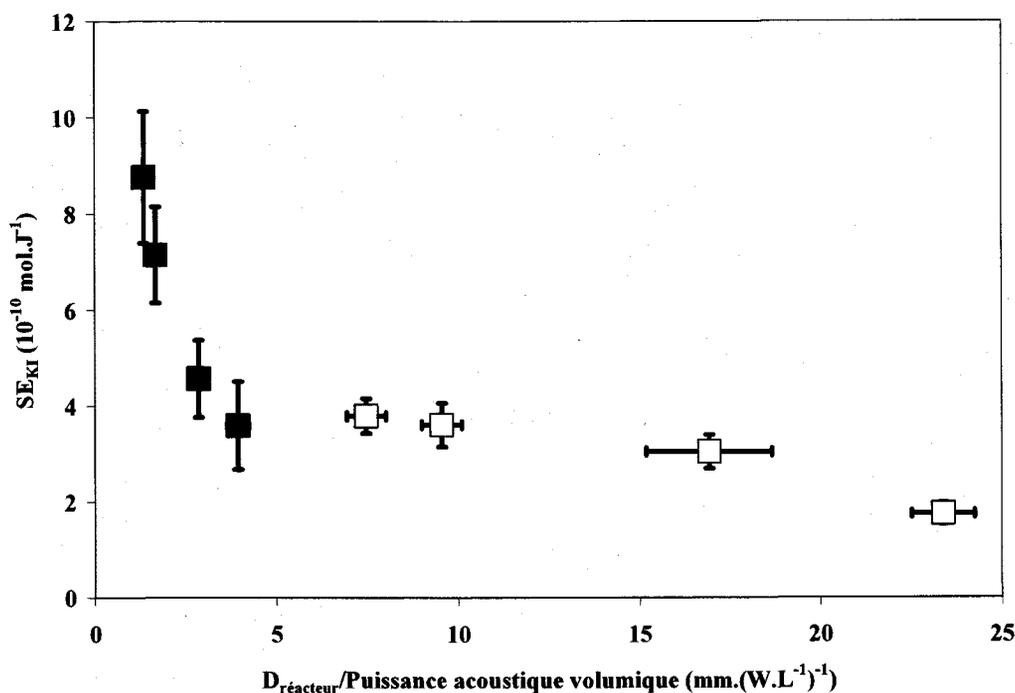


Figure III-6 Variation de l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) en fonction du rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique (mm (W.L}^{-1}\text{)}^{-1})$ avec le transducteur P1-89: réacteur 1, $f=365$ kHz, $V_S=0,4$ L (■); réacteur 2, $f=367$ kHz, $V_S=2,0$ L (□)

Cependant, les valeurs de SE_{KI} sont $2,1 \pm 0,6$ fois plus élevées en réacteur 1 lorsque le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ en réacteur 2 est de 4 à 6 fois plus élevé qu'en réacteur 1 (Figure III-6). De plus, la somme $SE_{NO_2} + SE_{NO_3}$ est $1,7 \pm 0,6$ fois plus élevée en réacteur 1 qu'en réacteur 2 lorsque le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ est minimal dans chaque réacteur. De ce fait, l'effet couplé de la puissance acoustique volumique et de la configuration de réacteur est supposé être limité par un effet de la hauteur d'eau, puisque la hauteur d'eau est cinq fois plus élevée en réacteur 2 avec le transducteur P1-89. De ce fait, les expériences sont réalisées à une hauteur d'eau de 132 mm avec le transducteur PIC-181. Les efficacités sonochimiques SE_{KI} acoustiques et électriques sont similaires ($1,3 \pm 0,2$ et $1,0 \pm 0,2$ fois, respectivement) en réacteur 1 par rapport au réacteur 2 à un rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ trois fois plus élevé en réacteur 2.

Ces résultats obtenus avec deux différents transducteurs impliquent un effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur l'efficacité sonochimique SE_{KI} en réacteur 2. En effet, du réacteur 1 ($D_{\text{réacteur}}=65$ mm) au réacteur 2 ($D_{\text{réacteur}}=102$ mm), avec une source circulaire, le volume occupé par la zone de Fresnel (correspondant à une hauteur de liquide

d'environ 100 mm pour une fréquence d'environ 365 kHz), où se concentre 90% de l'énergie ultrasonore (Trabelsi *et al.* 1996a), est calculé et représente respectivement de 74% à 37% du volume total. De ce fait, une augmentation du volume par augmentation du diamètre de réacteur est à l'origine d'une réduction du nombre de bulles de cavitation (d'énergie suffisante pour former des radicaux) par unité de volume (Kojima *et al.* 1998) puisque les 10% restants de l'énergie ultrasonore sont dissipés dans un plus grand volume.

Au vu des résultats obtenus à ce stade dans les réacteurs 1 et 2, il est supposé que la hauteur de liquide n'a pas d'effet significatif sur le rendement acoustique et sur l'efficacité sonochimique jusqu'à un certain rapport entre la hauteur d'eau et la hauteur correspondant à la limite entre les zones de Fresnel et Fraunhofer. L'effet de la variation de la hauteur d'eau à une puissance acoustique donnée (partie III.2.2) et l'effet de la puissance acoustique à une hauteur d'eau donnée sur l'efficacité sonochimique SE_{KI} pourraient être étudiés dans les deux réacteurs.

Ces résultats laissent supposer un effet significatif du rapport de surface émettrice sur surface d'eau sonifiée sur les effets physiques et chimiques des ultrasons dans le réacteur. Des effets en volume et en surface sont supposés.

Un effet quantitatif de la puissance acoustique volumique laisse supposer une meilleure répartition de l'énergie ultrasonore émise au niveau du transducteur en réacteur 2. Il est supposé une accélération du transfert de masse sous l'effet de courants acoustiques créés suite à l'implosion des bulles de cavitation. Une augmentation de la surface d'échange liquide-gaz importante est supposée compenser en grande partie le dégazage lié à l'évolution des bulles dans le champ ultrasonore (Renaudin 1994). Cependant, en raison de la hauteur de liquide élevée, les effets d'agitation et la dissolution de gaz à l'interface air-liquide, induits par la fontaine acoustique de surface, sont supposés être atténués.

L'hypothèse d'un effet de la puissance acoustique volumique et de la configuration de réacteur sur SE_{KI} est cohérente avec d'autres études avec des rapports $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}$ similaires ($0,4 \pm 0,1$). Les valeurs SE_{KI} sont similaires à ceux d'une étude à 300 kHz (Wayment & Casadonte 2002) alors que les rapports $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ ($0,08-0,18 \text{ mm W}^{-1}\cdot\text{L}$) sont de 17 à 40 fois plus faibles que dans notre étude ($3,15 \text{ mm W}\cdot\text{L}^{-1}$) en réacteur 2 avec le transducteur PIC-181. À 487 kHz (Pétrier *et al.* 1999), la somme des efficacités sonochimiques ($SE_{\text{NO}_2^-} + SE_{\text{NO}_3^-}$) est similaire en réacteur 1 ($1,2 \pm 0,2$) alors que le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ est de 3 à 4 fois plus faible dans notre étude (transducteur P1-89) ($1,3 \text{ mm W}^{-1}\cdot\text{L}$) que dans l'étude de (Pétrier *et al.* 1999).

Ces résultats laissent supposer que le réacteur 2 est compétitif par rapport au réacteur 1 en termes sonochimiques, tout en permettant une réduction de la puissance acoustique volumique. De plus, la réduction du coût de la consommation électrique par le réacteur 2 est un avantage économique prometteur quant à la viabilité du système en vue d'une application à plus grande échelle.

III.1.6 Conclusion

L'effet de paramètres d'influence sur les effets physiques et chimiques des ultrasons est étudié dans différents systèmes réactionnels à une fréquence de 365 kHz.

La température (15,6-28,1°C) n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité sonochimique (SE_{KI}). Les analyses par chromatographie ionique ou par spectrophotométrie donnent des résultats de fiabilité comparable. Le suivi de la formation des ions nitrite et nitrate par spectrophotométrie UV est une méthode aussi fiable que la dosimétrie à l'iodure de potassium. La représentativité de la calorimétrie est limitée en raison du fait qu'une partie de l'énergie acoustique est supposée être utilisée dans les effets chimiques observés en dosimétrie. Des efficacités sonochimiques similaires résultent de l'élévation d'un facteur de trois du rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ à surface émettrice constante entre les deux réacteurs. Des efficacités sonochimiques électriques effectives, prenant en compte la puissance électrique effectivement consommée au lieu de la puissance acoustique, suivent la même évolution que les efficacités sonochimiques acoustiques. Les conséquences économiques de ces conclusions seront appliquées dans les prochaines études en réacteur 2.

L'étude de l'effet de la hauteur d'eau, supposé limiter l'effet du rapport de surface émettrice sur surface sonifiée sur le champ acoustique, serait nécessaire. De plus, cette étude a porté sur une fréquence de 366 kHz, l'effet de la fréquence à 20 kHz serait intéressant à étudier pour favoriser les effets physiques par rapport aux effets chimiques.

III.2 Effet de la hauteur d'eau et de la fréquence sur l'efficacité sonochimique de réacteurs cup-horn

III.2.1 Introduction

Sur la base des recommandations de la partie portant sur l'étude de la configuration de réacteur (de La Rochebrochard d'Auzay *et al.* 2010), plusieurs objectifs sont définis dans cette partie.

Des expériences de chimiluminescence mettent en évidence un effet significatif de la hauteur d'eau sur la répartition du champ acoustique (Asakura *et al.* 2008a; Asakura *et al.* 2008b) à des fréquences entre 45 et 500 kHz (Del Campo *et al.* 1999). Dans une première étape, l'effet croisé de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur le rendement acoustique, la vitesse de formation de I_3^- , NO_2^- et NO_3^- et l'efficacité sonochimique est étudié à différentes puissances acoustiques avec deux transducteurs à 368 ± 3 kHz.

Une gamme de fréquence entre 300 et 500 kHz est souvent considérée comme optimale pour maximiser les effets sonochimiques. En effet, la production d'espèces radicalaires, causés par la sonolyse de l'eau, est plus efficace dans la gamme de fréquence 200-500 kHz (Koda *et al.* 2003) (Asakura *et al.* 2008a) par rapport aux basses fréquences (20 kHz) (Pétrier *et al.* 1994) ou aux fréquences plus élevées (900 kHz) (Entezari & Kruus 1996) ou 1 660 kHz (de La Rochebrochard *et al.* 2008). Cependant, plusieurs travaux mettent en évidence l'intérêt de l'étude à plusieurs fréquences pour accélérer la croissance des bulles et produire une implosion plus violente des bulles (Prabhu *et al.* 2004). Il a été montré que l'interaction d'irradiations à 20 et 355 kHz a un effet significatif sur l'activité cavitationnelle (Brotchie *et al.* 2008). Dans une deuxième étape, l'effet de la hauteur d'eau à 366 kHz est donc comparé à haute fréquence (504 kHz) et à basse fréquence (20 kHz) sur le rendement acoustique, la vitesse de formation de I_3^- et l'efficacité sonochimique correspondante en réacteur 2. De même, l'effet de la fréquence à hauteur d'eau donnée est déduit.

III.2.2 Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur à 368 ± 3 kHz avec deux transducteurs

Dans cette partie, l'effet croisé de la hauteur d'eau (65-163 mm (réacteur 1), 29-348 mm (réacteur 2) à configuration de réacteur donnée et de la configuration de réacteur ($D_{\text{réacteur } 2}=102$ mm vs $D_{\text{réacteur } 1}=65$ mm) à hauteur d'eau donnée est étudié à 368 ± 3 kHz avec les transducteurs P1-89 ($f=366 \pm 1$ kHz) et PIC-181 ($f=371$ kHz).

Cette partie reprend donc des résultats présentés en partie (III.1), pour être en mesure de différencier l'effet de la configuration de réacteur à hauteur d'eau donnée de l'effet de la configuration de réacteur croisé à celui de la hauteur d'eau. De même, les résultats associés aux deux transducteurs sont rappelés à configuration de réacteur ou à hauteur d'eau identique, pour pouvoir étudier, sur la base de la comparabilité des transducteurs, l'effet de la configuration de réacteur et de la hauteur d'eau indifféremment avec les deux transducteurs.

III.2.2.1 Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3

III.2.2.1.1 Effet de la configuration de réacteur et effet du transducteur sur le rendement acoustique à différentes hauteurs d'eau

La variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active en réacteur 1 (transducteur P1-89, $f=365$ kHz) et 2 (transducteur PIC-181-3, $f=371$ kHz) à différentes hauteurs d'eau est présentée à la Figure III-7.

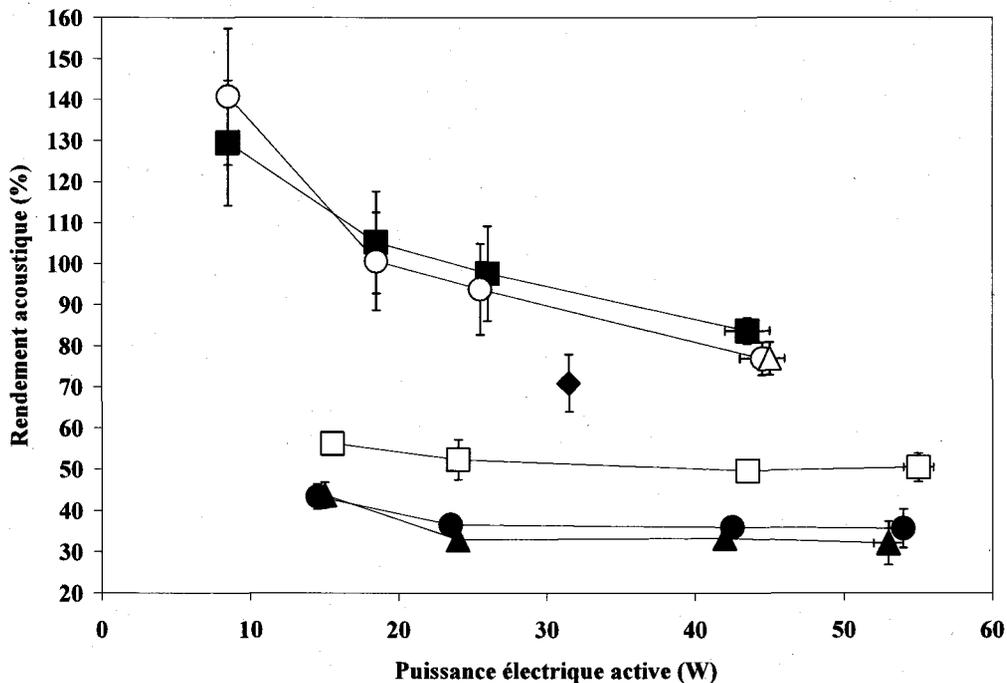


Figure III-7 Variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active à différentes hauteurs d'eau – réacteur 1: transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $h=97$ mm (▲), $h=132$ mm (●); réacteur 1, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $h=132$ mm (◆); réacteur 2: transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $h=252$ mm (□), réacteur 2, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $h=97$ mm (△), $h=132$ mm (○), $h=252$ mm (■)

Avec le transducteur PIC-181, le rendement acoustique en réacteur 2 à 252 mm est à $P_L=26\pm 1$ W de $98\pm 12\%$ et à $P_L=44\pm 2$ W de $84\pm 3\%$. Il est alors $1,3\pm 0,1$ fois plus élevé qu'en réacteur 1 71% à 132 mm et $P_L=32\pm 1$ W. Ce rapport est similaire à celui déterminé avec le transducteur P1-89 ($1,4\pm 0,3$) (III.1.5.2), l'effet de la configuration de réacteur sur le rendement acoustique est donc similaire entre les deux transducteurs. Cependant, la variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active est différente (Figure III-7). Avec le transducteur P1-89, le rendement acoustique ne varie pas significativement en fonction de la puissance électrique active en réacteur 2 à 252 mm et en réacteur 1 à 132 mm. Avec le transducteur PIC-181, le rendement acoustique augmente significativement de $77\pm 4\%$ à $140\pm 17\%$ et de $84\pm 3\%$ à $130\pm 15\%$ respectivement à des hauteurs d'eau de 132 et 252 mm, lorsque la puissance électrique active diminue de $P_L=44\pm 2$ W à $P_L=9\pm 1$ W. La variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active est linéaire entre $P_L=19\pm 1$ W et $P_L=44\pm 1$ W en transducteur PIC-181 en réacteur 2.

Dans la majeure partie des configurations de réacteur, le rendement acoustique est surestimé en raison d'une dissipation de chaleur par les transducteurs eux-mêmes, refroidis par le liquide réactionnel. Des rendements acoustiques de l'ordre de 50% sont rapportés dans la littérature, même à des fréquences plus faibles entre 39 et 45 kHz (Dion 2009). Cependant, le rendement acoustique défini dans la littérature correspond souvent au rapport de la puissance acoustique sur la puissance électrique nominale (P_{US}/P_{Ae}), alors que notre définition consiste en l'expression du rapport de la puissance acoustique sur la puissance électrique active. Dans ce cas, la variation (P_{US}/P_{Ae}) est de $83\pm 4\%$ à $120\pm 14\%$ et de $89\pm 4\%$ à $110\pm 13\%$ respectivement à des hauteurs d'eau de 132 et 252 mm, lorsque la puissance électrique active diminue de $P_L=44\pm 2$ W à $P_L=9\pm 1$ W. Des valeurs supérieures à 100%, même d'un rapport P_{US}/P_L , mesurées à $P_L=9\pm 1$ W restent incohérentes. Plusieurs hypothèses sont étudiées.

Dans les essais à 365 kHz (III.1), la variation de la température en phase post-ultrasons (7.1), prise en compte selon une valeur de R^2 seuil, est étudiée sur 3 min. Dans les essais à 371 et 22 kHz, le temps de mesure de la variation de la température est augmenté (sur une puissance) à 6 min sans différence significative. La pente de variation de température en phase post-ultrasons représente en moyenne $16\pm 10\%$ (371 kHz), $-7\pm 10\%$ (22kHz) de la pente de variation de température en sonification. Elle peut atteindre $+80\%$ (371kHz) et $+40\%$ (22kHz). Cependant, le coefficient de détermination de la pente de la droite en phase post-ultrasons est de $0,4\pm 0,1$ à 371 kHz et $0,3\pm 0,2$ à 22 kHz, selon la puissance électrique nominale qui est de 15W-60 W à 22 kHz et de 9 ± 1 - 44 ± 2 W à 371 kHz. La variation de température en phase post-ultrasons est donc très souvent négligeable.

Dans la phase de sonification (7.1), l'effet de la mesure de température en présence ou en absence d'ultrasons est également étudié. Une mesure de la température pendant l'arrêt de la sonification conduit à un rendement acoustique de 7%, à $P_L=33\pm 1$ W, à 15%, à $P_L=20\pm 1$ W, plus faible à 371 kHz (transducteur PIC-181) à $h=132$ mm. De même, le rendement acoustique est de $6\pm 6\%$, à $h=132$ mm à $17\pm 5\%$, à $h=29$ mm, plus faible à 22 kHz à $P_L=59\pm 5$ W. Il peut s'agir d'un échauffement interne par frottement de la silice avec le fil de platine. Ce phénomène a été observé sur une autre sonde Pt100 à 800 kHz. Dans ce cas, dès l'arrêt des ultrasons, la température diminue brusquement de 1°C , alors que dans notre étude, ce comportement n'est pas observé quelque soit la fréquence et la puissance acoustique volumique. Tel qu'indiqué en partie (II.4.2.2), la mesure de température est réalisée pendant l'arrêt des ultrasons. Le fait que la température ait été mesurée pendant la sonification pour les essais à 365 kHz (transducteur P1-89, III.1) est supposé ne pas avoir d'effet significatif, le rendement acoustique étant de $28\pm 1\%$ à $h=63$ mm et $P_L=53\pm 1$ W.

Il est également possible que des rendements acoustiques de 100% restent représentatifs. Cette hypothèse est justifiée dans la comparaison des SE_{KI} obtenues avec les deux transducteurs (III.2.2.2). Ainsi, à hauteur d'eau et configuration de réacteur donnée, les valeurs de rendement acoustique mesurées avec les transducteurs contenant des céramiques PIC-181 (PI-Technology) sont environ 2 fois plus élevées que celles avec la céramique P1-89 (Quartz et Silice), à puissance électrique active maximale en réacteur 1 et 2.

Il est supposé que les céramiques PIC-181 possèdent une plus grande efficacité de conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique que les céramiques P1-89. La comparaison des caractéristiques mécaniques, électriques, piezoélectriques (PI Ceramic 2009) (Saint Gobain Quartz 1997) n'a pas permis de mettre en évidence des différences significatives (Annexe 5). Les 2 transducteurs doivent donc être comparés à puissance acoustique constante.

La répétabilité sur les rendements acoustiques mesurés à $P_L=9\pm 1$ W est évaluée sur trois mesures et est de $CV=11\%$ (transducteur PIC-181, $h=252$ mm, $P_L=37\pm 1$ W). Il est possible que la variabilité ait été sous-estimée. En raison de l'absence d'explications permettant une correction du rendement acoustique, les mesures réalisées à $P_L=9\pm 1$ W ne sont pas prises en compte dans la suite des discussions. Le fait que le rendement acoustique soit surévalué semble également confirmé par une variation du rendement acoustique en fonction de la puissance électrique active (transducteur PIC-181). Cette variation est linéaire entre $P_L=19\pm 1$ W et 44 ± 1 W et ne l'est plus à 9 ± 1 W.

La comparabilité des transducteurs est discutée sur la base des efficacités sonochimiques SE_{KI} (III.2.2.2.1).

III.2.2.1.2 Effet de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et sur la vitesse de formation de I_3^- à différentes configurations de réacteur

La variation du rendement acoustique en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 1 (transducteur P1-89, $f=365$ kHz) et 2 (transducteur PIC-181-3, $f=371$ kHz) à différentes puissances électriques actives est représentée aux Figure III-8 et Figure III-9.

À 365 kHz, en réacteur 1 (transducteur P1-89), la hauteur de liquide sonifié (29-163 mm) ne présente pas d'effet significatif sur le rendement acoustique ni sur la vitesse de formation de I_3^- , quelle que soit la puissance électrique active considérée ($P_L=15\pm 1-53\pm 1$ W) (Figure III-8, Figure III-9, Tableau 0-3). L'incertitude affectée à une hauteur est supposée applicable à n'importe quelle hauteur en raison de l'absence de dépendance des composantes de l'incertitude de chaque paramètre avec la hauteur de liquide sonifié. À une puissance électrique active de 23 W, la significativité de la variation de rendement acoustique avec la hauteur demanderait pour être démontrée de réaliser 5 répliques à une hauteur de 114 mm et 122 mm. Il est possible de supposer que l'existence potentielle d'un optimum de hauteur de liquide sonifié à une puissance électrique active de 23 W est incohérente avec le fait qu'un optimum n'est pas observé aux autres puissances électriques.

À 371 kHz, en réacteur 2 (transducteur PIC-181) ($P_L=44\pm 2$ W), le rendement acoustique augmente significativement de 58 à 84% sur la même gamme de hauteur d'eau et jusqu'à 93% à 348 mm. L'évolution semble significative puisque la variabilité mesurée, de $74\pm 3\%$ à 132 mm et de $84\pm 3\%$ à 252 mm, est d'environ 5% en coefficient de variation à 132 mm. Dans les mêmes conditions, la vitesse de formation de I_3^- n'est pas significativement différente entre 29 et 97 mm puis diminue de $6,7\pm 1,2$ fois de 97 à 348 mm. L'évolution significative de rendement acoustique entre 132 et 252 mm n'est pas confirmée à puissances électriques actives moindres de 26 ± 1 , 19 ± 1 et 9 ± 1 W (Figure III-8, Tableau 0-3). Il est possible que la puissance acoustique volumique soit trop faible pour que les effets soient quantifiables.

L'effet de la configuration de réacteur sur l'effet de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^- est discuté en partie (III.2.3.2.1).

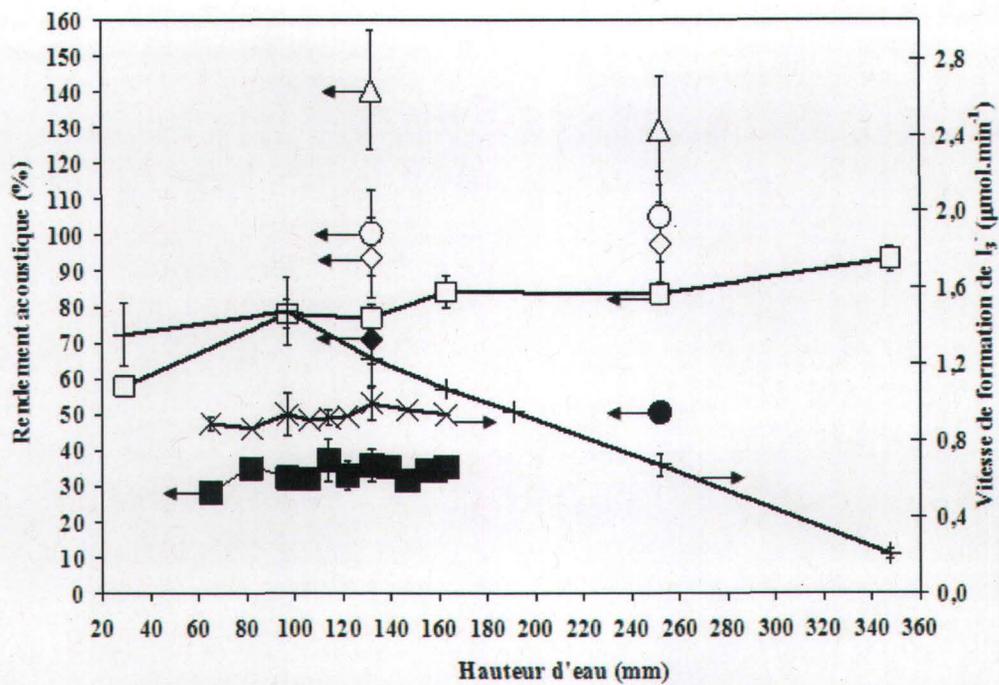


Figure III-8 Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I₃⁻ en fonction de la hauteur d'eau à différentes puissances électriques actives - réacteur 1, transducteur P1-89, f=365 kHz, P_L=54±1 W (■, ×); réacteur 1, transducteur PIC-181, f=371 kHz, P_L=32±1 W (◆); réacteur 2: transducteur P1-89, f=365 kHz, P_L=55±2 W (●); réacteur 2, transducteur PIC-181, f=371 kHz, P_L=9±1 W (△), P_L=19±1 W (○), P_L=26±1 W (◇), P_L=44±1 W (□, +)

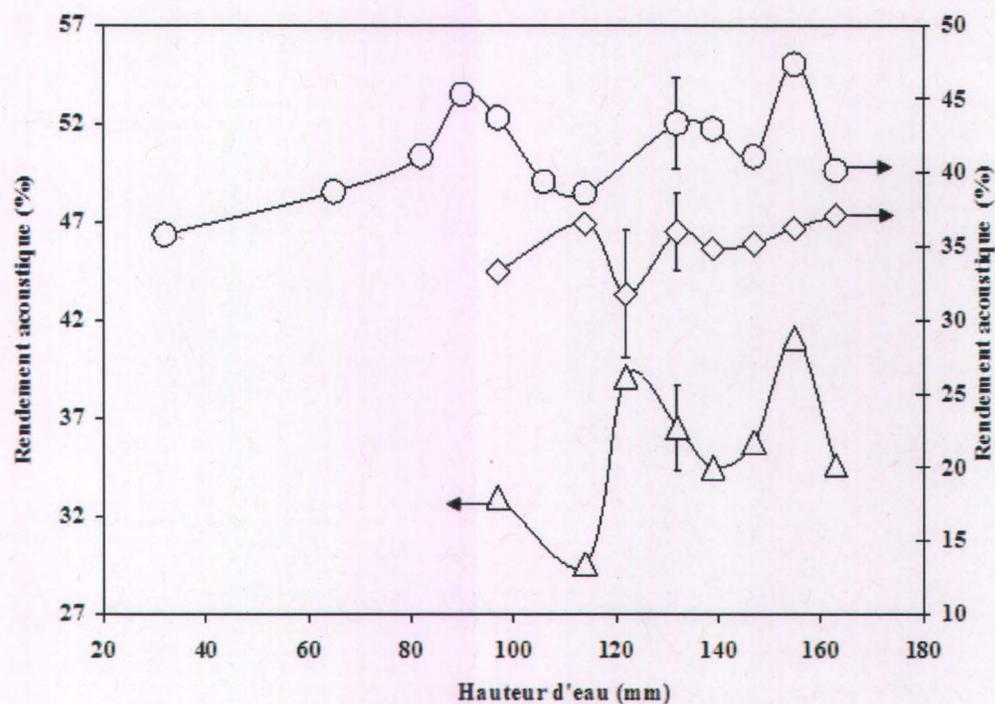


Figure III-9 Variation du rendement acoustique en fonction de la hauteur d'eau pour différentes puissances électriques actives: 43 ± 1 W (\diamond), 24 ± 1 W (\triangle), 15 ± 1 W (\circ) – réacteur 1, transducteur P1-89, $f=365$ kHz – longueur d'onde à 366 kHz : 4 mm (vitesse du son dans l'eau : 1500 m.s⁻¹)

III.2.2.2 Effet de la hauteur d'eau et de la configuration de réacteur sur l'efficacité sonochimique de plusieurs systèmes réactionnels

III.2.2.2.1 Dosimétrie d'oxydation de l'iodure de potassium et effet du transducteur

La variation de l'efficacité sonochimique SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 1 (transducteur P1-89, $f=365$ kHz) et 2 (transducteur PIC-181, $f=371$ kHz) est représentée à la Figure III-10.

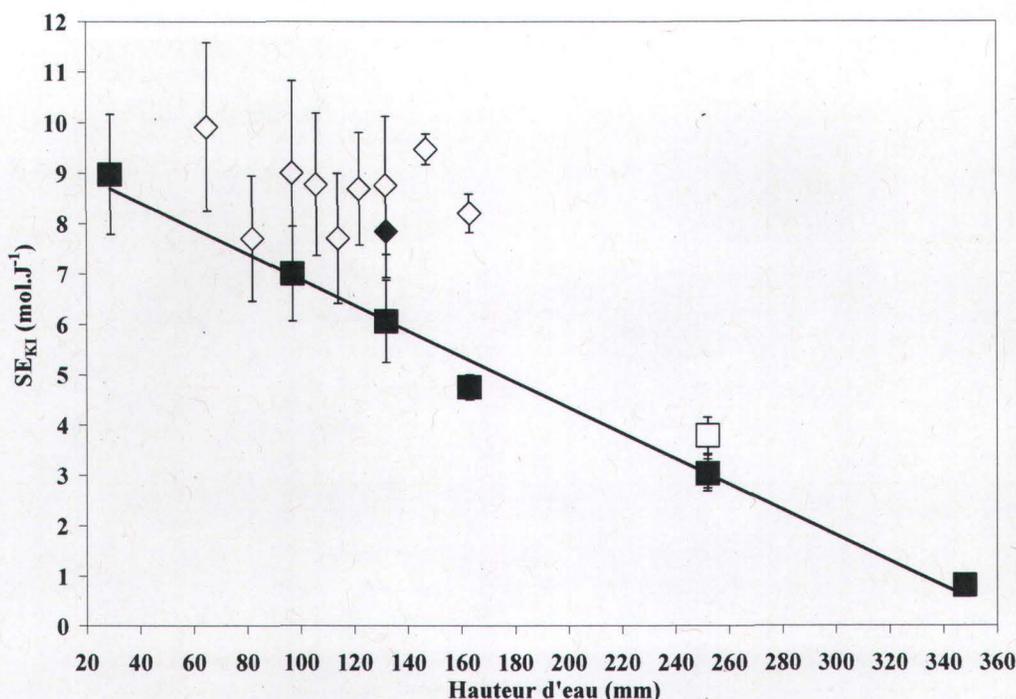


Figure III-10 Variation de l'efficacité sonochimique SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau - réacteur 1, transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $P_L=54\pm 1$ W (◇); réacteur 1, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $P_L=32\pm 1$ W (◆); réacteur 2: transducteur P1-89, $f=367$ kHz, $P_L=55\pm 2$ W (□); réacteur 2, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $P_L=44\pm 1$ W (■)

L'efficacité sonochimique SE_{KI} ne varie pas significativement en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 1 entre 65 et 163 mm à 365 kHz et $P_L=54\pm 1$ W (transducteur P1-89). Avec le transducteur PIC-181, SE_{KI} est $1,7\pm 0,1$ fois plus grande lorsque la hauteur d'eau est divisée par 1,9 en réacteur 1 à $P_L=32\pm 1$ W. En effet, SE_{KI} augmente de $7,8\pm 0,5$ à $13,1\pm 0,2 \cdot 10^{10}$ mol.J⁻¹ lorsque la hauteur d'eau diminue de 132 à 65 mm. Cette variation est due à un rendement acoustique de 49% à 65 mm et 71% à 132 mm à $P_L=32\pm 1$ W. Ainsi, en réacteur 1, à $h=65$ mm, la SE_{KI} est $1,3\pm 0,1$ fois plus élevée avec le transducteur PIC-181 à $P_L=32\pm 1$ W qu'avec le transducteur P1-89 à $P_L=44\pm 2$ W. Or il a été montré que des SE_{KI} non significativement différentes sont obtenues en réacteur 1 à $h=132$ mm et en réacteur 2 à $h=252$ mm entre les transducteurs PIC-181 et P1-89 respectivement (Figure III-10, Annexe 0 : Tableau 0-2). De plus, ces valeurs non significativement différentes sont obtenues à puissance acoustique, à vitesse de formation de I_3^- en réacteur 2 (Annexe 0 : Tableau 0-3) ou avec ces deux paramètres non significativement différents tel qu'en réacteur 1 (Tableau 0-2). La vitesse de formation de I_3^- ne varie pas significativement entre les trois hauteurs d'eau de 65, 122 et 132 mm (Tableau 0-2) en transducteur PIC-181 ni en transducteur P1-89. De ce fait,

une variation significative de SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau avec le transducteur PIC-181 semble incohérente et peu fiable, le rendement acoustique n'étant mesuré qu'à 65 et 132 mm. De ce fait, les deux transducteurs sont considérés comme comparables quel que soit le réacteur et la hauteur d'eau étudiés.

En réacteur 2 à 371 kHz (transducteur PIC-181-3) à $P_L=44\pm 1$ W, l'efficacité sonochimique SE_{KI} diminue linéairement ($R^2=0,9902$) de $9,0$ à $0,8 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹, soit de $11,1\pm 0,2$ fois, lorsque la hauteur d'eau est augmentée de 29 à 348 mm, soit de 12 fois. À des puissances électriques actives moindres (Tableau 0-2, Tableau 0-3) en réacteur 2 avec le transducteur P1-89 à 367 kHz, l'efficacité sonochimique SE_{KI} diminue de $3,8\pm 0,4$ à $1,8\pm 0,2 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹, soit de $2,2\pm 0,7$ fois, lorsque la puissance électrique active diminue de 55 ± 2 W à 16 ± 1 W, soit de $3,5\pm 0,1$ fois. Avec le transducteur PIC-181 à 371 kHz, l'efficacité sonochimique SE_{KI} diminue linéairement ($R^2=0,9605$) avec la puissance électrique active, avec des valeurs $5,1\pm 0,3$ fois plus faibles, de $3,0\pm 0,3$ à $0,9\pm 0,1 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹, lorsque la puissance électrique active est $3,3\pm 0,6$ fois plus faible, de $P_L=44\pm 1$ W à 9 ± 1 W.

Ces variations sont cohérentes avec la définition de l'efficacité sonochimique (Équation II-4), incluant les variations du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- , discutées en partie III.2.2.1.2.

III.2.2.2.2 Dosimétrie de formation des ions nitrite et nitrate: variation du rapport

$$SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$$

L'objectif est d'étudier l'effet de la hauteur d'eau par réacteur, puis l'effet de la configuration de réacteur à hauteurs d'eaux données, sur le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$. L'effet de la hauteur d'eau sur le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$ (UA.J⁻¹.(UA.J⁻¹)⁻¹) est étudié en réacteur 1 (transducteur P1-89, f=365 kHz) à 65, 114 et 132 mm (Tableau 0-2) et en réacteur 2 (transducteur PIC-181, f=371 kHz) à 29, 97, 132 et 163 mm (Tableau 0-3). Cet effet est comparé au rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$ en réacteur 2 à 371 kHz (transducteur PIC-181) déjà étudié à une hauteur de 252 mm en réacteur 2 (Tableau 0-3). Contrairement à l'efficacité sonochimique exprimée en UA.J⁻¹, le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$ présente l'avantage d'être indépendant du volume. La variation du rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2^- + NO_3^-}$ en fonction de la hauteur d'eau est représentée à la Figure III-11 en réacteurs 1 et 2.

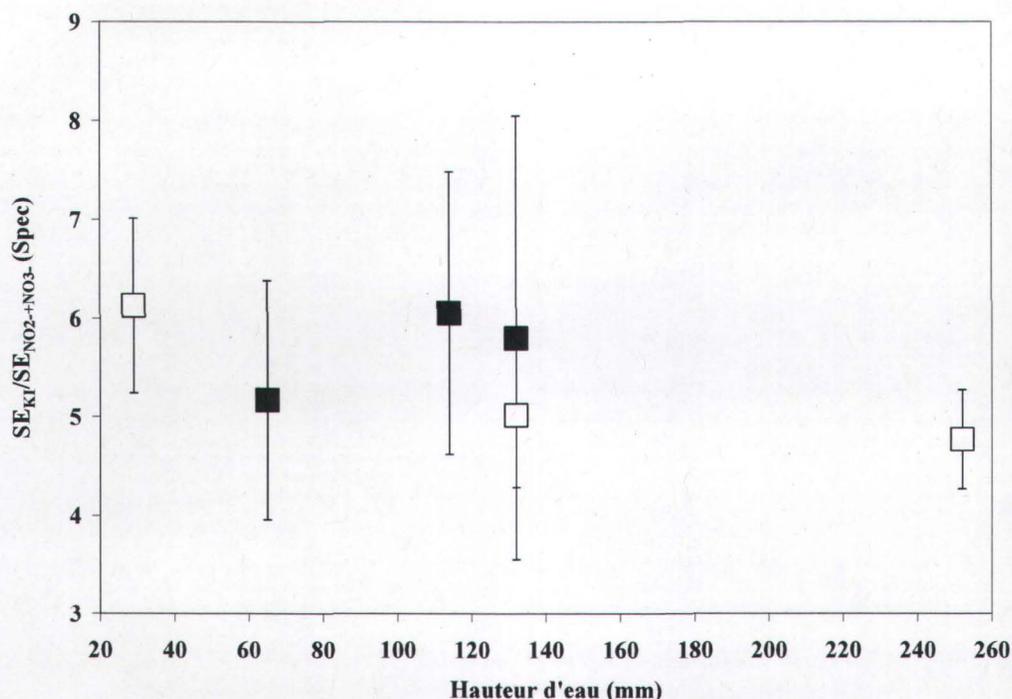


Figure III-11 Rapports d'efficacités sonochimiques ($SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3^-}$) (spectrophotométrie) en fonction de la hauteur d'eau – transducteur P1-89, réacteur 1, $f=365$ kHz (■), transducteur PIC-181, réacteur 2, $f=371\pm 1$ kHz (□)

Le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3^-}$ ne varie pas significativement en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 1 à 365 kHz (transducteur P1-89). En effet, ni le rendement acoustique et ni les vitesses de formation des ions I_3^- et $NO_2^- + NO_3^-$ ne varient significativement avec la hauteur d'eau. Le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3^-}$ n'est pas non plus différent à une hauteur d'eau de 132 mm entre réacteurs 1 et 2 (III.1.4). En réacteur 1, le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3^-}$ n'est pas significativement différent entre les transducteurs P1-89 à $P_{US}=22,3\pm 0,4$ W et PIC-181-3 à $P_{US}=33,9\pm 2,0$ W à une hauteur d'eau de 132 mm en réacteur 1 et 252 mm en réacteur 2 (III.1.4.2), ce qui confirme l'équivalence des deux transducteurs. En réacteur 2 à 371 kHz (transducteur PIC-181-3), le rapport $SE_{KI} / SE_{NO_2+NO_3^-}$ n'est pas significativement différent entre des hauteurs d'eau de 29, 132 et 252 mm.

Les résultats laissent donc supposer que la dosimétrie basée sur la formation des ions nitrate et nitrite est aussi fiable que celle basée sur la formation de I_3^- . La conclusion précédemment obtenue (III.1.4.) à hauteur d'eau donnée par réacteur est donc confirmée, indépendamment du réacteur et de la hauteur d'eau.

III.2.2.2.3 Effet conjugué de la configuration de réacteur et de la hauteur d'eau

L'effet de la puissance acoustique par variation de la puissance électrique active peut être croisé à l'effet de la variation de la hauteur d'eau ou du volume et à l'effet de la configuration de réacteur (Figure III-12).

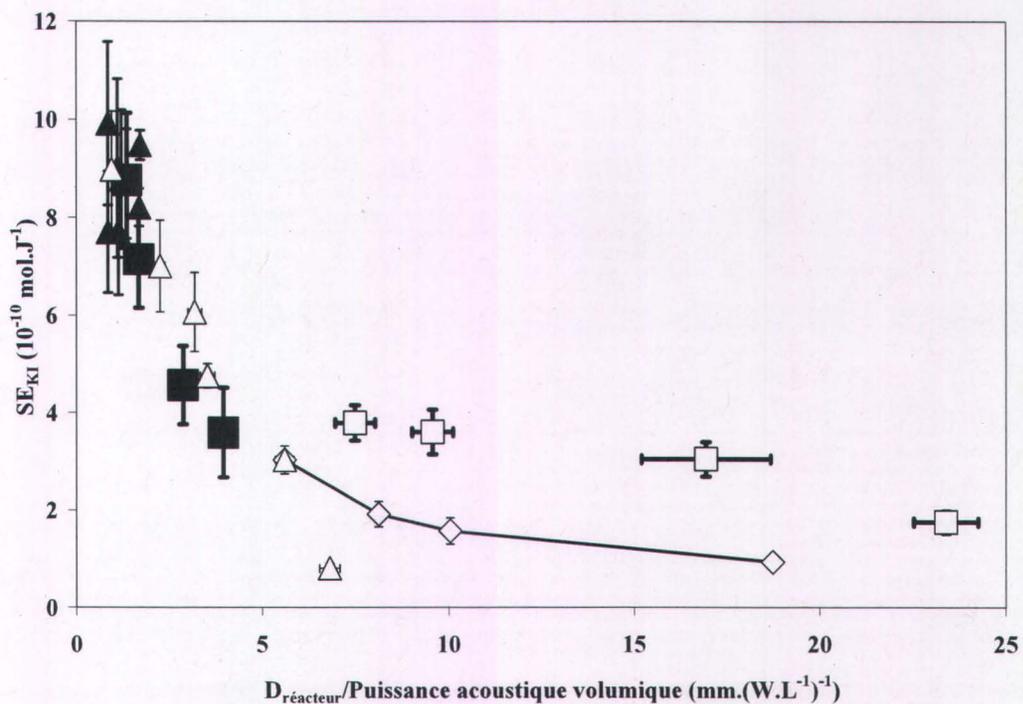


Figure III-12 Variation de l'efficacité sonochimique en fonction du rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ - réacteur 1, transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $P_L=15\pm 1W$, $24\pm 1W$, $43\pm 1W$, $54\pm 1W$, $h=132\text{mm}$ (■); réacteur 2: transducteur P1-89, $f=367$ kHz, $P_L=16\pm 1W$, $24\pm 1W$, $43\pm 1W$, $55\pm 2W$, $h=252\text{mm}$ (□); réacteur 2, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $P_L=44\pm 1 W$, $h=29,97, 132, 163, 252, 348$ mm (△);réacteur 2, transducteur PIC-181, $f=371$ kHz, $P_L=9\pm 1 W$, $19\pm 1 W$, $26\pm 1 W$, $44\pm 1 W$, $h=252$ mm (◇)

Les variations de SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau en réacteurs 1 et 2 sont retrouvées

Il a été montré que la valeur SE_{KI} n'est pas significativement différente ($p \leq 0,05$) lorsque le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique}$ est en réacteur 2 (252 mm) de 3 à 4 fois plus grand qu'en réacteur 1 (132 mm) avec le transducteur P1-89. À hauteur d'eau fixe en réacteurs 1 à $h=132$ mm et 2 à $h=252$ mm, les valeurs SE_{KI} sont $2,1 \pm 0,6$ fois plus élevées en réacteur 1 lorsque le rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique}$ en réacteur 2 est de 4 à 6 fois plus élevé qu'en réacteur 1 (III.1.5.3). Or la SE_{KI} est non significativement ($p \leq 0,05$) différente entre les réacteurs 1 (P1-89) et 2 (PIC-181) à $h=29-97$ mm ($9,0 \pm 0,1 - 7,0 \pm 0,9 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹) en réacteur 2 à $P_L=44 \pm 1$ W par rapport à $h=132-163$ mm ($8,8 \pm 1,4 - 7,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$ mol.J⁻¹) en réacteur 1. Ces hauteurs d'eau correspondent respectivement à une puissance acoustique volumique de $107,7 \pm 6,3$ à $44,7 \pm 3,2$ W.L⁻¹ en réacteur 2 et de $47,9 \pm 6,3$ à $38,0 \pm 1,4$ W.L⁻¹ en réacteur 1. Il semble donc possible à puissances acoustiques volumiques similaires, et à diamètre de réacteur 1,6 fois plus grand d'obtenir des efficacités sonochimiques SE_{KI} non significativement ($p \leq 0,05$) différentes avec un volume traité 2 fois plus grand, de 0,8 L soit 97 mm, par rapport au réacteur 1, à 0,4 L soit 132 mm. A fréquence identique, la hauteur d'eau est alors supérieure à la limite entre les zones de Fresnel et Fraunhofer en réacteur 2. Ces conclusions sont confirmées par la dosimétrie de formation de nitrate et nitrite (III.2.2.2.2). Les efficacités sonochimiques électriques effectives SE_{KI}^{el} restent très proches entre le réacteur 1 avec une valeur de $4,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-11}$ mol.J⁻¹ à $h=132$ mm et le réacteur 2 avec une valeur de $6,1 \pm 0,8 \cdot 10^{-11}$ mol.J⁻¹ à 97 mm (transducteur PIC-181).

La recherche d'efficacités sonochimiques similaires entre les deux réacteurs permet donc une réduction de $3,0 \pm 0,2$ fois de coût lié à la consommation électrique par unité de volume. Pour la suite de l'étude, une hauteur d'eau de 252 mm est choisie, à une puissance électrique active variant entre 9 et 44 W. L'efficacité sonochimique SE_{KI} est alors 1,5 à 12 fois plus faible que les valeurs en réacteur 1, mais la puissance acoustique volumique à 1,5 à 70 fois plus faible. L'efficacité sonochimique électrique effective est alors 1,5 à 16 fois plus faible. Les variations de ces deux derniers paramètres indiquent une économie apportée par le choix de la hauteur d'eau de 252 mm, ce qui est intéressant dans la perspective d'une application en procédés de traitement à plus grande échelle.

L'effet de la hauteur d'eau sur l'effet de la configuration de réacteur, supposé dans l'étude à hauteurs d'eau fixe, est donc confirmé. Cet effet est discuté plus bas (III.2.3.2.1).

Une réduction de la puissance électrique active (de 44 à 9 W) réduit SE_{KI} et n'est donc pas intéressante.

La suite des résultats et discussions à une fréquence de 371 kHz portera exclusivement sur le transducteur PIC-181.

III.2.3 Effet de la hauteur d'eau et de la fréquence (22, 371 (PIC-181-3) et 504 kHz) en réacteur 2

III.2.3.1 Effet de la fréquence et de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^-

III.2.3.1.1 Effet de la fréquence sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^- à différentes hauteurs d'eau

De même qu'à 371 kHz (Figure III-7), le rendement acoustique (P_{US}/P_L) mesuré à 22 kHz est inférieur ou égal à 100%, tel à $P_L=15$ W, $h=252$ mm ($101\pm 28\%$). Les mêmes raisons sont supposées (III.2.2.1.1) (Tableau 0-4).

Il est possible de déduire la puissance acoustique et d'étudier son effet sur la vitesse de formation de I_3^- à différentes fréquences (Figure III-13).

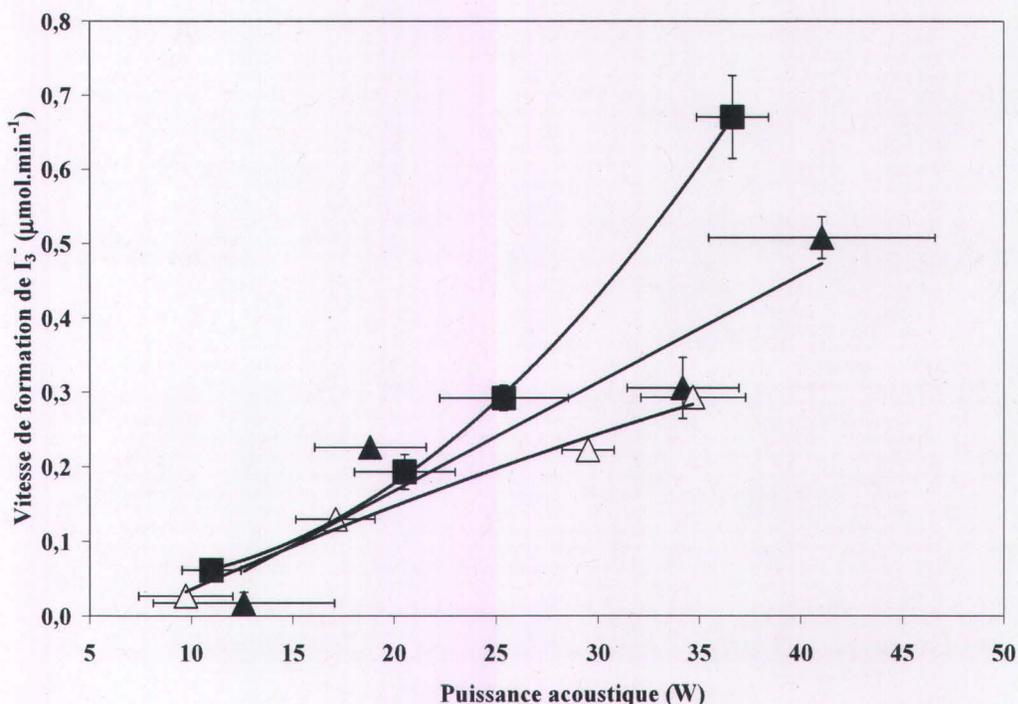


Figure III-13 Variation de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique à différentes fréquences et hauteurs d'eau – réacteur 2, $f=22$ kHz: $h=132$ mm (Δ), $h=252$ mm (\blacktriangle); $f=371$ kHz, $h=252$ mm (\blacksquare)

Les variations de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la puissance acoustique à 22 kHz à h=252 et 132 mm et 371 kHz à h=252 mm sont linéaires ou quadratiques croissantes. Elles indiquent que la quantité de gaz dissous n'est pas limitante pour le phénomène de cavitation. Ce résultat laisse supposer que la température du milieu est donc suffisamment faible pour que la cavitation soit gazeuse. Au contraire, dans une autre étude à 20 kHz, la variation de la vitesse de formation de tri-iodure en fonction de la puissance est non linéaire sur la gamme de puissance acoustique 8-130 W (Entezari & Kruus 1994). Dans ce cas, les bulles contiennent davantage de vapeur, qui utilisera une partie de l'énergie issue de l'effondrement dans la phase de condensation (Thompson & Doraiswamy 1999). En effet, une réduction de la fréquence augmentant la taille maximale des bulles de cavitation, l'effet de dégazage est plus rapide (Entezari & Kruus 1996). À l'inverse, à hautes fréquences (1 MHz), il est observé que pour des volumes supérieurs à 0,1 L, la production de I_3^- augmente linéairement avec la puissance acoustique, dans la gamme de puissance électrique 0-600 W (Weissler *et al.* 1950) et qu'à basses fréquences (20, 40, 60 kHz), la réaction de Weissler est directement et linéairement reliée à la puissance acoustique (Mason *et al.* 1994). La concentration initiale de gaz en solution, les caractéristiques des transducteurs et les échanges de chaleur entre le réacteur et l'environnement sont supposés expliquer la différence obtenue à basse fréquence entre les études.

Les corrélations de notre étude semblent donc confirmées à 132 mm à 371 kHz.

III.2.3.1.2 Effet de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^- à différentes fréquences

L'effet de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et la vitesse de formation de I_3^- à 22, 371 kHz et 504 kHz est représenté à la Figure III-14 et Figure III-15 et aux Tableau 0-3 et Tableau 0-4. Les résultats sont présentés et discutés en (III.2.3.2).

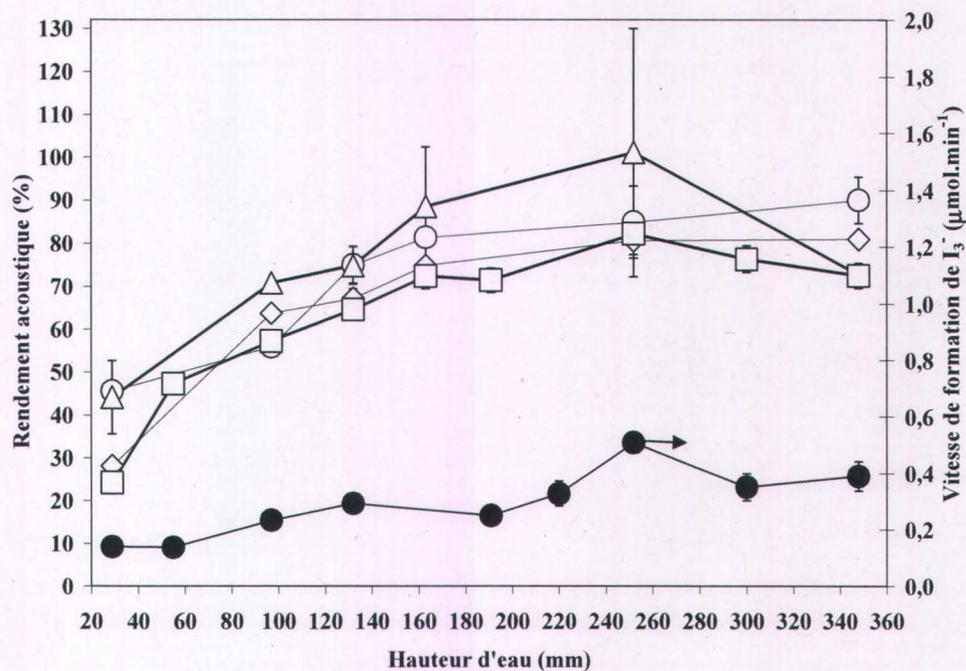


Figure III-14 Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la hauteur d'eau à 22 kHz et à différentes puissances électriques actives en réacteur 2 - $P_L=13\pm 3$ W (Δ), 23 ± 2 W (\circ), 45 ± 1 W (\diamond), 59 ± 5 W (\square , \bullet)

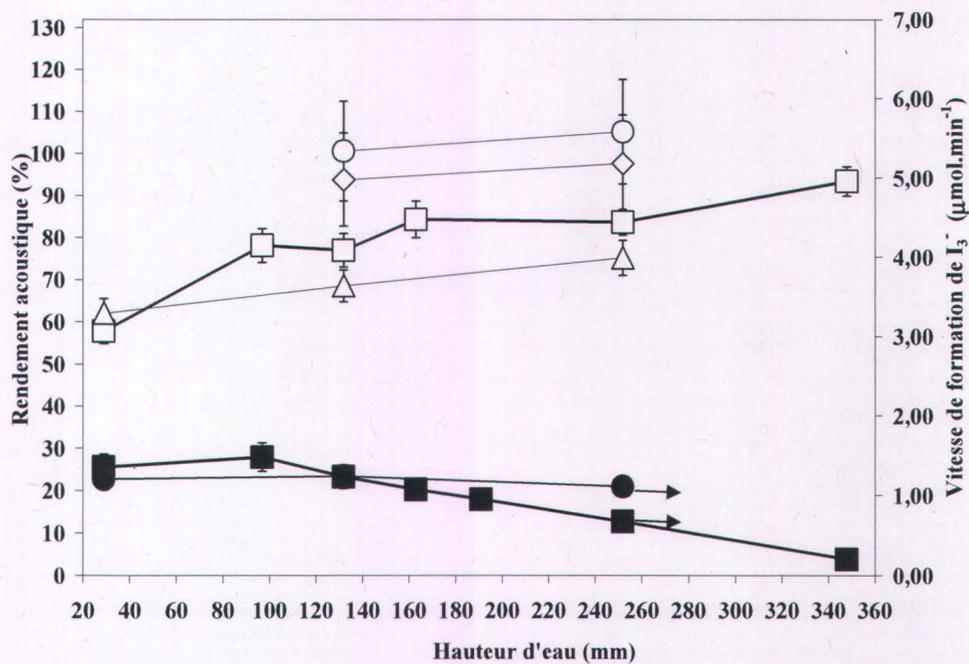


Figure III-15 Variation du rendement acoustique et de la vitesse de formation de I_3^- en fonction de la hauteur d'eau à différentes fréquences et puissances électriques actives en réacteur 2 - $f=371$ kHz, $P_L=19\pm 1$ W (\circ), 26 ± 1 W (\diamond), 44 ± 1 W (\square , \blacksquare); $f=504$ kHz, $P_L=45\pm 2$ W (Δ , \bullet)

III.2.3.2 Effet de la fréquence et de la hauteur d'eau sur l'efficacité sonochimique

$$SE_{KI}$$

La variation de l'efficacité sonochimique acoustique SE_{KI} et électrique effective SE_{KI}^{el} en fonction de la hauteur d'eau à différentes fréquences est représentée à la Figure III-16.

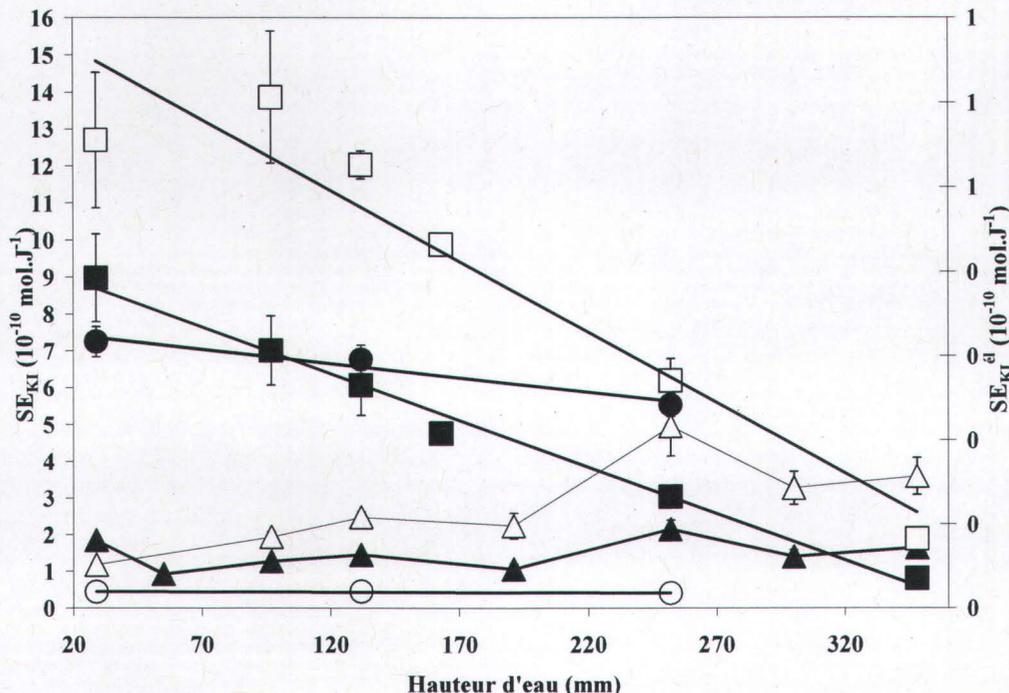


Figure III-16 Variation de l'efficacité sonochimique acoustique SE_{KI} (noir) et électrique effective SE_{KI}^{el} (blanc) en fonction de la hauteur d'eau en réacteur 2 à différentes fréquences puissances électriques actives – $f=22$ kHz, $P_L=59\pm 5$ W (\blacktriangle , \triangle); $f=371$ kHz, $P_L=44\pm 1$ W (\blacksquare , \square); $f=504$ kHz, $P_L=45\pm 2$ W (\bullet , \circ) – longueur d'onde à 22, 371 et 504 kHz: 68, 4, 3 mm (vitesse du son dans l'eau: 1500 m.s^{-1})

L'efficacité sonochimique SE_{KI} en réacteur 2 à 371 kHz et $P_L=44\pm 1$ W, diminue linéairement ($R^2=0,9902$) de $9,0$ à $0,8 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, soit de $11,1\pm 0,2$ fois, lorsque la hauteur d'eau augmente de 29 à 348 mm, soit de 12 fois. L'efficacité sonochimique électrique effective SE_{KI}^{el} suit la même tendance ($R^2=0,9132$) avec une réduction de $5,6$ à $0,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.J}^{-1}$, soit $11,1\pm 2,0$ fois, sur la même gamme de hauteur d'eau. Le rapport des pentes des droites SE_{KI} et SE_{KI}^{el} en fonction de la hauteur d'eau est d'environ 1,5 à 371 kHz. Une variation linéaire de SE_{KI} ($R^2=0,957$) est également observée à 504 kHz avec une réduction de SE_{KI} de $7,2$ à $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$, soit de $1,3\pm 0,1$ fois, lorsque la hauteur d'eau est augmentée de 29 à 252 mm, soit de 9 fois. Cependant, la SE_{KI}^{el} ne varie pas significativement, ce qui laisse supposer que la

variation de SE_{KI} en fonction de la hauteur d'eau n'a pas d'effet significatif sur la puissance électrique requise à 504 kHz. La valeur moindre de R^2 à 504 kHz peut être liée à une étude sur 3 hauteurs d'eau au lieu de 6 hauteurs à 371 kHz. La réduction de SE_{KI} semble donc $6,2 \pm 0,5$ fois plus élevée à 371 qu'à 504 kHz proportionnellement aux gammes de hauteur d'eau respectivement étudiées. En revanche, à 22 kHz, l'efficacité sonochimique SE_{KI} présente une variation irrégulière et reste comprise entre 0,8 et $2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{J}^{-1}$ entre 29 et 348 mm. La variabilité est basée sur 3 répliques de vitesse de formation de I_3^- et 3 répliques de calorimétrie, soit 12% au maximum sur SE_{KI} . Dans ce cadre, les variations avec la hauteur d'eau semblent significatives. De plus, la valeur SE_{KI}^{el} suit la même tendance, exceptée à 29 mm, ce qui est d'ailleurs également observé à 371 kHz. Une SE_{KI} plus élevée à 252 qu'à 132 mm semble confirmée, sauf à puissance électrique active la plus faible. Cette variation en fonction de la hauteur d'eau ne semble pas proportionnelle à la longueur d'onde, qui est de 6,8 cm à 22 kHz.

Les transducteurs sont comparables quelles que soient les conditions opératoires (III.2.2.2.1). De plus, l'effet de la hauteur de liquide sonifié sur le rendement acoustique et l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) est non significatif en réacteur 1 et significatif en réacteur 2. De ce fait, l'effet de la hauteur d'eau sur SE_{KI} semble donc lié aux effets synergiques ou anti-synergiques de la configuration de réacteur ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}$) (III.2.2) et à la fréquence. Une dépendance de l'effet de la fréquence avec l'effet de la hauteur d'eau est supposée permettre d'expliquer les résultats entre réacteurs 1 et 2, à 22, 371 et 504 kHz.

Les variations d'efficacité sonochimique résultent des variations relatives de la vitesse et du rendement acoustique (Figure III-14, Figure III-15). La variation du rendement acoustique semble dépendante de la hauteur d'eau à 22, 371 et 504 kHz (Figure III-14, Figure III-15). En effet, à $P_L = 59 \pm 5 \text{ W}$, le rendement acoustique est $3,5 \pm 0,4$ fois plus élevé à 252 mm qu'à 29 mm à 22 kHz. Sur la même gamme, le rendement acoustique est $1,4 \pm 0,1$ fois à 371 kHz et $1,2 \pm 0,1$ fois à 504 kHz plus grand qu'à 29 mm. Entre 132 et 252 mm, le rendement acoustique augmente moins qu'entre 29 et 132 mm à 22 kHz, et n'est pas significativement différent à 371 et 504 kHz. À 371 kHz, il est observé (Figure III-8, Tableau 0-3) que la vitesse de formation de I_3^- ne varie pas significativement entre 29 mm et 97 mm, avec des valeurs respectives de $1,35 \pm 0,16 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ et $1,48 \pm 0,18 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$. Puis la vitesse de formation de I_3^- diminue significativement de $7,3 \pm 1,3$ fois et linéairement ($R^2 = 0,9956$) entre 97 et 348 mm. Le rendement acoustique augmente davantage entre 29 et 97 mm, de $1,4 \pm 0,1$ fois, qu'entre 97 et 348 mm, de $1,2 \pm 0,1$ fois (Figure III-15). À 22 kHz, la vitesse de formation de I_3^- augmente de $2,8 \pm 0,4$ fois entre 29 et 348 mm, à $3,7 \pm 0,2$ fois entre 29 et 252 mm. À 504 kHz,

la vitesse de formation de I_3^- ne varie pas significativement entre 29 mm ($1,24 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$) et 132 mm puis diminue légèrement jusqu'à 252 mm, de 1,20 à $1,11 \mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure III-14). La variation de la vitesse de formation de I_3^- lorsque la hauteur d'eau augmente est donc cohérente à 22 kHz, à 365 kHz (transducteur P1-89) en réacteur 1 (Figure III-8, Figure III-9) mais incohérente à 371 kHz et 504 kHz (Figure III-14) en réacteur 2. En effet, l'implosion des bulles de cavitation transitoire est la cause de l'élévation de la température (Flint & Suslick 1991) mesurée en calorimétrie et est également à l'origine de la formation des radicaux impliqués dans la production de HNO_2 , HNO_3 (Inoue *et al.* 2006) (Équation I-37 à Équation I-40) et I_3^- (Entezari & Kruus 1994) (Équation II-3). À mesure que la hauteur d'eau augmente en réacteur 2, une interférence sur le rendement acoustique peut être supposée. L'effet de l'échauffement de la sonde de température et de la variation de température après arrêt des ultrasons a été discuté (III.2.2.1.1) comme interférences potentielles quelle que soit la fréquence. Une autre hypothèse réside dans l'effet de la répartition du champ acoustique suivant la hauteur d'eau. La hauteur correspondant à la limite entre les zones de Fresnel et Fraunhofer (l_0) (Équation I-19) (I.3.3.3) est respectivement de 6, 99 et 134 mm à 22, 371 et 504 kHz pour une source émettrice de 40 mm de diamètre.

L'hypothèse d'un effet de répartition du champ acoustique suivant la distance à la source émettrice semble donc confirmée sur la base des mesures de vitesse de formation de I_3^- . Il est donc possible que le nombre de bulles de cavitation d'énergie insuffisante pour former des radicaux (Little *et al.* 2007) augmente avec la hauteur d'eau à 371 kHz, et notamment au-delà de l_0 . En effet, l'énergie ultrasonore déterminée comme étant à 90% concentrée à une hauteur d'eau inférieure ou égale à l_0 (Trabelsi *et al.* 1996a) est d'autant plus diluée que la hauteur d'eau augmente au-delà de l_0 . Une zone réactionnelle en forme d'anneau, caractéristique d'une activité sonochimique intense, est détectée par chimiluminescence à 500 kHz (Trabelsi *et al.* 1996) et confirmée à 560 kHz. Les courants acoustiques macroscopiques sont maximaux au centre du réacteur (Del Campo *et al.* 1999). L'élévation de rendement acoustique peut être due à l'implosion de ces bulles, ainsi qu'à la friction de fluide au cœur de la solution en raison de l'effet de mélange et la friction entre le cœur de la solution et la couche stationnaire le long des parois de la cuve (Little *et al.* 2007). Cette hypothèse n'explique cependant pas le fait que la stabilité de la vitesse de formation de I_3^- jusqu'à l_0 ne s'accompagne de celle du rendement acoustique. De plus, à 371 kHz, la réduction de SE_{KI} est linéaire de 29 à 348 mm, laissant supposer un même effet sur la gamme complète de hauteur d'eau. Des mesures à des hauteurs d'eau plus rapprochées autour de l_0 auraient été utiles pour confirmer ces hypothèses.

L'hypothèse d'un effet de la hauteur d'eau semble confirmée à 504 kHz. les variations de rendement acoustique, de vitesse de formation de I_3^- et de SE_{KI} résultante suivent les mêmes tendances. Il est supposé que la pente de la droite $SE_{KI}=f(\text{hauteur d'eau})$ est 3,3 fois plus faible qu' à 371 kHz en raison d'une hauteur limite l_0 plus élevée (134 mm vs 99 mm). En effet, à mesure que la fréquence augmente, la longueur d'onde diminue. La propagation du son est affectée par la réflexion et des interférences influent sur l'activité sonochimique du réacteur (Del Campo *et al.* 1999).

Au contraire, à 22 kHz, la hauteur d'eau étudiée est de 5 à 60 fois plus faible que la distance l_0 , les études portent donc dans la zone de Fraunhofer. Les variations relatives de la vitesse de formation de I_3^- et du rendement acoustique peuvent donc suivre les mêmes hypothèses qu'à 371 et 504 kHz au-delà de la hauteur l_0 . L'effet propre de la fréquence (III.2.3.2.2) peut également s'ajouter à cette hypothèse.

D'ailleurs, une comparaison d'efficacités sonochimiques en fonction de la fréquence serait intéressante à des hauteurs d'eau correspondant par fréquence à la distance l_0 . Il serait ainsi possible de distinguer l'effet de fréquence de celui de la hauteur d'eau.

III.2.3.2.1 Effet de la hauteur d'eau

L'effet de la hauteur d'eau sur le rendement acoustique et l'efficacité sonochimique semble donc dépendre de la configuration de réacteur ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur1}}=40/65\text{mm}$, $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur2}}=40/102\text{mm}$). Cet effet non significatif avec $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur1}}=40/65$ est partiellement confirmé dans d'autres études basées sur plusieurs répliques, à fréquence, gammes de hauteur de liquide et de puissance acoustique volumique ($15,9\pm 1,3 \text{ W.L}^{-1}$ et $46,9\pm 6,3 \text{ W.L}^{-1}$ dans notre étude) comparables. À une fréquence de 500 kHz, le rendement acoustique est indépendant de la hauteur de liquide variée entre 25 et 75 mm (0,5-1,2 L) à plusieurs puissances électriques (30-50-70W) (correspondant à des puissances acoustiques volumiques entre $10,5\pm 1,0 \text{ W.L}^{-1}$ et $58,8\pm 5,6 \text{ W.L}^{-1}$) alors que le flux lumineux émis par la réaction de chimiluminescence décroît pour une puissance acoustique volumique entre $24,5\pm 2,3 \text{ W.L}^{-1}$ et $58,8\pm 5,6 \text{ W.L}^{-1}$ ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}$ non précisé) (Renaudin 1994). De même, le rendement acoustique le plus élevé et indépendant de la hauteur de liquide est obtenu à 490 kHz alors qu'il augmente de 40% jusqu'à 50 mm à 231 kHz et jusqu'à 350 mm à 45 kHz pour rester stable jusqu'à 700 mm sur la gamme 10 et 700 mm, correspondant à 0,04 L-2,7 L. Cependant, à 45 kHz, 490 kHz et à 231 kHz, l'efficacité sonochimique maximale (SE_{KI}) est significativement dépendante de la hauteur de liquide sur une gamme de hauteur entre 10 et 700 mm pour une puissance acoustique volumique entre $9,7 \text{ W.L}^{-1}$ et $766,5 \text{ W.L}^{-1}$.

¹($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=50/75\text{mm}$ ($f=231, 490\text{ kHz}$), $45/75\text{mm}$ ($f=231, 490\text{ kHz}$)). De un à deux pics de SE_{KI} sont relevés par fréquence (45, 231, 490 kHz) à des hauteurs d'eau qui sont fonctions de l'inverse de la fréquence (Asakura *et al.* 2008a). L'effet de la hauteur d'eau est donc différent de celui de notre étude, à fréquences étudiées similaires. L'effet significatif de la hauteur de liquide dans ces études est attribué à la formation d'ondes stationnaires aux nœuds de pression (Little *et al.* 2007), soit à une distance du transducteur proportionnelle à un nombre impair de fois un quart de longueur d'onde (Kojima *et al.* 1998). Les ondes stationnaires augmentent l'intensité acoustique et sont déterminées par les propriétés physiques des liquides mais également par la fréquence et la forme du réacteur et du transducteur (Asakura *et al.* 2008a). Il est donc supposé que les différences de fréquence et de configuration de réacteur expliquent que l'effet de la hauteur d'eau soit différent de l'effet non linéaire rapporté dans plusieurs études. De plus, il semble que l'hypothèse basée sur la hauteur d'eau limite entre zones de Fresnel et Fraunhofer ne dépende pas des ondes stationnaires, puisque celles-ci sont présentes à intensité égale en des points du réacteur qui sont fonction de la fréquence. Dans ce cas, la présence d'ondes stationnaires n'aurait pas d'effet significatif sur l'effet de la hauteur d'eau.

Par ailleurs, la propagation des bulles de cavitation est telle qu'à hautes fréquences telles 500 kHz, à basses puissances acoustiques, les bulles de cavitation, en raison de leur petite taille, sont réparties de manière homogène dans le réacteur, ce qui limite la diffusion du rayonnement. En revanche, une augmentation de la puissance acoustique jusqu'à des valeurs correspondant à une intensité acoustique de $2,6\text{ W.cm}^{-2}$ est à l'origine de non-linéarités, la convection due à la pression de radiation augmente significativement et une fontaine acoustique apparaît (Laborde *et al.* 1998). Dans notre étude, l'intensité acoustique est comprise entre 0,7 et $1,5\text{ W.cm}^{-2}$ en réacteur 1 (transducteur P1-89, $f=365\text{ kHz}$) et entre 0,8 et $3,3\text{ W.cm}^{-2}$ entre des fréquences de 22, 371 et 504 kHz en réacteur 2. Les gammes d'intensités acoustiques sont donc inférieures à légèrement supérieures à la limite de $2,6\text{ W.cm}^{-2}$. Si les études sont comparables en termes de configuration de réacteur, la présence d'ondes stationnaires semble donc favorisée en réacteurs 1 et 2. L'effet de la hauteur d'eau étant non significatif en réacteur 1, il est supposé que les ondes stationnaires n'ont pas d'effet significatif, voire que leur présence d'ondes stationnaires est perturbée voire empêchée.

III.2.3.2.2 Effet de la fréquence

À puissances électriques actives similaires ($P_L=45\pm 1\text{ W}$, $P_F=48\pm 2\text{ W}$), le rendement acoustique (P_{US}/P_L) semble augmenter significativement d'autant plus avec la hauteur d'eau (29, 132,

252 mm) que la fréquence diminue (Figure III-14, Figure III-15, Tableau 0-3, Tableau 0-4). La mesure de la puissance acoustique est basée sur l'élévation de température résultant de l'implosion de bulles de cavitation. Lorsque la fréquence diminue, le rayon maximal des bulles (Équation I-16) augmente de même que la température (Équation I-14) et la pression (Équation I-15) d'implosion (Adewuyi 2001) (Équation I-16). Une élévation du rendement lorsque la fréquence diminue est donc cohérente d'un point de vue théorique. Or les valeurs de rendement acoustique tendent à être légèrement plus élevées lorsque la fréquence diminue. Il est possible que la capacité élevée de conversion d'énergie électrique en énergie mécanique des transducteurs PIC-181 masque cet effet de fréquence. En effet, l'efficacité à la conversion d'énergie électrique en énergie acoustique est moindre en céramiques à 504 kHz (Saint Gobain Quartz, Nemours, France) par rapport aux céramiques de (société PI Ceramic, Allemagne) (III.2.2.1.1). Pour comparaison, un rendement acoustique de ($P_{US}/P_L=50\pm3$, $P_{US}/P_{Ac}=46\pm3\%$) est obtenu à puissances électriques similaires ($P_L=43\pm1$ W, $P_F=45\pm1$ W) en réacteur 2 à 252 mm d'eau avec le transducteur P1-89.

Dans une autre étude, le rendement acoustique est significativement plus élevé à 490 kHz (82%) sur la gamme 10-700 mm ($P_{Ac}=30$ W, $V_S=0,04$ L - 2,70 L, $D_{céramique}/D_{réacteur}=50/75$ mm) qu'à 231 kHz (40%, 59%, 57%) ($P_{Ac}=50$ W, $D_{céramique}/D_{réacteur}=50/75$ mm) puis qu'à 45 kHz (25%, 45%, 55%) ($P_{Ac}=50$ W, $D_{céramique}/D_{réacteur}=45/75$ mm) à (29, 132, 252) mm respectivement (Asakura *et al.* 2008a). La variation relative en fonction de la fréquence semble donc confirmée par les mesures entre 45 et 231 kHz. Le rendement acoustique élevée dans cette étude à 491 kHz est supposé être lié à l'épaisseur de la plaque vibrante du transducteur, 20 fois plus faible qu'à 45 et 231 kHz (0,1 mm vs 2 mm).

À puissance électrique active, hauteur d'eau et configuration de réacteur identiques, la fréquence (22, 371, 504 kHz) ne présente pas d'effet significatif sur la puissance électrique effectivement consommée (P_C) (Tableau 0-3, Tableau 0-4). Ce résultat est cohérent, P_C dépendant seulement de la puissance électrique active.

La variation relative des SE_{KI} en fonction de la fréquence dépend de la hauteur d'eau. En effet, l'efficacité sonochimique acoustique est significativement plus élevée à 371 kHz (P_L) qu'à 22 kHz jusqu'à une hauteur d'eau comprise entre 300 et 348 mm, les puissances acoustiques ne sont alors pas significativement différentes ($f=371$ kHz, $P_{US}=40\pm0$ W- 42 ± 1 W; $f=22$ kHz, $P_{US}=41\pm6$ W). De même, à puissances acoustiques non significativement différentes entre 371 kHz à $P_{US}=34\pm2$ W et 504 kHz à $P_{US}=31\pm2$ W, l'efficacité sonochimique SE_{KI} n'est pas significativement différente à une hauteur d'eau de 132 mm (Figure III-16). Dans ce cadre, à une hauteur d'eau de 252 mm, l'efficacité sonochimique

SE_{KI} est $1,8 \pm 0,2$ fois plus élevée à 504 kHz correspondant à $5,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ ($P_L=45 \pm 2 \text{ W}$, $P_{US}=34 \pm 2 \text{ W}$) par rapport à 371 kHz correspondant à $3,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ ($P_L=44 \pm 2 \text{ W}$; $P_{US}=37 \pm 2 \text{ W}$). À puissances acoustiques non significativement différentes, cette différence est attribuable à une vitesse de formation de I_3^- de $1,7 \pm 0,1$ fois plus grande à 504 kHz. Ce résultat laisse supposer que les effets chimiques à 504 kHz sont similaires à plus élevés qu'à 371 kHz. Ce résultat est confirmé dans une autre étude. Les efficacités sonochimiques (SE_{KI}) sont à 490 kHz de $7,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ et $6,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 26,1 W et des volumes respectifs de 0,11 L et 1,5 L. À 231 kHz, l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) est de $6,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 26,8 W et un volume de 0,3 L ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=50/75 \text{ mm}$, $t_{US}=60-3800 \text{ s}$, $KI \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $20,0 \pm 1,2^\circ \text{C}$) (Asakura *et al.* 2008a). Les différences de configuration de réacteur et d'effet de la hauteur d'eau peuvent expliquer une efficacité sonochimique environ 2 fois plus faible dans notre étude à 371 kHz par rapport à la valeur rapportée à 231 kHz, alors que des valeurs similaires sont obtenues à 490 kHz par rapport à 504 kHz dans notre étude.

À 22 kHz, à la même hauteur d'eau de 252 mm qu'à 371 et 504 kHz, l'efficacité sonochimique SE_{KI} est de $2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ (réacteur 2, $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=40/102 \text{ mm}$, $P_L=59 \pm 5 \text{ W}$, $P_{US}=41 \pm 6 \text{ W}$, $P_{USv}=20,8 \pm 3,0 \text{ W.L}^{-1}$). Dans une autre étude à basses fréquences (20 kHz), à une concentration initiale en iodure ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) légèrement plus élevée que dans notre étude, l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) est de $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 65,9 W et un volume de 0,15 L (440 W.L^{-1}) (bain, $D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur}}=21,3/26 \text{ mm}$, $t_{US}=60 \text{ min}$, $30 \pm 3^\circ \text{C}$) (Entezari & Kruus 1994). À la même fréquence, l'efficacité sonochimique ($SE_{H_2O_2}$) est de $1,06 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ à une puissance acoustique de 11,2 W (mode pulsé ou continu) et un volume de 0,22 L (51 W.L^{-1}) (mode pulsé, sonde, $D_{\text{céramique}}=45 \text{ mm}$, $t_{US}=60 \text{ min}$, $21 \pm 3^\circ \text{C}$) (Brotchie *et al.* 2008). La valeur obtenue à 252 mm dans notre étude semble donc élevée. Une hypothèse porte sur l'effet de configuration de réacteur. De plus, sur la gamme de hauteur d'eau de 29-348 mm, des efficacités sonochimiques entre $0,8$ et $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol.J}^{-1}$ sont obtenues à $P_{US}=14 \pm 1-41 \pm 6 \text{ W}$, les valeurs de notre étude sont donc confirmées dans l'ordre de grandeur.

D'un point de vue théorique, bien que le seuil de cavitation augmente avec la fréquence (Crum 1995), une augmentation de la fréquence des implosions des bulles favorise l'effet chimique, c'est à dire la production de radicaux libres. Grâce au temps d'implosion court, il est supposé qu'ils n'aient pas le temps de se recombiner (Équation I-20 en sens inverse, Équation I-21) en raison de leur éjection rapide de la phase gazeuse (Pétrier *et al.* 1992). La réduction de la taille des bulles augmente la vitesse de diffusion des radicaux.

La variation de SE_{KI} en fonction de la fréquence est représentée à la Figure III-17.

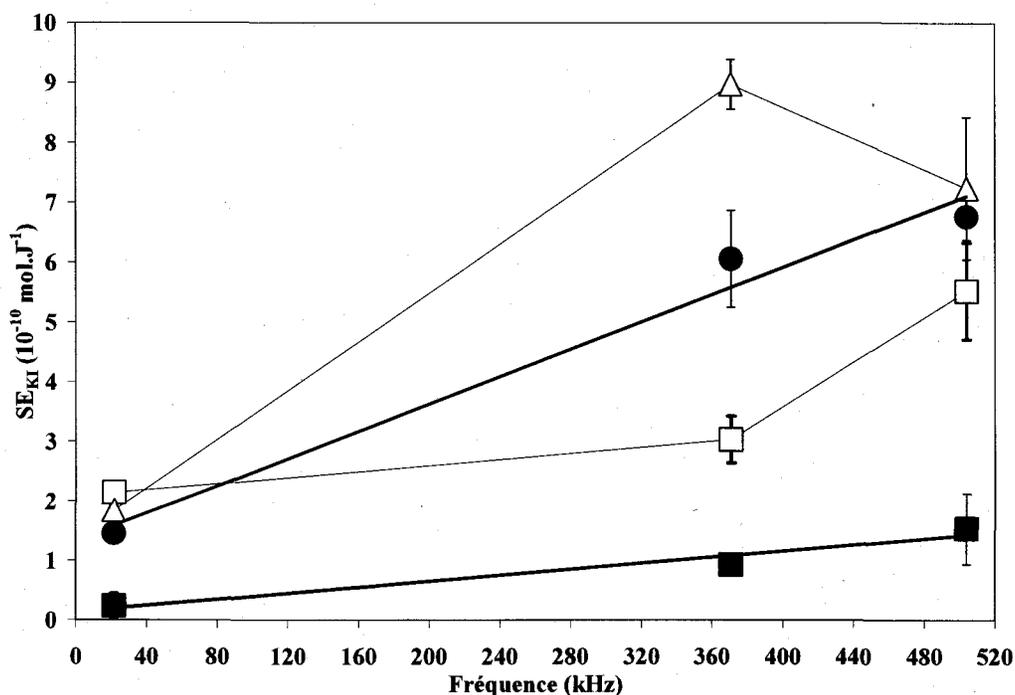


Figure III-17 Variation de l'efficacité sonochimique SE_{KI} en fonction de la fréquence à différentes hauteurs d'eau en réacteur 2 - h=29 mm, $P_{US}=14,4\pm 1,3$ W (22 kHz), $25,3\pm 1,5$ W (371 kHz), $27,4\pm 1,8$ W (504 kHz) (Δ); h=132 mm, $P_{US}=38,1\pm 3,6$ W (22 kHz), $33,9\pm 2,0$ W (371 kHz), $30,7\pm 2,0$ W (504 kHz) (\bullet); h=252 mm, $P_{US}=12,6\pm 4,5$ W (22kHz), $11,0\pm 1,5$ W (371 kHz), $9,0\pm 4,2$ W (504 kHz) (\blacksquare); h=252 mm, $P_{US}=41,0\pm 5,6$ W (22 kHz), $36,6\pm 1,8$ W (371 kHz), $33,7\pm 2,2$ W (504 kHz) (\square)

À puissances acoustiques comparables entre 22 kHz avec $P_{US}=12,6\pm 4,5$ W, 371 kHz avec $P_{US}=11,0\pm 1,5$ W et 504 kHz avec $P_{US}=9,0\pm 4,2$ W, SE_{KI} semble varier linéairement ($R^2=0,9551$) en fonction de la fréquence à une hauteur d'eau de 252 mm. La même tendance est observée à 132 mm ($R^2=0,9766$) entre 22 kHz avec $P_{US}=38,1\pm 3,6$ W, 371 kHz avec $P_{US}=33,9\pm 2,0$ W et 504 kHz avec $P_{US}=30,7\pm 2,0$ W. Cependant, à une hauteur d'eau de 252 mm entre 22 ($P_{US}=41,0\pm 5,6$ W), 371 ($P_{US}=36,6\pm 1,8$ W) et 504 ($P_{US}=33,7\pm 2,2$ W) kHz, la tendance linéaire n'est pas observée ($R^2=0,7539$). De même, la tendance n'est pas observée à 29 mm ($R^2=0,7742$) entre 22 kHz avec $P_{US}=14,4\pm 1,3$ W, 371 kHz avec $P_{US}=25,3\pm 1,5$ W et 504 kHz avec $P_{US}=27,4\pm 1,8$ W. La puissance acoustique n'est pas significativement différente par hauteur d'eau à 29 et 252 mm, mais de $7,4\pm 4,0$ W plus élevée à 22 qu'à 504 kHz à 132 mm. Cette différence à 29 mm par rapport à 132 et 252 mm ne semble donc pas attribuable à la puissance acoustique.

Le rapport de la variation de SE_{KI} en fonction de la fréquence est de 4,8 à une hauteur d'eau de 252 mm ($P_{US}=11,0\pm 6,2$ W) par rapport à 132 mm ($P_{US}=35,2\pm 6,5$ W), à une puissance acoustique $3,2\pm 1,9$ fois plus élevée. Dans l'étude de (Asakura *et al.* 2008a), la variation de SE_{KI} en fonction de la fréquence est telle que les valeurs maximales de SE_{KI} par fréquence (45, 129, 230 et 490 kHz) en fonction de la hauteur d'eau présentent également une variation linéaire (Asakura *et al.* 2008a). Dans notre étude, la linéarité ne porte sur la valeur maximale qu'à 22 kHz à 252 mm. D'ailleurs, il est également observé un pic de SE_{KI} à environ 70% de la gamme d'étude (500/700mm) à 45 kHz tout comme dans notre étude à 22 kHz, mais cette hauteur représente 30% de la hauteur maximale de la cuve réactionnelle (1700 mm) (Asakura *et al.* 2008a).

III.2.4 Conclusion

Dans les conditions de la présente étude, un effet non significatif de la hauteur de liquide sonifié (65-163 mm) sur le rendement acoustique et l'efficacité sonochimique (SE_{KI}) est mis en évidence en réacteur 1 ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur 1}}=40/65$ mm). À configuration de réacteur identique entre les fréquences ($D_{\text{céramique}}/D_{\text{réacteur 2}}=40/102$ mm), l'efficacité sonochimique décroît lorsque la hauteur d'eau (29-348 mm) augmente à 371 (transducteur PIC-181) et 504 kHz alors que l'effet est non significatif à basse fréquence (22 kHz). À hauteur d'eau et puissance acoustique similaire en réacteurs 1 et 2, l'efficacité sonochimique des transducteurs P1-89 et PIC-181 n'est pas significativement différente. À hauteur d'eau identique en réacteur 2, l'effet de la fréquence n'est pas significatif entre 371 et 504 kHz mais significatif par rapport à 22 kHz.

Il est donc possible de hiérarchiser les effets opératoires par ordre décroissant: l'effet du rapport de diamètre de céramique /diamètre de réacteur, l'effet de la fréquence et l'effet de la hauteur d'eau. La répartition du champ acoustique dans le réacteur dépend de la fréquence, ce qui est supposé expliquer le lien entre l'effet de la hauteur d'eau et celui de la fréquence. Sur la base d'efficacités sonochimiques non significativement différentes, les effets de paramètres opératoires étudiés à 371 kHz (PIC-181) sont considérés comme comparables à ceux qui seraient obtenus à 504 kHz.

Une comparaison d'efficacités sonochimiques en fonction de la fréquence serait intéressante à des hauteurs d'eau correspondant par fréquence à la distance l_0 . Il serait ainsi possible de distinguer l'effet de fréquence de celui de la hauteur d'eau à conditions théoriquement

optimales comparables. Une étude à plus grande échelle serait intéressante, de même qu'une sonification sous deux fréquences simultanées ou une étude en mode pulsé.

Une quantification du transport de masse selon la fréquence et la configuration de réacteur, par chimiluminescence et mesures électrochimiques, serait intéressante en eau.

De plus, une étude de la propagation des ultrasons en présence de solides en suspension, telles les boues d'épuration, à différentes fréquences serait intéressante.

III.3 Caractérisation en boues

Cette partie vise à étudier la comparabilité des études entre eau et boues en réacteur 2.

III.3.1 Effet de la teneur en matière sèche et de la fréquence sur le rendement acoustique à différentes puissances électriques actives - conditions de sonification des boues A1, A2 et B (définies au II.3.2)

Les conditions de sonification en boues et les puissances acoustiques volumiques résultantes sont présentées au Tableau III-4. Les objectifs sur la hauteur et la vitesse d'agitation en boues sont d'éviter la décantation des particules au fond du réacteur sur la source ultrasonore tout en évitant ou limitant d'altération potentielle du champ acoustique par l'agitation (Gronroos *et al.* 2005), mesurée par le rendement acoustique. Il s'agit d'assurer une homogénéité du milieu pour une représentativité des prélèvements, tout en limitant la rupture des floccs à cause de l'agitation, ce qui nuirait à la qualité du conditionnement.

Dans notre étude, la vitesse d'agitation choisie est 284 tours.min⁻¹ lors des essais de sonification seule en boues B (Tableau III-4). Dans une étude d'application de METIX-AC réalisée avec des boues de ST=2,9±0,6%, la vitesse d'agitation est de 300 tours.min⁻¹ en système de type Jar-Test. En raison de la variabilité de la rhéologie des boues entre les procédés et au cours des traitements, pour chaque essai à 22 et 371 kHz, la vitesse est ajustée de sorte à maintenir une puissance électrique active (P_L) constante pour une puissance électrique nominale (P_{Ac}) donnée. Pour chaque fréquence étudiée et chaque boue, la puissance électrique nominale (P_{Ac}) correspondant aux puissances acoustiques volumiques souhaitées est recherchée (Tableau III-4).

Le rendement acoustique est significativement plus élevé en boues B qu'en boues A2 quelles que soient les puissances électriques actives étudiées par fréquence. Sur la gamme 0,4-2,1% (Tableau III-4), les solides en suspension jouent davantage le rôle de germes de cavitation qu'ils gênent la propagation de l'onde ultrasonore (Show *et al.* 2007). Ce résultat est cohérent

avec plusieurs études en boues municipales mettant en évidence une solubilisation maximale de la DCO entre 1,5% (Dewil *et al.* 2006) et 2,3%-3,2% (Yin *et al.* 2006) (Show *et al.* 2007), 1,4-3,1%, vers 2,1% (le coût énergétiques (kWh.DCO_s) est de 4, 30%, 92% plus faible qu'aux teneurs respectives de 3,1%, 1,4% et 0,5% en matière sèche ($f=22\text{kHz}$, $I_{US}=126\text{ W.cm}^{-2}$, $P_{USv}=806\text{ W.L}^{-1}$) (Zhang *et al.* 2008).

Les rendements acoustiques en boues, c'est-à-dire les puissances acoustiques à puissance électrique active donnée, sont similaires à significativement plus élevés qu'en eau osmosée quelle que soit la fréquence et la puissance électrique active (Tableau III-4). En raison de phénomènes non cavitationnels (implosion de bulles de cavitation d'énergie insuffisante pour former des radicaux, la friction de fluide au cœur de la solution en raison de l'effet de mélange et la friction entre le cœur de la solution et la couche stationnaire le long des parois de la cuve) (Little *et al.* 2007) potentiels et des propriétés chimiques des boues, la production de radicaux en boues ne peut être prédite. À défaut de pouvoir comparer l'efficacité sonochimique entre boues et eau, les productions sonochimiques en eau peuvent donner une estimation relative des quantités attendues en boues dans les mêmes conditions de temps et de puissances électriques actives. La teneur maximale en H₂O₂ et H⁺ peut alors respectivement être déduite mole à mole à partir de la vitesse de formation de I₃⁻ (Équation I-21, Équation II-3) et de H⁺ mesurées sous sonification en eau osmosée. Les teneurs déterminées à 60 min de sonification sont au moins de 7 ($f=504\text{ kHz}$, $P_L=44\text{ W}$) à 10000 ($f=22\text{ kHz}$, $P_L=15\text{ W}$) fois plus faibles pour H₂O₂ et 1,5 ($f=367\text{ kHz}$, $P_L=55\text{ W}$) à 7 ($f=371\text{ kHz}$, $P_L=42\text{ W}$) fois plus faible pour H⁺ que les teneurs ajoutées aux boues par le procédé METIX-AC (H₂O₂: $10\pm 1\text{ kg.t}^{-1}\text{ bs}$; H⁺ (H₂SO₄): $2,9\pm 0,2\text{ kg.t}^{-1}\text{ bs}$) (Beauchesne *et al.* 2007). De plus, ces réactifs en teneurs faibles à négligeables sont consommés par la matière organique présente à teneur variable entre 0,4 (boues A2) et 2,1% (boues B). Il est donc cohérent que sous sonification seule, le pH et le POR mesurés en boues ne varient pas significativement (donnée non affichée).

L'effet de la fréquence sur le rendement acoustique peut également être étudié. À $P_L=18\text{ W}$, le rendement acoustique est significativement ($p\leq 0,05$) plus élevé à 22 kHz ($79\pm 5\%$) qu'à 371 kHz ($64\pm 8\%$) en boues B. La différence n'est pas significative à $P_L=43\text{ W}$ entre ces deux fréquences. La même tendance est suivie en boues A2. De même qu'en eau (III.2.3.2.2), l'efficacité intrinsèque du transducteur PIC-181 est supposée être impliquée. En effet, à $P_L=53\text{ W}$, le rendement acoustique est $1,3\pm 0,1$ plus élevé à 22 kHz qu'à 367 kHz (transducteur P1-89). L'effet de la fréquence (III.2.3.2.2), conjugué à la présence de particules, peut expliquer les variations relatives entre 22 et 367-370 kHz. A 22 kHz, les rendements acoustiques ne sont pas significativement différents selon la puissance électrique nominale.

La puissance électrique effectivement consommée ne semble pas dépendre des ST.

Tableau III-4 Conditions de puissances électriques nominales et actives requises en fonction des puissances acoustiques volumiques recherchées et de la fréquence et rendements acoustiques – réacteur 2, boues A2: ST=3,8±0,1 g.L⁻¹, boues B: ST=21,0±0,6 g.L⁻¹
¹ – mesure de la température pendant l'arrêt (^a) de la sonification ou pendant la sonification (^b)

Boues	Fréquence (kHz)	P _{Ae} (W)	P _L (W)	P _F (W)	P _C ^{US} (W)	Vitesse d'agitation (tours. min ⁻¹)	Hauteur d'agitateur (cm)	Rendement acoustique P _{US} /P _L en boues (%)	P _{US} /P _{Ae} en boues (%)	Puissance acoustique volumique en boues (W.L ⁻¹)	Rendement acoustique P _{US} /P _L en eau osmosée (%)	[H ₂ O ₂] ^{maximale} déduite de v ₁₃ en eau osmosée (kg.t ⁻¹ bs) (t _{US} = 240min (A2) (60 min) (B))	[H ⁺] ^{maximale} déduite de v _{H+} en eau osmosée (kg.t ⁻¹ bs) (t _{US} = 240min (A2) (60 min) (B))
													10
A2	22 ^a	60	53±1	62±1	448±1	178	5	61±3 ²	70±1	18,5±0,8	83±5 ³	0,55±0,04	
A2	367 ^b	60	55±1	63±1		178	5	47±1 ³	42±1	12,7±0,7	50±3 ⁴	0,67±0,05	1,66±0,28
B	22 ^a	60	54±1	63±1	490±15	284	10	83±5 ³	74±4	22,7±1,3	83±5 ³	0,025±0,002	
B	22 ^a	45	43±1	50±1	433±26	284	10	81	77	17,6	81±4 ⁴		
B	22 ^a	30	24±1	29±1	301±9	284	10	98	77	11,8	85±8 ⁴		
B	22 ^a	15	18±1	14±0	245±12	284	10	79±5 ²	74±5	5,7±0,3	101±29 ³	0,001±0,001	
B	504 ^a	45	44	48	454±2		10	66±31 ² (50, 82)	67±32 (51, 84)	20,0±2,9	75±4	1,21±0,04	
B	504 ^b	45	46±1	47±1	460±18	284	10	86±9 ²	88±11	19,7±2,5			
B	504 ^b	10	8±0	8±0	295±1	284	10	141±10 ²	113±8	5,7±0,4	56±5	0,05±0,02	
B	371 ^a	40	42±1	45±1	425±8	284	10	93	97	18,9	84±3	0,73±0,07	0,72±0,56
B	371 ^a	20	18	18	323±1	284	10	64±8 ²	72±9	6,3±0,8	105±12	0,21±0,01	

III.3.2 Discussion des sources de variabilité (non aléatoire) des rendements acoustiques en boues

Certains rendements acoustiques (P_{US}/P_L) sont élevés (Tableau III-4), à des valeurs proches voire supérieures à 100%, tel le rendement acoustique mesuré à 504 kHz ($P_{Ac}=10$ W) mais la mesure est réalisée 2 fois. Tel qu'indiqué pour les études dans l'eau (III.2.2.1.1), des rendements acoustiques de l'ordre de 50% sont obtenus dans d'autres études en tenant compte d'apports de chaleur extérieurs ($f=39-45$ kHz) (Dion 2009). Le rendement acoustique défini dans la littérature correspond souvent au rapport de la puissance acoustique par la puissance électrique nominale (P_{US}/P_{Ac}). Dans ce cas, la mesure à 504 kHz, $P_{Ac}=10$ W, donne un rendement proche de 100%, qui reste élevé par rapport aux mesures aux autres fréquences et puissances électriques actives.

De même qu'en eau osmosée, l'effet de la mesure de température en présence ou en absence d'ultrasons est également étudié à une puissance supérieure en boues B (504 kHz, $P_{Ac}=45$ W, $P_L=44$ W, $P_F=48$ W, $V_{boues}=2$ L, $h_{boues}=252$ mm). Le rendement acoustique (P_{US}/P_L) est de $67\pm 32\%$ lorsque la mesure est réalisée en l'absence d'ultrasons alors que la valeur est de $86\pm 9\%$ lorsque la mesure est réalisée pendant la sonification. La différence n'est pas significative, mais 2 mesures ont été réalisées (51% et 84%). Cependant, la puissance acoustique volumique reste non significativement différente à $P_{Ac}=45$ W à 504 kHz que la mesure de température soit réalisée en présence ou en l'absence d'ultrasons. Ce résultat laisse supposer une différence non significativement différente également à $P_{Ac}=10$ W à 504 kHz en boues. De plus, la faible élévation de la température (0,4 à 0,8°C sur 10 min) ($f=504$ kHz, $P_{Ac}=10$ W) induit des incertitudes dans la détermination de la mesure.

CHAPITRE IV MISE AU POINT DU COUPLAGE ULTRASONS-METIX-AC POUR LA DÉCONTAMINATION MÉTALLIQUE, LA CONSERVATION DES PROPRIÉTÉS FERTILISANTES ET LE CONDITIONNEMENT DE BOUES D'ÉPURATION MUNICIPALES

IV.1 Étude de la comparabilité des procédés au vu de l'ensemble des objectifs

IV.1.1 Variation des conditions de sonification (boues B seulement)

L'expansion du volume des boues atteint 50% lors de l'ajout des réactifs de lixiviation en procédé METIX-AC-2 (2^{ème} série de procédés), par rapport au procédé METIX-AC-1 (1^{ère} série de procédés). Cette expansion est probablement liée à la présence de davantage de méthane sous l'effet des conditions anaérobies dues au temps de conservation élevé (116 à 146 jrs) par rapport aux essais de la 1^{ère} série de procédés (Tableau II-6). En présence de FeCl_3 , il en résulte la formation de mousse, dans laquelle les ultrasons ont tendance à ne pas se propager en raison de la présence d'air ou de gaz tel CH_4 .

Dans la 1^{ère} série (Tableau II-6) de procédés, les énergies spécifiques acoustiques sont déterminées à partir du Tableau III-4 pour une hauteur de boues de 252 mm. La hauteur de boues diminue de 252 mm à 242 mm du fait des prélèvements.

Dans la 2^{ème} série de procédés, sous l'effet de la vitesse d'agitation mécanique (III.3.1) voire des ultrasons, la variation de la hauteur de boues estimée, mesurée sous sonification et agitation, est de 183 ± 44 mm soit un volume initial estimé de $1,2 \pm 0,3$ L.

Le volume de boues maximal (médiane \pm étendue) en phase de sonification est estimé. Le volume de la composante liquide des boues en fin de traitement est ajouté au volume correspondant aux 12 prélèvements de 15 mL (nombre et volume de prélèvement maximaux) et pondéré de la variation de volume correspondant à la variation de hauteur de boues. La hauteur de boues maximale (médiane \pm étendue) en phase de sonification (Tableau IV-2,

Tableau IV-3) est estimée par proportionnalité entre le volume initial estimé, la correspondance d'une hauteur de 252 mm avec 2 L de boues sans réactifs et la hauteur de boues en fin de sonification.

Dans ces conditions, les puissances acoustiques volumiques sont déterminées aux hauteurs de boues minimales estimées. Les énergies spécifiques acoustiques sont déduites à partir de la moyenne des puissances acoustiques volumiques sur la gamme de hauteur d'eau (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 Effet de la variation de la hauteur de boues sur la puissance acoustique volumique: quantification des incertitudes liées à la réduction de la hauteur de boues conditionnées sous l'effet de l'agitation mécanique et de la sonification – les mesures sont réalisées en boues sonifiées (après mesure d'une différence non significativement différente) et non lixiviées – 284 tours.min⁻¹

Volume de boues (L)	Hauteur de boues (mm)	Fréquence (kHz)	P _{Ac} (W)	P _L (W)	P _F (W)	P _C (W)	Rendement acoustique moyen (P _{Us} /P _L) (%)	Puissance acoustique volumique (W.L ⁻¹)
2,0	252	22	60	54±1	63±1		83±5 ²	22,7±1,3 ²
1,1	132	22	60	54±1	63±1		66±15 ²	34,9±7,4 ²
Moyenne							74±17	28,8±11,9
2,0	252	504	10	8±1	8±1	295±1	150	5,9
1,5	185	504	10	8±1	8±1	295±1	105	6,3
Moyenne							126±41	6,1±0,9
2,0	252	504	45	45±1	49±1	454±2	67±32 (2)	20,0±2,9 ²
1,1	132	504	45	45±1	49±1	454±2	61±19 (2)	26,3±9,5 ²
Moyenne							64±6	23,1±6,2

IV.1.2 Conclusion

L'effet potentiel de la variation des conditions de lixiviation, de sonification et du temps de conservation entre les répliques est considéré pour chaque objectif. L'effet d'une différence significative des conditions de lixiviation par rapport aux conditions recommandées pour METIX-AC (Beauchesne et al. 2007) est additionnellement étudié par objectif.

IV.1.3 Tableaux de résultats sur l'ensemble des objectifs

En boues A1, A2 et B, l'effet de la fréquence est étudié. L'objectif est de comparer l'effet désintégrant, majoritaire à basses fréquences (22 kHz) (Pérez-Cid *et al.* 1998) (Avvaru *et al.* 2006), aux effets chimiques associés à une réduction moindre de la taille des particules (367, 504 kHz) (Tiehm *et al.* 2001) (Swamy & Narayana 2001b). Il a été montré que les effets chimiques des ultrasons dans l'eau sont similaires entre 367 et 504 kHz (III.2.3.2.2). Les gammes de puissances acoustiques volumiques et de temps de sonification sont choisies pour tenir compte de l'objectif économique. L'objectif est que le coût (II.5.4) du procédé METIX-AC-US dans les conditions optimales par rapport aux autres objectifs soit inférieur ou égal à celui de METIX-AC (80 \$.t⁻¹ bs). L'ensemble des résultats présentés dans les Tableau IV-2 à Tableau IV-6 est discuté en parties IV.2, IV.3, IV.4, IV.5.

IV.1.3.1 Boues A1 et A2

Les résultats des procédés METIX-AC, METIX-AC-US et US relatifs à la décontamination métallique en boues A2 et à la conservation des propriétés fertilisantes en boues A1 et A2 sont présentés au Tableau IV-6 à différentes fréquences et énergies spécifiques acoustiques.

IV.1.3.2 Boues B

Les résultats des procédés METIX-AC, METIX-AC-US et US relatifs à la décontamination métallique, à la conservation des propriétés fertilisantes et au conditionnement en boues B sont présentés aux Tableau IV-2, Tableau IV-3 à 22 kHz et Tableau IV-4, Tableau IV-5 à 504 kHz. Le détail des conditions opératoires (temps de conservation des boues, vitesse d'agitation, hauteur et volume de boues, teneurs de réactifs de lixiviation) est en Annexe 0 aux Tableau 0-20 et Tableau 0-21. Le TSC souligné indique la teneur en polymère retenue pour la mesure en boues non traitées, la détermination de l'abattement de TSC et du rapport de siccité.

Pour chaque objectif et chaque analyse, il est possible de calculer les moyennes de répliques en considérant que la variabilité de procédé prenne en compte la variation des conditions de lixiviation, de sonification et d'un effet éventuel du temps de conservation. Dans certains cas, le raisonnement pourra porter sur une comparaison des répliques à énergie spécifique acoustique maximale et minimale entre la première et la deuxième série.

Tableau IV-2 Efficacités des procédés pour la décontamination métallique - boues B (ST=2,1±0,1%), f=22 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, t°=19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

Procédé	METIX-AC			US	METIX-AC-US			US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US		
	1	2	M	1	1	2	M	1	1	1	1	1	1	2	M
E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)				4062± 263	3288± 511	5576± 2321	4432± 1416	990± 64	1112± 84	656± 42	599± 93	172± 11	181± 14	182± 76	182± 45
Conditions de lixiviation (pH=2,4±0,3, POR=490±37 mV, [H ₂ SO ₄]=159±27 kg.t ⁻¹ bs, [Fe ³⁺]=72±9 kg.t ⁻¹ bs, [H ₂ O ₂]=11±2 kg.t ⁻¹ bs) (Annexe 0)															
COÛT (\$.t ⁻¹ bs)															
Réactifs	120,0± 17,1	114,5± 16,7	117,3± 5,4	32,2± 0,7	98,4± 14,4	127,0± 18,6	112,7± 28,0	17,4± 0,7	123,7± 17,7	31,2± 0,7	114,0± 15,2	29,7± 0,7	108,8± 15,5	82,8± 12,2	95,8± 25,5
Ultrasons				89,6± 2,7	82,7± 2,7	129,6± 4,3	106,2± 46,0	21,8± 1,0	22,8± 0,7	14,5± 0,4	15,1± 0,4	3,8± 0,1	3,7± 0,1	5,3± 0,2	4,5± 1,6
Total	120,0± 17,1	114,5± 16,7	117,3± 5,4	121,7± 2,8	181,1± 14,7	256,6± 19,1	218,8± 74,0	39,2± 1,2	146,5± 17,7	45,6± 0,8	119,1± 15,3	33,5± 0,7	112,5± 15,5	88,1± 12,2	100,3± 23,9
DÉCONTAMINATION MÉTALLIQUE EN MÉTAUX TRACES TOXIQUES															
Rendements finaux de cinétiques de solubilisation (%) (200 min, 1,5 µm/20-25 µm) (Équation II-5)															
Cu	41±4	54±5	47±12	0,6±0,2	30±3	49±10	40±18	0,4±0,2	32±3	0,1±0,1	44±4	1,2±0,3	62±6	66±6	64±4
Zn	34±8	72±16	53±37	3±1	25±6	57±13	41±31	2±1	50±11	2±1	60±13	3±1	53±12	80±18	66±27
Teneurs en boues traitées (mg.kg ⁻¹ bs)															
Cu	927± 274	730± 226	829± 192	1564± 795	1097± 323	806± 366	951± 286	1567± 908	1069± 351	1572± 1 265	890± 269	1555± 717	600± 183	539± 167	570± 59
Zn	3194± 728	1365± 308	2279± 1792	4699± 1330	3613± 822	2075± 483	2844± 1508	4749± 1752	2440± 552	4754± 1246	1958± 446	4707± 1137	2285± 517	973± 222	1629± 1626
Rendements d'extraction séquentielle (Équation II-6)															
Cu	84±15	74±14	79±10		85±15	82±15	83±3						83±15	83±15	83±1
Zn	87±13	89±13	88±1		80±12	78±12	79±2						87±13	88±15	87±1

Tableau IV-3 Efficacités des procédés pour la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement - boues B (ST=2,1±0,1%), f=22 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, t°=19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

Procédé	METIX-AC			US	METIX-AC-US			US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US		
	1	2	M	1	1	2	M	1	1	1	1	1	1	2	M
E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)				4062± 263	3288± 511	5576± 2321	4432± 1416	990± 64	1112± 84	656± 42	599± 93	172± 11	181± 14	182± 76	182± 45
Granulométrie (Boues B non traitées: d ₁₀ =38±3 µm; d ₅₀ =274±105 µm; d ₉₀ =607±59 µm).															
d ₁₀ (µm)		28±2		14±4	45±13	37±5	41±7	22±5	46±21	19±2	45±9	26±3	36±4	39±1	36±4
d ₅₀ (µm)		118±12		158±68	161±37	124±31	143±36	103±19	142±4	72±19	189±56	118±14	156±12	362±24	156±12
d ₉₀ (µm)		460±52		534±76	456±90	452±146	454±4	483±77	512±20	443±77	519±24	453±24	505±22	760±30	505±22
CONSERVATION DES PROPRIÉTÉS FERTILISANTES															
Rendements de solubilisation (%) (0,45 µm)															
DCO	20±9	11±6	16±9	3±7	8±7	2±3	5±6	-1±3	14±9	-1±3	24±14	5±5	9±5	2±4	5±5
P	44±12	23±4	33±21	6±1	41±7	51±9	46±10	3±1	39±6	-5±1	31±5	6±2	12±2	17±3	15±5
DD _{DCO} (%) (Équation I-45)	48±14	26±9	37±21	10±19	19±14	4±5	11±14	-5±5	34±15	-3±5	48±29	17±9	24±24	5±6	15±19
CONDITIONNEMENT ET DÉSHYDRATATION (BNT : boues non traitées; BT : boues traitées)															
TSC															
BNT (s)	1570 ±107	868 ±131		1100 ±166	1646 ±248	1261 ±190		1479 ±223	2285 ±110	1126 ±170	1748 ±264	1450 ±219	2092 ±315	1143 ±172	
BT (2,4±0,1 kg.t ⁻¹ bs) (s)	690 ±104	<u>299</u> <u>±30</u>		1250 ±188	<u>594</u> <u>±38</u>	<u>378</u> <u>±57</u>		<u>1748</u> <u>±264</u>	388 ±47	2090 ±315	<u>687</u> <u>±44</u>		266 ±32	<u>302</u> <u>±53</u>	
BT (4,4±0,1 kg.t ⁻¹ bs) (s)	<u>395</u> <u>±60</u>	245 ±43		<u>1132</u> <u>±66</u>	590 ±38	415 ±63		1653 ±230	<u>396</u> <u>±57</u>	<u>947</u> <u>±143</u>	724 ±66	1212 ±115	<u>218</u> <u>±5</u>	354 ±53	
Abattement (%)	75±9	66±18	70±9	-3±6	64±18	70±19	67±6	-12±22	83±7	16±20	61±18	16±17	90±20	74±19	82±16
Siccité															
BNT		9,0±0,6		4,8±0,3		8,8±0,6		5,3±0,4	3,7±0,2	2,5±0,2	3,7±0,2	6,7±0,5	3,9±0,3	8,0±0,5	
BT		7,9±0,5		4,2±0,7		12,2±0,5		5,2±0,9	11,7±2,1	2,8±0,5	9,1±1,6	13,1±2,3	7,1±1,2	11,5±2,0	
BT/ BNT		0,9±0,1	0,9±0,1	0,9±0,1		1,4±0,1	1,4±0,1	1,0±0,1	3,2±0,3	1,1±0,1	2,5±0,2	1,9±0,2	1,8±0,2	1,4±0,1	1,6±0,4

Tableau IV-4 Efficacités des procédés pour la décontamination métallique - boues B (ST=2,1±0,1%), f=504 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, t°=19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

Procédé	AG	US	METIX-AC-US			US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US		
			1	2	M						1	2	M
Réplica (M:Moyenne)			1	2	M	1	1	1	1	1	1	2	M
E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)		3797± 579	4277± 1150	4636± 1247	4457± 1198	1163± 85	1126± 303	622± 92	760± 204	196± 14	193± 52	189± 51	191± 4
Conditions de lixiviation (pH=2,4±0,3, POR=490±37 mV, [H ₂ SO ₄]=159±27 kg.tbs ⁻¹ , [Fe ³⁺]=72±9 kg.tbs ⁻¹ , [H ₂ O ₂]=11±2 kg.tbs ⁻¹) (Annexe 0)													
COÛT (\$.t ⁻¹ bs)													
Réactifs		18,4± 0,7	101,6± 14,9	138,0± 20,1	119,8± 35,6	18,4± 0,7	101,2± 14,8	18,4± 0,7	106,8± 15,6	19,2± 0,7	107,1± 15,7	112,5± 16,5	109,8± 5,3
Ultrasons		71,4± 2,0	89,4± 3,4	99,7± 2,8	94,6± 10,1	17,5± 0,5	22,7± 0,6	11,7± 0,4	19,3± 0,6	2,9± 0,3	4,0± 0,1	5,1± 0,5	4,5± 1,1
Total		89,8± 2,2	191,0± 15,3	237,7± 20,3	214,4± 45,7	35,9± 0,9	123,8± 14,8	13,5± 0,4	126,1± 15,6	22,2± 0,8	111,1± 15,7	117,6± 16,5	114,3± 6,4
DÉCONTAMINATION MÉTALLIQUE EN MÉTAUX TRACES TOXIQUES													
Rendements finaux de cinétiques de solubilisation (%) (200 min, 1,5 µm) (Équation II-5)													
Cu	0,7±0,1	3±1	37±3	37±3	37±1	1±1	44±4	1±2	61±6	3±1	54±5	33±3	43±21
Zn	0,5±0,1	1±1	46±11	52±12	49±6	5±1	53±12	2±1	81±18	2±1	74±17	43±10	59±30
Teneurs en boues traitées (mg.kg ⁻¹ bs)													
Cu	1562± 360	1524± 701	999± 305	994± 279	997± 5	1564± 2 028	888± 284	1556± 1 975	620± 193	1531± 740	730± 226	1061± 302	895± 324
Zn	4806± 385	4765± 1 103	2603± 650	2328± 522	2465± 270	4606± 1 267	2260± 500	4721± 1 489	924± 208	4724± 1094	1256± 283	2733± 614	1995± 1 447
Rendements d'extraction séquentielle (Équation II-6)													
Cu			85±15	82±15	83±3						82±15	84±15	83±2
Zn			90±13	88±13	89±3						90±13	89±13	89±1

Tableau IV-5 Efficacités des procédés pour la conservation des propriétés fertilisantes et le conditionnement - boues B (ST=2,1±0,1%), f=504 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, t°=19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

Procédé	US				METIX-AC-US				US				METIX-AC-US					
Réplica (M:Moyenne)	1	1	2	M	1	1	1	1	1	1	2	M	1	1	1	1	1	1
E _S (kJ.kg ⁻¹ bs)	3797± 579	4277± 1150	4636± 1247	4457± 1198	1163± 85	1126± 303	622± 92	760± 204	196± 14	193± 52	189± 51	191± 4						
Granulométrie (Boues B non traitées: d ₁₀ =38±3 µm; d ₅₀ =274±105 µm; d ₉₀ =607±59 µm).																		
d ₁₀ (µm)	22±3	34±1	40±4	37±7		22	30±7	25±2	25±6	30±3	34±3	32±4						
d ₅₀ (µm)	89±13	145±19	149±24	147±4		93±5	121±20	113±15	107±27	137±21	132±17	135±5						
d ₉₀ (µm)	455±44	513±34	426±33	469±85		413±34	443±55	470±35	473±37	500±27	455±23	478±44						
CONSERVATION DES PROPRIÉTÉS FERTILISANTES																		
Rendements de solubilisation (%) (0,45 µm)																		
DCO	3±6	11±7	11±9	11±8	1±2	1±4	0±3	4±4	2±3	0±3	-2±3	-1±2						
P	-9±1	20±4	69±12	44±48	5±1	-9±2	25±13	4±1	6±1	4±1	52±10	28±47						
DD _{DCO} (%) (Équation I-45)	7±11	27±10	26±19	27±1	2±3	3±8	-1±5	10±7	4±5	1±6	-4±5	-2±5						
CONDITIONNEMENT ET DÉSHYDRATATION (BNT : boues non traitées; BT : boues traitées)																		
TSC																		
BNT (s)	976 ±21	1370 ±207	1312 ±198		1153 ±131	1203 ±181	1188 ±179	996 ±150	1098 ±166	1283 ±193	816 ±123							
BT (2,4±0,1 kg.t ⁻¹ bs) (s)	<u>1186</u> ±145	<u>225</u> ±103	<u>437</u> ±18		<u>1228</u> ±50	156 ±73	1132 ±66	119 ±33	1089 ±164	114 ±19	420 ±68							
BT (4,4±0,1 kg.t ⁻¹ bs) (s)	1 162 ±175	202 ±95	497 ±178		1 185 ±179	186 ±28	1256 ±129	196 ±170	1710 ±258	172± 26	476± 72							
Abattement (%)	-21±15	84±21	67±18	75±17	-6±12	87±21	-15±23	88±20	1±21	91±20	49±19	70±42						
Siccité																		
BNT	9,0±0,6	7,2±0,5	8,4±0,6		9,5±0,6	8,6±0,6	8,8±0,6	8,8±0,6	9,3±0,6	6,2±0,4	8,4±0,4							
BT	7,0±1,2	11,9±2,1	17,0±3,0		6,6±1,2	8,1±1,4	4,4±0,8	9,2±1,6	9,0±1,1	9,7±1,7	16,2±2,8							
BT/BNT	0,8±0,1	1,7±0,2	2,0±0,2	1,8±0,4	0,7±0,1	0,9±0,1	0,5±0,1	1,0±0,1	1,1±0,1	1,6±0,1	1,9±0,2	1,8±0,3						

Tableau IV-6 Efficacités des procédés pour la décontamination métallique et la conservation des propriétés fertilisantes - boues A2 (ST=0,38±0,01%), volume initial de boues=2,0 L, t°=16,6±6,4°C, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, vitesse d'agitation: 178 tours.min⁻¹, hauteur d'agitateur: 10 cm

	AG	METIX-AC	US	METIX-AC-US	US	METIX-AC-US
Boue	A2	A2	A1	A1	A2	A2
Conditions de sonification (P _{Ae} =60W, t _{US} =240min)						
Fréquence (kHz)			367	367	22	22
P _{Usv} (W.L ⁻¹)			12,7±0,7	12,7±0,7	18,5±0,8	18,5±0,8
E _S (kJ.kg ⁻¹ bs)			48 136±2 049	48 582±1 915	63 358±3 909	70 887±4 076
Conditions de lixiviation (pH=2,3±0,1, POR=488±35 mV, [H ₂ SO ₄]=397±101 kg.t ⁻¹ bs, [Fe ³⁺]=51±9 kg.t ⁻¹ bs, [H ₂ O ₂]=11±2 kg.t ⁻¹ bs)						
COÛT (\$.t ⁻¹ bs)						
Réactifs		93±13		89±12		99±14
Ultrasons			1918±3	1918±3	1918±7	1918±3
Total		93±13	1918±3	2007±12	1918±7	2017±14
DÉCONTAMINATION MÉTALLIQUE EN MÉTAUX TRACES TOXIQUES						
Rendements finaux de cinétiques de solubilisation (%) (240 min)						
Cu	2,3±0,8	74±3			17±1	50±2
Zn	0,8±0,1	63±3			14±1	69±2
Teneurs en boues traitées (mg.kg ⁻¹ bs)						
Cu	889±295	304±14	1277±130	834±74	750±140	584±21
Zn	2856±541	1060± 47	2492±193	1208± 88	2478±142	888±31
Rendement d'extraction séquentielle (%)						
Cu		97±1			17±1	96±1
Zn		99±15			0	99±2
Granulométrie						
d ₅₀ (µm) (% de réduction)	A1: 78±11 A2: 6±9	71±10 (-7±17%)	45±6 (43±17%)	90±13 (-15±21%)	4±1 (79±16%)	7±1 (75±16%)
CONSERVATION DES PROPRIÉTÉS FERTILISANTES						
Rendement de solubilisation de DCO (%)		-9±31	2±9	5±8	2±6	-11±26
Degré de désintégration DD _{DCO} (%)		-26±20	11±12	12±13	5±6	-25±47
Rendement de solubilisation de P (%)		0,4±0,4	3±3	2±4	14±15	5±6

IV.2 Décontamination métallique

IV.2.1 Étude des effets de matrice

La matrice est composée en boues A2 et B de boue solubilisée seule (procédé US, AG) ou en présence de H_2SO_4 , $FeCl_3$ et H_2O_2 pour les procédés METIX-AC et METIX-AC-US. La présence d'effets de matrice significatifs est étudiée sur l'ensemble des procédés étudiés en boues A2 et B (Tableau IV-7). Un pourcentage d'effets de matrice (défini en II.5.1 Équation II-7) est significatif s'il est hors de l'intervalle 90-110%.

Tableau IV-7 Effets de matrice quantifiés en pourcentages (%) par la méthode des ajouts dosés sur l'ensemble des procédés étudiés en boues A2 et B - conditions de réalisation II.5.1

Boues		B	B	A2
Fréquence (kHz)		504	22	22
Cu	Boues non traitées dopées (digestion partielle)	108±13		163±39
Cu	METIX-AC	103±5		130±2
Cu	METIX-AC-US	103±4	99±8	194±5
Cu	Moyenne METIX-AC et METIX-AC-US	101±4		
Zn	Boues non traitées dopées (digestion partielle)	119±14		99±7
Zn	METIX-AC	119±6		186±6
Zn	METIX-AC-US	120±16	101±19	174±8
Zn	Moyenne METIX-AC et METIX-AC-US	111±11		

La variation des pourcentages d'effets de matrice en fonction des teneurs de réactifs en procédés METIX-AC et METIX-AC-US à 22 et 504 kHz en boues B pour Cu et Zn est représentée à la Figure IV-1.

En boues A2, les effets de matrice sont significatifs en analyse de digestion partielle pour Cu et en procédés METIX-AC et METIX-AC-US pour Cu et Zn.

En boues B, les effets de matrice ne sont pas significatifs en boues dopées non traitées pour Cu et Zn. Quels que soient les procédés (METIX-AC, METIX-AC-US) utilisant les réactifs de lixiviation, les teneurs en réactifs de lixiviation (H_2SO_4 , $FeCl_3$, H_2O_2), l'énergie spécifique et la fréquence ne présentent pas d'effet significatif sur les pourcentages d'effets de matrice pour Cu (CV=4%) et Zn (CV=23%) en boues B. Il est possible que les teneurs ne soient pas suffisamment différentes pour qu'un effet sur les pourcentages soit observable. La variabilité

des pourcentages d'effets de matrice selon l'énergie spécifique et la fréquence semble donc aléatoire. La moyenne des pourcentages d'effets de matrice pour Cu ($101\pm 4\%$) et Zn ($111\pm 11\%$) sur l'ensemble des procédés (METIX-AC, METIX-AC-US) en boues B est donc prise en compte par métal dans le calcul des concentrations pour les cinétiques de solubilisation.

Les effets de matrice sont non significatifs en sonification seule pour Cu et Zn en boues A2 et B. En extraction séquentielle, l'étalonnage est réalisé dans la même matrice que les extractions et les dilutions, les effets de matrice sont donc pris en compte. Les différences dans les conditions de réalisation des ajouts dosés entre les boues A2 et B (II.5.1 Tableau II-11) ne semblent pas présenter d'effet significatif sur les pourcentages d'effets de matrice.

Dans ces conditions, les discussions sur les résultats de décontamination métallique prennent en compte les effets de matrice avec leurs incertitudes pour Cu et Zn en boues A2 et B.

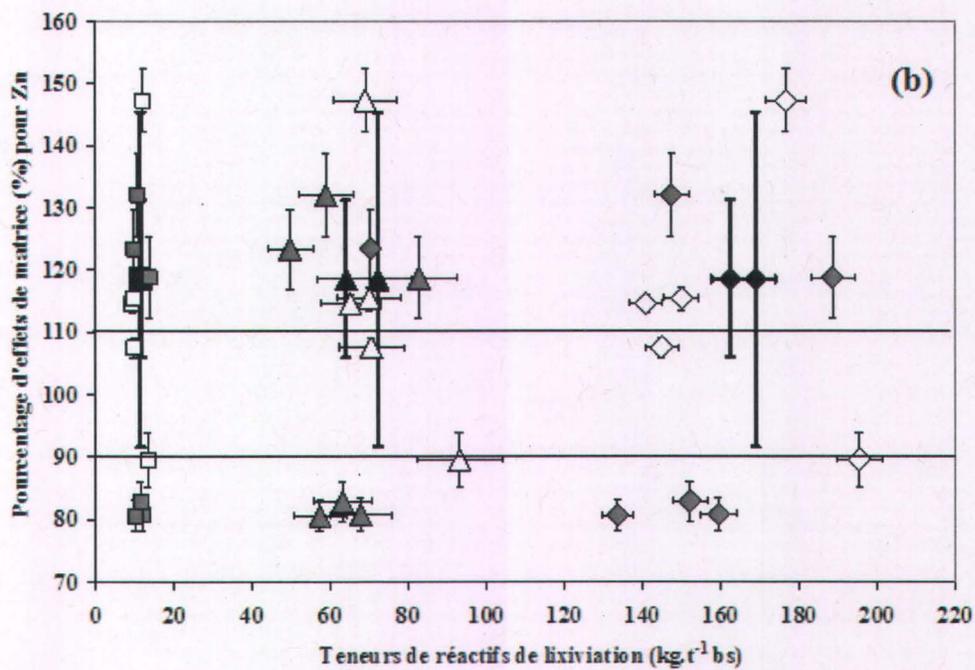
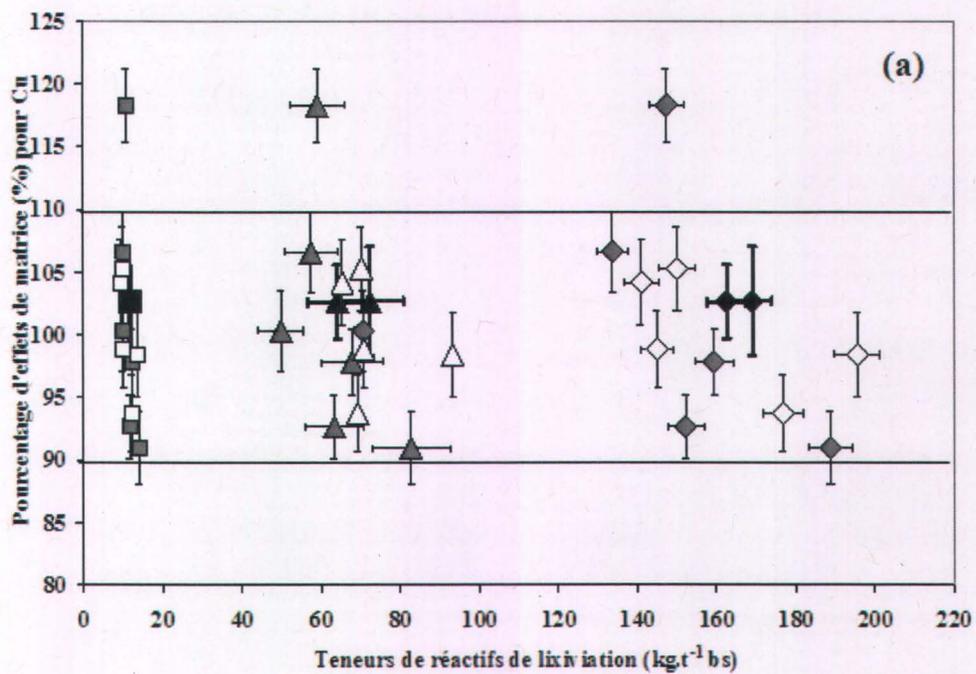


Figure IV-1 Variation du pourcentage d'effets de matrice en fonction des teneurs de H₂SO₄, FeCl₃, H₂O₂ en procédés METIX-AC (◆, ▲, ■), METIX-AC-US à 22 (◆, ▲, ■) et 504 kHz (◇, △, □) en boues B – (a): Cu, (b): Zn

IV.2.2 Effet du dopage sur la représentativité de la spéciation

IV.2.2.1 Boues A2

Pour Cu, en boues A2 non dopées (boues A), et A2 dopées (Figure IV-3) respectivement, la fraction liée à la matière organique et aux sulfures reste systématiquement majoritaire ($78\pm 5\%$, $97\pm 1\%$) et la fraction résiduelle tend à être la seconde ($12\pm 8\%$, 1%). Pour Zn, en boues non dopées, A2 dopées respectivement, les fractions majoritaires tendent à rester la fraction liée aux oxydes de Fe ($74\pm 5\%$, $57\pm 1\%$), la fraction liée à la matière organique et aux sulfures ($13\pm 7\%$, $40\pm 1\%$) et la fraction résiduelle dans cet ordre (Figure IV-3). Pour Zn, en boues A1 et A2, la fraction liée à la matière organique et aux sulfures tend à augmenter alors que la fraction liée aux oxydes de Fe tend à diminuer.

IV.2.2.2 Boues B

Les fractions majoritaires restent les mêmes entre les boues non dopées et les boues dopées: fraction liée à la matière organique et aux sulfures, liée aux oxydes de Fe et résiduelle pour Cu, fraction liée aux oxydes de Fe, de Mn et liée à la matière organique et aux sulfures pour Zn.

Pour Cu, en boues B non dopées et dopées respectivement, la fraction majoritaire liée à la matière organique et aux sulfures ne varie pas significativement ($84\pm 14\%$, $88\pm 15\%$) et la fraction résiduelle tend à être la seconde ($6\pm 1\%$, $6\pm 1\%$), en équivalence avec la fraction liée aux oxydes de Fe en boue non dopées ($8\pm 1\%$) mais plus en boues dopées ($0,5\pm 0,1\%$). De même, pour Zn, en boues B non dopées et dopées respectivement, la fraction majoritaire liée aux oxydes de Fe ne varie pas significativement ($71\pm 11\%$, $71\pm 11\%$). Les fractions liées aux oxydes de Mn ($13\pm 2\%$, $8\pm 1\%$) et à la matière organique et aux sulfures ($8\pm 1\%$, $11\pm 2\%$) sont en proportions équivalentes entre boues B non dopées et dopées respectivement (Figure IV-17).

IV.2.2.3 Discussion

Des résultats similaires à ceux en boues A2 et B sont obtenus lors du dopage d'une boue municipale en Cu et Zn. Indépendamment du dopage, Zn est présent majoritairement dans l'une des fractions suivantes: liée aux oxydes de Fe, aux carbonates ou en phase cristalline, alors que Cu est lié à la matière organique ou en phase cristalline (Yoshizaki & Tomida 2000) (boues non digérées et digérées dopées simultanément en Cu, Cd et Zn) (Barraoui *et al.* 2008a). De même, les résultats sont confirmés pour Cu lors du dopage d'une boue digérée anaérobie (ST=8%) (dopage par ajouts de sulfates métalliques, agitation en bidon fermé

hermétiquement pendant 6 mois à température ambiante avec une agitation additionnelle occasionnelle). En revanche, le dopage en Zn contribue à une augmentation des fractions mobiles (McLaren & Clucas 2001).

L'effet de la teneur en matière sèche et en métal (IV.2.3.2) n'est donc pas significatif sur la spéciation de Cu et Zn.

IV.2.3 Effet de la teneur en matière sèche et en métal à différentes énergies spécifiques acoustiques

Les résultats de décontamination métallique ne peuvent être utilisés en boues A1. En effet, d'une part, le procédé METIX-AC n'est appliqué qu'en boues A2. D'autre part, les teneurs initiales en Cu et Zn des boues A1 sont significativement plus élevées que celles des boues A2 (Tableau II-4). Or le rendement d'enlèvement des métaux est proportionnel à leur concentration initiale en eau usée avant traitement (Chipasa 2003). La comparaison de METIX-AC-US à METIX-AC en fonction de la fréquence doit être réalisée à teneur initiale en métaux identique.

IV.2.3.1 Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence en boues A2

La variation des rendements de solubilisation de Cu et Zn en fonction du temps de traitement est représentée pour le cuivre et le zinc respectivement à la Figure IV-2a et b et dans le Tableau IV-6.

IV.2.3.1.1 Cinétiques de solubilisation

La part dans le rendement de solubilisation associée à l'agitation mécanique seule est inférieure à 3% pour Cu et Zn, ce qui est donc négligeable.

La comparaison des cinétiques initiales (Figure IV-2) est limitée à une reproductibilité imparfaite dans les doses de réactifs ajoutées aux boues. La vitesse initiale de solubilisation (5-15 min) est pour Cu et Zn respectivement de $3,1 \pm 0,2\% \cdot \text{min}^{-1}$ ($0,124 \pm 0,003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et $5,1 \pm 0,3\% \cdot \text{min}^{-1}$ ($0,566 \pm 0,018 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) en procédé METIX-AC-US à 22 kHz, et de $3,3 \pm 0,2\% \cdot \text{min}^{-1}$ ($0,115 \pm 0,005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) et $1,8 \pm 0,1\% \cdot \text{min}^{-1}$ ($0,209 \pm 0,011 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) en METIX-AC. En procédé METIX-AC-US à 22 kHz, la vitesse initiale de solubilisation semble donc plus rapide que METIX-AC pour Zn alors que ce procédé semble être le plus lent pour Cu. De plus, par le procédé METIX-AC-US à 22 kHz, le rendement de solubilisation est de 30% (20-150 min) à 20% (150-240 min) plus faible pour Cu que le procédé METIX-AC. En revanche, pour Zn, la différence ne semble pas significative entre 30 et 240 min entre METIX-AC et METIX-AC-US à 22 kHz.

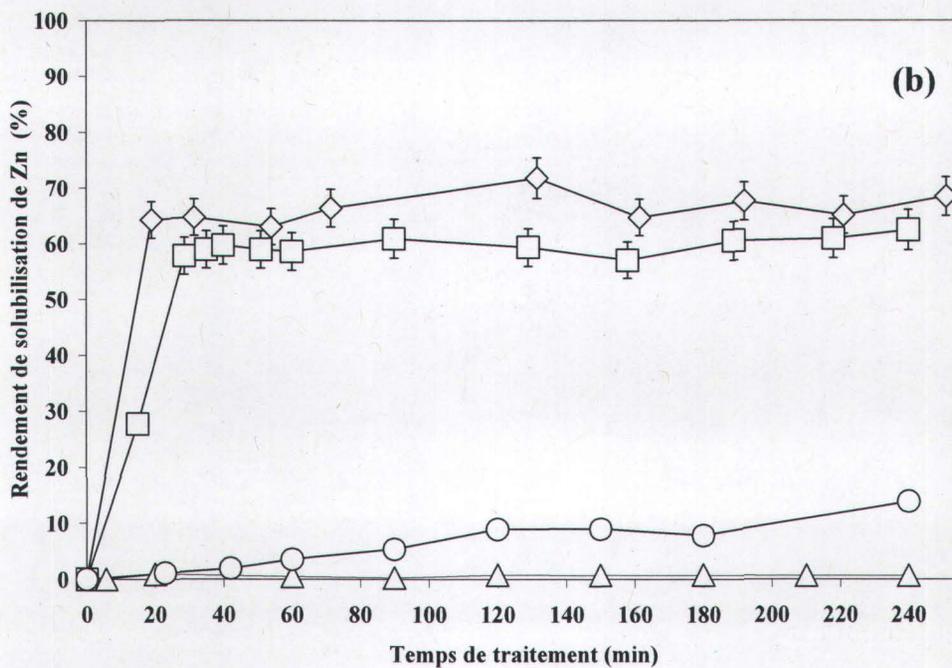
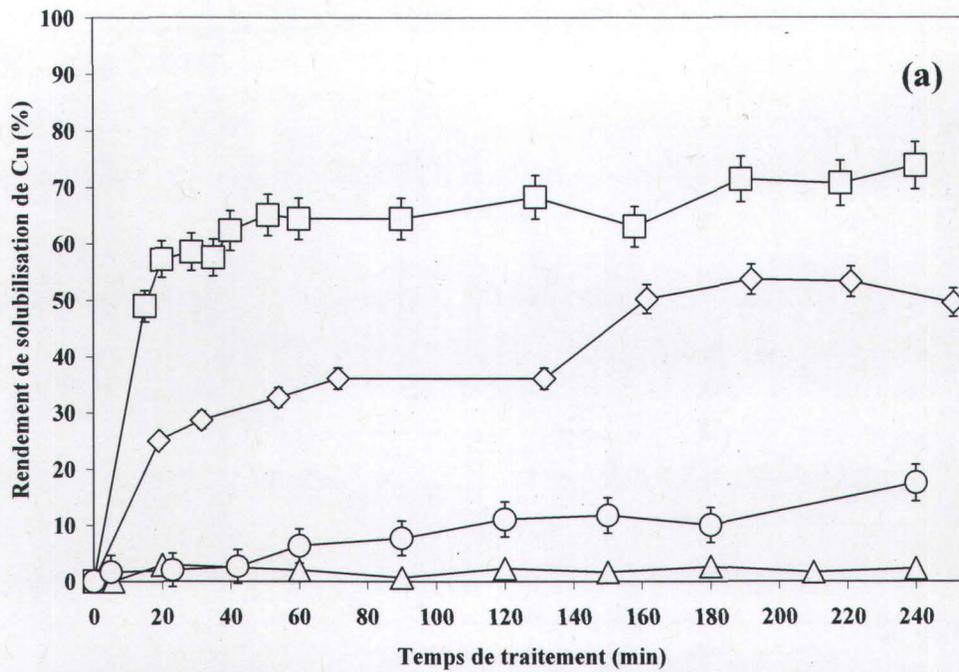


Figure IV-2 Variation du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) en fonction du temps de traitement en réacteur 2 ($V_{\text{boues}}=2,0$ L) – AG (Δ); US, $f=22$ kHz, $E_S=63358\pm3909$ kJ.kg⁻¹ bs (\circ); METIX-AC (\square); METIX-AC-US, $f=22$ kHz, $E_S=70887\pm4076$ kJ.kg⁻¹ bs (\diamond) - barres d'erreur: variabilité analytique

IV.2.3.1.2 Efficacité de décontamination métallique

Le rendement de solubilisation par sonification seule est compris entre 13% et 18% quels que soient le métal et la fréquence en boues A2. Les élévations aux instants finaux sont probablement liées à des effets de dilutions lors de l'étape de filtration. Dans ce cas particulier des sonifications seules, il est observé suite à la première filtration sur 1,5 µm des échantillons sonifiés la formation d'agrégats de particules dans le filtrat. Une deuxième filtration est nécessaire. De plus, les études granulométriques (IV.2.3.1.4) montrent que le pourcentage de particules inférieures à 1,5 µm augmente de 0,5% en boue non traitée et agitée mécaniquement à 25% en boue sonifiée. Ces résultats sont donc supposés en partie attribuables à l'étape d'acidification pour la conservation des échantillons filtrés. Des expériences avec un filtre à 0,45 µm seraient nécessaires, en considérant 0,45 µm comme le seuil entre fractions solubles et insolubles (Nickel & Neis 2007). Il est supposé que cet effet de solubilisation de la matière organique n'est pas observé visuellement dans le cas des procédés METIX-AC ou METIX-AC-US en raison de l'effet coagulant du chlorure ferrique (IV.2.3.2). La comparabilité des résultats entre les différentes composantes du couplage semble donc biaisée.

Les rendements de solubilisation obtenus en boues A2 dopées sont comparables à ceux d'autres études en boues non dopées ou dopées par le procédé METIX-AC à teneurs initiales comparables. Le rendement de solubilisation de Cu de 54%-62% par la lixiviation chimique dans cette étude est comparable à la gamme de 45-72% avec des teneurs initiales en Cu entre 133 mg.kg⁻¹ bs et 1530 mg.kg⁻¹ bs (ST=2,8%) (Barraoui *et al.* 2008c). Pour Zn, le rendement de solubilisation de 60%-68% dans cette étude est intermédiaire entre les rendements de solubilisation de 66% et 95% qui sont respectivement obtenus en boues biologiques avec des teneurs initiales en Zn respectives de 488 mg.kg⁻¹ bs et 5120 mg.kg⁻¹ bs (Barraoui *et al.* 2008c).

La solubilisation relative de Cu et Zn ne présente pas de tendance particulière en boues A2, ce qui a également été observé lors du dopage d'une boue biologique (Barraoui *et al.* 2008a).

Les procédés METIX-AC et METIX-AC-US à 22 kHz en boues A2 donnent les rendements les plus élevés. Les teneurs finales respectent le critère C2 (Environnement Québec 2000) (Environnement Québec 2004) pour Cu et Zn pour ces deux traitements (Tableau IV-6).

IV.2.3.1.3 Effet sur la spéciation des métaux

Les conditions acides sont comparables mais le POR est légèrement plus faible en procédé METIX-AC-US à 22 kHz (450 ± 16 mV) par rapport à METIX-AC (479 ± 26 mV). Cependant, une différence d'au plus 40 mV n'est probablement pas suffisante pour expliquer les différences de rendement pour Cu.

Une autre hypothèse réside dans la réduction de la capacité d'extraction de H_2O_2 en METIX-AC-US à 22 kHz à des teneurs en H_2O_2 environ 100 fois plus élevées que celles de notre étude, en conditions acides. Les rendements d'extraction de Cu et Zn ne sont que 28% et 64% par rapport à l'extraction sous agitation (Pérez-Cid *et al.* 1999). Le rendement de solubilisation de Zn est comme dans notre étude plus élevé que celui de Cu, mais à la différence de notre étude, il ne semble pas être réduit en procédé METIX-AC-US à 22 kHz par rapport à METIX-AC.

La différence de spéciation (Figure IV-3) entre Cu et Zn est supposée expliquer les différences relatives entre les procédés METIX-AC et METIX-AC-US.

Les rendements d'extraction séquentielle sont (Tableau IV-6) significativement supérieurs aux rendements de cinétiques de solubilisation en procédés METIX-AC-US et METIX-AC et non significativement différents en procédé US. Ces variations sont notamment dues au fait que la somme des teneurs en Cu et Zn en boue dopée A2 est 2,6 à 4,3 (Cu) et 3,6 à 3,9 (Zn) plus élevée que la teneur mesurée par digestion partielle, alors que des rapports de $0,9 \pm 0,2$ en moyenne pour Cu et Zn sont trouvées en boues B (Tableau 0-19).

Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer cette différence, outre les calculs vérifiés et l'écart aux certifiés acceptable (Tableau II-10):

- i. le mode de mesure des solides totaux: les valeurs retenues sont donc les mesures initiales directes et les mesures subséquentes indirectes dans chaque fraction, au lieu de teneurs déduites de la centrifugation des boues;
- ii. une erreur dans la mesure des solides totaux;
- iii. la présence de particules interférant sur l'analyse: hypothèse étudiée en boues B. L'écart peut être significatif d'une porosité à une autre, mais à porosité égale peut donc être considéré comme comparable;
- iv. une surextraction n'est pas envisageable, l'objectif est d'extraire tous les métaux présents en fractions considérées;
- v. l'acidification des étalons est réalisée dans les mêmes conditions que les échantillons en boues A2 et B. Cependant, le pourcentage d'acidification en

HNO₃ est respectivement de 0,6, 6, 1, 1, 5, 5% en fractions 1 à 5 en boues A2, alors qu'il sera fixé à 6,2% pour toutes les fractions et étalons en boues B. Les sommes de teneurs les plus anormalement élevées se retrouvent dans les fractions majoritaires pour Cu et Zn. Dans les fractions 4 (Cu) et 3b (Zn), le pH respectif est entre 2 et 3, cet effet d'acidification potentiel ne peut donc être seul impliqué.

Ces remarques seront prises en compte dans les fractionnements chimiques réalisés en boues B.

Par comparaison avec les boues B (IV.2.3.1.3), les hypothèses ii et vi semblent envisageables.

Pour les boues A2, le raisonnement porte sur la comparabilité des pourcentages, puisqu'ils correspondent au rapport de deux teneurs. Les raisonnements ne porteront donc pas sur les rendements d'extraction séquentielle.

La spéciation en boues A2 dopées est à comparer à celle en procédé METIX-AC et US à 22 kHz, entre les Figure IV-3 a et b.

En termes de spéciation, en procédés US à 22 kHz (Figure IV-3), les fractions majoritaires restent respectivement la fraction matière organique-sulfures (98%) pour Cu. Cette fraction ne varie donc pas significativement à 22 kHz. L'absence d'évolution de la spéciation de Cu à 22 kHz est cohérente avec une multiplication des sites d'adsorption par la désintégration ultrasonore. La réduction de la taille des floccs après sonification augmente la surface spécifique (Dewil *et al.* 2006). Par exemple, la surface spécifique augmente de 28 à 104 m².g⁻¹ bs lorsque l'énergie spécifique augmente de 0 à 113400 kJ.kg⁻¹ bs. Cette évolution est corrélée à une augmentation de la charge négative de surface. Les ions métalliques peuvent se lier à la boue par des mécanismes de liaisons de surface et de complexation avec des groupements fonctionnels chargés négativement (carboxyles, hydroxyles, phosphoriques). Dans cette étude, contrairement à la nôtre, les métaux (Cu, Ni) liés aux composants des floccs sont solubilisés (6 à 162 mg.L⁻¹ pour Cu, 0 à 189 mg.L⁻¹ pour Ni) en même temps que ces composants.

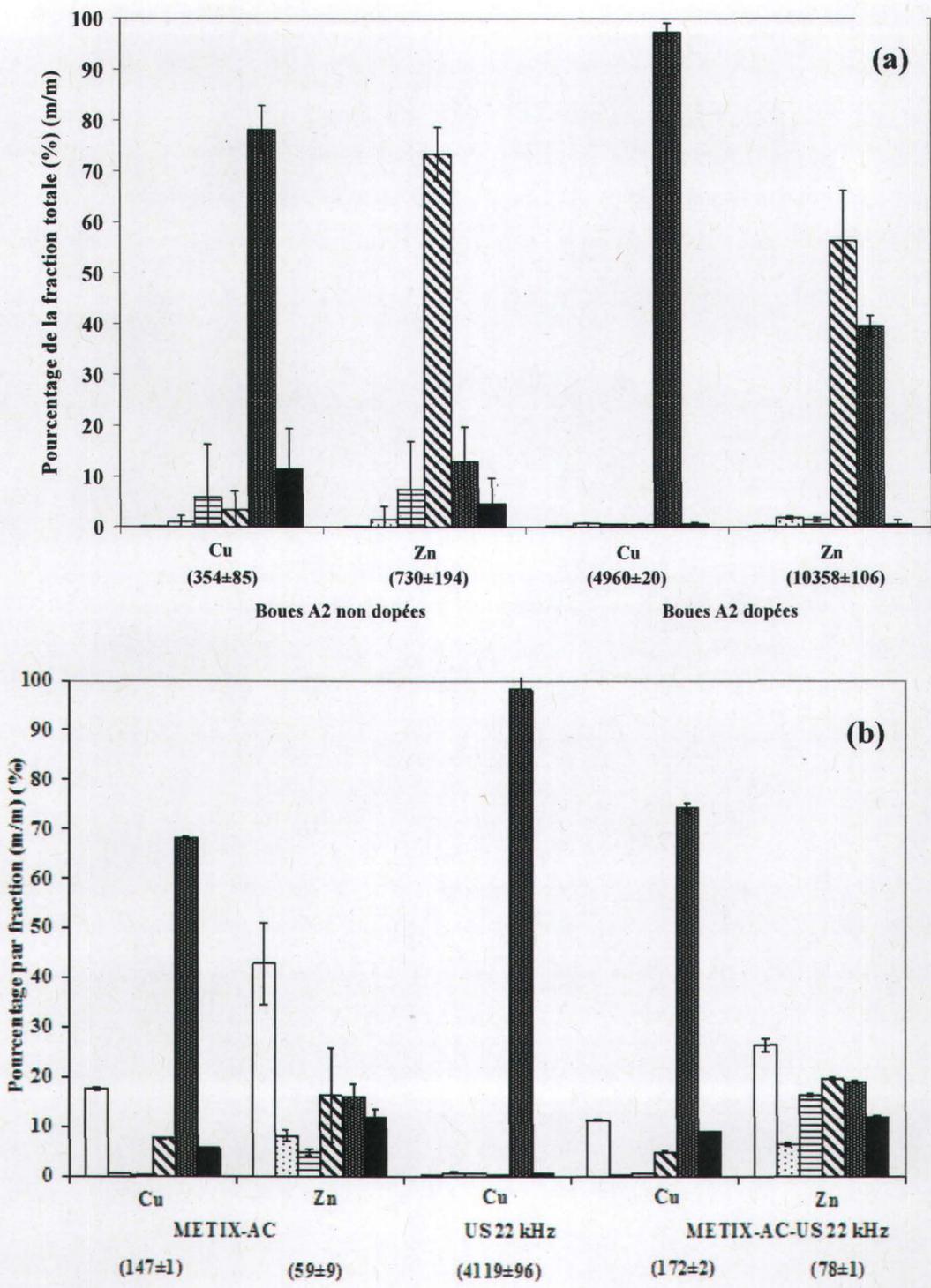


Figure IV-3 Effet du dopage (a) et des procédés US, METIX-AC et METIX-AC-US (b) sur la spéciation de Cu et Zn en boues A2 (f=22 kHz) en phases échangeable (□); liée aux carbonates (▨); liée aux oxydes de Mn (▩); liée aux oxydes de Fe (▧); liée à la matière organique et aux sulfures(▦); phase résiduelle (■) – somme des teneurs (mg.kg⁻¹ bs) sur l'ensemble des fractions entre parenthèses

Par rapport aux boues A2 dopées, le procédé METIX-AC augmente la fraction échangeable de Cu de $18\pm 1\%$ et réduit la fraction organique-sulfures de $29\pm 1\%$ (Figure IV-3). Pour Zn, les fractions liées aux oxydes de Fe et à la matière-organique-sulfures diminuent respectivement de $40\pm 10\%$ et $23\pm 3\%$ pour une augmentation de la fraction échangeable de $43\pm 8\%$ mais aussi de la fraction résiduelle de $11\pm 2\%$.

En procédés METIX-AC-US, à 22 kHz, le traitement ultrasonore semble augmenter la fraction organique de Cu (68 à 74%) et réduit la fraction échangeable (18 à 11%) par rapport au procédé METIX-AC. Pour Zn, la même tendance est suivie en fraction oxydes de Mn (5 à 16%) ($+12\pm 1\%$) et en fraction échangeable (43 à 27%) ($-16\pm 8\%$) (Figure IV-3). Les fractions majoritaires semblent rester oxyde de fer et matière organique pour Zn. Il semble donc que le procédé METIX-AC-US conduise à réduire la disponibilité des métaux, ce qui est favorable en vue de l'épandage des boues.

IV.2.3.1.4 Effet sur la taille des particules

Une troisième hypothèse réside dans l'évolution de la taille des particules (Figure IV-4).

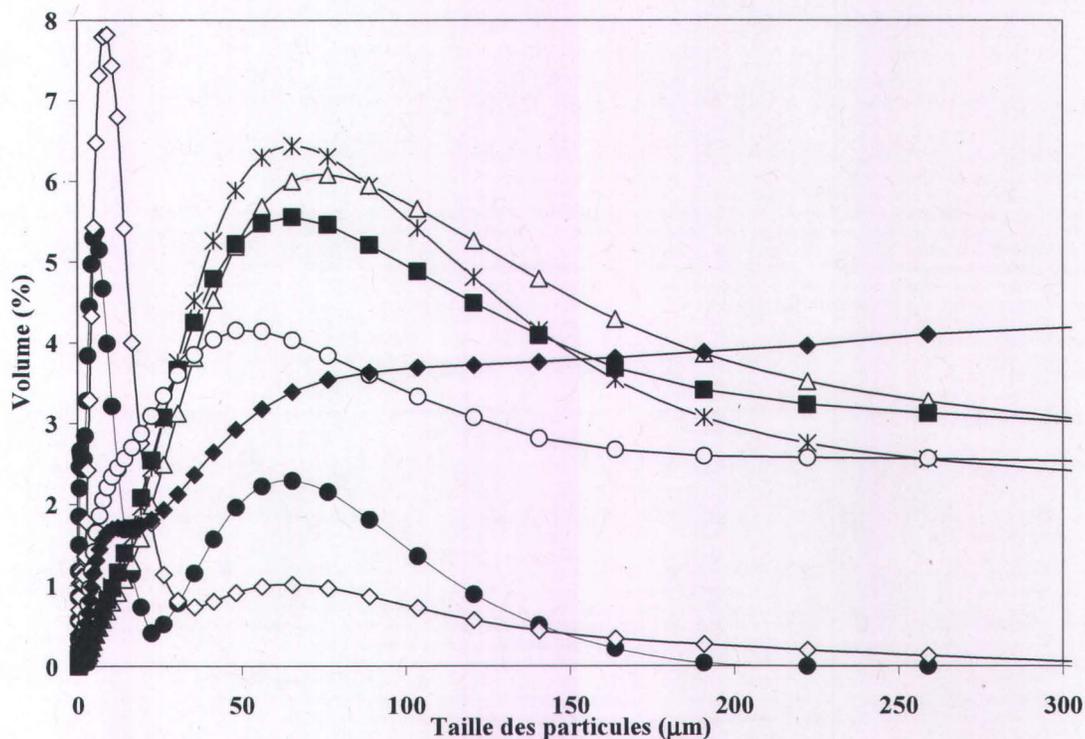


Figure IV-4 Évolution du pourcentage en volume des particules en fonction de la taille des particules— boues A2 dopées non traitées (*); AG (Δ); US 22 kHz (●); METIX-AC (■); METIX-AC-US, f=22 kHz (◇); US, f=367 kHz (○); METIX-AC-US, f=367 kHz (◆)

Par ultrasons seuls à 22 kHz, la taille moyenne des particules diminue de 63 à 95% à une énergie spécifique acoustique de $63358 \pm 3909 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Dans une autre étude à basse fréquence (sonde, 20 kHz, $ST=0,4\%$) en boues activées, la taille moyenne des particules est de 28, 28, 20 et 27 μm lorsque l'énergie spécifique est respectivement de 3000, 7500, 22500, 45000 $\text{kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, soit des réductions de 38, 38, 56 et 40%. Sur la base d'une variabilité de 14% de notre étude sur la taille des particules, la réduction ($79 \pm 16\%$) est supérieure à celle de l'étude citée ($40 \pm 8\%$). Les propriétés de la boue et la source ultrasonore sont supposées expliquer cette différence entre l'étude citée et la nôtre. De plus, avec la variabilité mesurée dans notre étude, la taille moyenne des particules ne varie pas significativement avec une énergie spécifique acoustique augmentant de 15 fois. L'énergie spécifique acoustique est alors variée par modification du temps de sonification (2-30 min) à puissance acoustique volumique donnée (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). Dans une étude de désintégration des boues secondaires réalisée à basse fréquence ($f=20 \text{ kHz}$, $V_{\text{boues}}=0,05 \text{ L}$, $ST=0,8-3,9\%$), la taille moyenne des particules est réduite de 83% à la même énergie spécifique (Show *et al.* 2007), de même que dans notre étude. Un pourcentage de réduction non significativement différent est donc obtenu entre cette étude et la nôtre, à une puissance acoustique volumique 28 fois plus grande que dans notre étude. D'ailleurs, à énergie spécifique constante dans cette étude, la taille moyenne des particules est réduite de 76 à 83% lorsque la puissance acoustique volumique augmente de 180 à 520 W.L^{-1} (Show *et al.* 2007).

La taille moyenne des particules diminue de 26 à 60% en US à 367 kHz pour $48136 \pm 2049 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. La réduction est donc significativement moindre qu'à 22 kHz à $63358 \pm 3909 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. D'ailleurs, le pic de volume de particules de taille entre 4 et 7 μm n'est pas observé à 367 kHz. L'effet d'une élévation significative de l'énergie spécifique acoustique, couplé à l'effet d'une réduction de la fréquence, peuvent expliquer les différences de réduction de taille de particules. Le rayon maximal des bulles est plus élevé (Mason & Lorimer 2002b) lorsque la fréquence diminue. De ce fait, les forces hydromécaniques de cisaillement résultantes (Horst & Hoffmann 1999) sont plus intenses et la taille des particules est davantage réduite (Tiehm *et al.* 2001).

En prenant en compte les incertitudes de mesure de la taille des particules ($CV=14\%$) et de calcul du rendement résultant ($CV=25\%$), l'élévation de la taille des particules par METIX-AC ($7 \pm 17\%$) n'est pas significative de même que la différence entre procédés METIX-AC-US ($75 \pm 16\%$) et US ($79 \pm 16\%$) (48136 ± 2049 à $70887 \pm 4076 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$).

IV.2.3.1.5 Conclusion

À ce stade, l'étude a été menée en boues de teneur en matière sèche de 0,4%, alors que la gamme optimale pour la propagation des ultrasons est 2-3% (Show et al 2007) et entre 3 et 4% en procédé METIX-AC (Blais *et al.* 2005). Il est donc décidé avant de conclure sur l'effet du couplage, de procéder à une étude en boues de teneur en matière sèche plus proche de la gamme optimale.

IV.2.3.2 Effet de la teneur en matière sèche et en métal à 22 kHz

Les résultats en boues B de cette partie sont présentés en partie IV.2.4. Les teneurs en Cu et Zn en boues B sont 1,7 fois plus grandes qu'en boues A2. La teneur en matière sèche en boues B est $5,7 \pm 0,2$ fois plus élevée qu'en boues A2. À temps de sonification identique (60min) et puissance acoustique volumique similaire, l'effet de la teneur en matière sèche se traduit par un effet sur l'énergie spécifique acoustique, de 3 à 5 fois plus élevée en procédés US et METIX-AC-US en boues A2. Les rendements à 20 et 60 min sont comparés (Tableau IV-8). Les conditions de lixiviation (Tableau IV-6 (A2), Tableau 0-20 (B), Tableau IV-8) respectent les valeurs recommandées pour la composante METIX-AC (Beauchesne et al. 2007) en boues A2 et B pour l'objectif de décontamination métallique.

Les rendements de solubilisation par le procédé US de Cu et Zn sont similaires entre les boues A2 et B. La valeur maximale est mesurée en boues A2 pour Cu. Les teneurs initiales les plus élevées sont en boues B, mais les rendements restent faibles. Ce résultat est confirmé par une autre étude à teneur en matière sèche similaire aux boues A2 (0,4%) (Commenges-Bernole & Marguerie 2009).

En METIX-AC, les rendements de solubilisation de Cu et Zn ne sont pas significativement différents à 20 et 60 min entre les boues A2 et B. Dans d'autres études, d'une part, il est observé une relation continue entre une augmentation de la teneur initiale en métal et une augmentation du rendement de solubilisation entre différents types de boues (Barraoui *et al.* 2008c). De plus, cette relation est observée par ordre croissant pour Cd, Pb, Cu et Zn lors du traitement biologique des eaux usées (Chipasa 2003). D'autre part, la gamme optimale de solides totaux pour l'application du procédé METIX-AC est entre 3 et 4% (30 et 40 g.L⁻¹) (Blais *et al.* 2005). La teneur en matière sèche présente un optimum pour la désintégration, mesuré par le rapport DCO_s/E_s, entre 2,3% et 3,2% (Show *et al.* 2007). De plus, un optimum vers 1,5% sur la gamme d'étude de 0,8-1,5% est déterminé en boue issue d'industrie agro-alimentaire à basses fréquences (Dewil *et al.* 2006). Les résultats de la littérature laissent donc supposer qu'une augmentation simultanée de la teneur en matière sèche et de la teneur initiale

en métaux augmenterait le rendement de solubilisation par METIX-AC. Les résultats obtenus ne sont donc pas en accord avec les tendances des travaux de la littérature. Il est donc supposé que d'autres effets que celui de la teneur en matière sèche et de la teneur initiale en métal expliquent les rendements non significativement différents obtenus en boues B.

En comparant les tendances relatives de METIX-AC et METIX-AC-US à 22 kHz par métal et par boue entre les deux boues (Tableau IV-8), les tendances sont similaires. En effet, en boues B, le rendement est significativement inférieur en METIX-AC-US par rapport à METIX-AC pour Cu à 20 min et n'est pas significativement différent pour Zn à 60 min. La cinétique initiale (20 min) de solubilisation de Zn plus rapide en procédé METIX-AC-US n'est pas confirmée en boues B. Pour Cu à 60 min, les rendements ne sont plus significativement différents entre METIX-AC et METIX-AC-US; un rendement significativement inférieur ($-15\pm 7\%$) en METIX-AC-2 par rapport à METIX-AC-US n'est pas confirmé en METIX-AC-1. Il semble donc que les résultats obtenus en boues A2 sont partiellement confirmés en boues B.

L'effet d'une énergie spécifique acoustique 4 ± 1 fois plus faible en boues B est supposé expliquer en partie cette différence. À ce titre, la spéciation de Cu et Zn (240 min) (Tableau IV-8) suit les mêmes tendances du procédé METIX-AC au procédé METIX-AC-US. La fraction échangeable reste stable pour Cu mais diminue de 20% en moyenne pour Zn. La fraction liée à la matière organique et sulfures reste stable pour Cu et la fraction liée aux oxydes de Mn augmente de 10% (A2) à 40% (B). La tendance est donc un maintien de Cu dans des fractions peu disponibles et la disponibilité de Zn diminue également, ce qui est favorable en vue de l'épandage. De plus, en boues A2 et B, la taille moyenne des particules (240 min) n'est pas significativement différente entre les procédés US et METIX-AC-US. Cependant, la taille moyenne des particules diminue significativement de $82\pm 23 \mu\text{m}$ en boues A2 alors qu'elle ne varie pas significativement en boues B entre les procédés METIX-AC-US et METIX-AC. Cette variation est supposée due au fait que l'énergie spécifique acoustique est respectivement 16 ± 5 et 16 ± 1 fois plus élevée en procédés METIX-AC-US et US en boues A2 qu'en boues B. Les ultrasons, par les forces hydromécaniques de cisaillement et par collision (Horst & Hoffmann 1999), sont à l'origine de la désintégration du floc, impliquant le passage d'un floc poreux à un floc compact, d'où une réduction de la taille des particules mesurée. Sur la même gamme (2200-72000 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bs), la taille moyenne des floes diminue de 76% lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente de 16 fois, à une taille initiale de $48 \mu\text{m}$ (Show *et al.* 2007).

Tableau IV-8 Efficacités des procédés pour la décontamination métallique en fonction de la teneur en matière sèche (boues A2 et B) - procédés METIX-AC, METIX-AC-US: pH=2,5±0,1, POR=490±37 mV

Procédé	US	US	METIX-AC	METIX-AC	METIX-AC-US	METIX-AC-US	Calcul de la différence « METIX-AC-US » - « METIX-AC »	Calcul de la différence « METIX-AC-US » - « METIX-AC »
Boue	A2	B	A2	B	A2	B	A2	B
ST (g.L ⁻¹)	3,8±0,1	21,0±0,6	3,8±0,1	21,0±0,6	3,8±0,1	21,0±0,6	3,8±0,1	21,0±0,6
Teneur en Cu (mg.kg ⁻¹ bs)	910±15	1 574±32	910±15	1 574±32	910±15	1574±32		
Teneur en Zn (mg.kg ⁻¹ bs)	2879±38	4827±116	2879±38	4827±116	2879±38	4827±116		
Énergie spécifique Acoustique (kJ.kg ⁻¹ bs)	15840±977	4062±263	0	0	17722±1 019	4432±1416		
Coût total (\$.t ⁻¹ bs)	479±2	94±6	93±13	91±7	479±1	201±74		
Rendement de solubilisation à 20 min								
Cu	2,0±3,0	0,5±0,1	57±3	45±13	25±1	28±1	-33±3	-17±13
Zn	1,0±0,1	2,4±0,7	39±2*	44±26	64±3	24±12	25±4	-20±29
Rendement de solubilisation à 60 min								
Cu	6,4±3,1	1,1±0,2	64±4	46±18	33±2	38±5	-31±4	-8±19
Zn	3,6±0,2	2,9±0,8	59±3	41±24	63±3	41±12	4±3	0±27
Pourcentage par fraction en extraction séquentielle (240 min)								
Cu (f1)							-6±1	2±2
Cu (f4)							6±1	-4±3
Zn (f1)							-16±8	-39±15
Zn (f3a)							12±1	38±12
Différence de taille moyenne de particules (240 min)								
« METIX-AC-US » - « METIX-AC »							82±23	-9±63
« METIX-AC-US » - « US »							-4±22	6±66

* Le rendement de solubilisation à 20 min de Zn en METIX-AC en boues A2 est extrapolé sur la base des mesures à 15 min (27±2%) et à 29 min (58±3%).

Par ailleurs, la taille moyenne des particules en procédé METIX-AC appliqué aux boues A2 n'est pas significativement différente de celle des boues A2 non traitées, alors qu'en procédé METIX-AC appliqué aux boues B, la taille moyenne est significativement plus faible que celle des boues B. Il semble donc que la présence de FeCl_3 , agent coagulant, ne conduise pas à une élévation de la taille des particules en boues B. En effet, en procédé METIX-AC-US, la réduction de la taille des particules par ultrasons s'oppose à la tendance inverse sous l'action de Fe^{3+} , utilisé en procédé METIX-AC de même qu'en procédé Fenton en présence de H_2O_2 (I.2.1.3) (Équation I-1 à Équation I-10). Dans ce cas, en boue activée, la taille moyenne des particules, diminue de $59 \pm 9\%$ à $1657 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ par ultrasons ($\text{ST}=2\%$, $f=20 \text{ kHz}$, $V_S=0,4 \text{ L}$, $P_{\text{USV}}=9 \text{ W.L}^{-1}$) mais augmente de $57 \pm 14\%$ par le procédé Fenton, à une taille initiale de $33 \pm 2 \mu\text{m}$ (Pham *et al.* 2010). En effet, en conditions acides et oxydantes, les protéines des substances exo-polymériques (EPS) subissent une modification de leur forme naturelle et les liaisons glycosidiques sont hydrolysées. La matrice est dépolymérisée par clivage (Neyens *et al.* 2004). Une réduction du pH (2,6-3,6) par H_2SO_4 contribue à réduire les interactions électrostatiques entre les floccs (Pham *et al.* 2010), ce qui réduit la distance entre les particules de taille réduite. De plus, la taille des particules de type supracolloïdales (1-100 μm) est réduite (Neyens *et al.* 2004). Les ions ferreux générés réagissent avec les ions hydroxyde, à pH entre 3 et 7, pour former des hydroxydes ferriques et des complexes hydroxo ferriques, à capacité élevée de coagulation et de floculation (Neyens & Baeyens 2003a). Il en résulte une agglomération des petites particules pour former des plus grosses, soit une élévation de la taille des particules mesurée. En revanche, la force du floc est réduite par le procédé Fenton, sur la base de mesures de degré de compacité des boues (Pham *et al.* 2010). De plus, dans les conditions de METIX-AC, la force du floc est également réduite car le pH est entre 2 et 2,5.

Le cisaillement (Pham *et al.* 2010) de l'agitation mécanique ou des ultrasons, conduit à la rupture d'une partie des floccs formés avec le procédé METIX-AC.

La différence entre les boues A2 et B ne semble pas liée à la teneur en matière sèche. En effet, dans une étude en boues activées, la taille moyenne des particules augmente de $59 \pm 9\%$, $59 \pm 9\%$, $69 \pm 9\%$, $66 \pm 9\%$ en procédé Fenton lorsque la teneur en matière sèche est de 1, 2, 3 et 4% ($f=20 \text{ kHz}$, $E_S= 3313, 1657, 1104, 828 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) (Pham *et al.* 2010). L'effet des conditions d'analyse granulométrique est étudié (Annexe 10). Les vitesses d'agitation et de pompage choisies sont maximales en boues A2 (respectivement ("10", "10")) et minimales en boues B (respectivement ("2", "2")). Il semble donc que les conditions d'analyse en boues B ne sont pas trop faibles : elles limitent en effet au plus la fragmentation des particules tout en homogénéisant l'échantillon. Cependant, le choix des conditions d'analyse granulométrique a

été réalisé sur la base de mesures en METIX-AC et conservé pour comparabilité pour toutes les mesures en METIX-AC-US et US. L'effet agglomérant de FeCl_3 est potentiellement d'autant plus grand que la taille des particules diminue et donc que l'énergie spécifique augmente. Il est donc possible que des conditions d'analyse granulométrique soient trop faibles pour que l'effet de cisaillement des floes en procédé METIX-AC-US ne provoque la désagglomération des particules issues de l'action des ultrasons seuls entre 0 et $190 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Dans ce cas, la taille des particules effective est donc inférieure à la taille des particules mesurée. Or un simple effet d'agglomération de particules n'aurait probablement pas d'effet sur la solubilisation des métaux. Seule la succession d'une réduction de la taille des particules à un traitement avec des réactifs de lixiviation peut avoir un effet sur la solubilisation des métaux, les sites de liaison des métaux aux boues étant rendus plus disponibles par la rupture de particules. D'autres hypothèses seront envisagées sur la variation de la taille des particules après interprétation des résultats en boues B (IV.6).

L'ensemble de ces résultats laisse supposer que le mécanisme physique contrôlant la solubilisation de Cu et Zn dépend de l'énergie spécifique acoustique, qui a un effet significatif sur la taille des particules. Il est supposé qu'en raison de sa spéciation majoritairement liée à la matière organique et aux sulfures en boues non traitées, Cu a une plus forte affinité pour les particules de boues et que la résistance au transfert de masse interne, c'est à dire la diffusion de pore, limite la solubilisation de Cu. Dans ce cas, plus la taille des particules est quantitativement réduite (Avvaru *et al.* 2006), plus la solubilisation de Cu est limitée. Cette hypothèse est cohérente avec le fait qu'à 60 min le rendement de solubilisation de Cu par METIX-AC-US n'est plus significativement différent de celui de METIX-AC à 60 min en boues B. De plus, sous l'effet de la diffusion de pore, la disponibilité de Cu est réduite en boues traitées. De même, la solubilisation de Zn est également supposée être gouvernée par la diffusion de pore. Cependant, en raison de sa spéciation préférentielle dans des fractions plus disponibles (tels liés aux oxydes de Mn et de Fe) en boues non traitées, la cinétique initiale de solubilisation est plus rapide à 20 min en boues A2 qu'en procédé METIX-AC. Cette hypothèse sur le mécanisme de solubilisation de Zn semble confirmée par le fait que la disponibilité de Zn, par les proportions en fractions échangeables et oxydes de Mn, est moindre en fin de traitement en boues traitées qu'en procédé METIX-AC. De plus, le rendement des procédés METIX-AC et METIX-AC-US de Zn n'est pas différent à partir de 30 min en boues A2. À ce titre, en plus de son mécanisme de solubilisation, une autre hypothèse est une réduction de la taille des particules qui se fasse majoritairement dans les premières minutes de la sonification. Dans une étude à basse fréquence (sonde, 20 kHz, $\text{ST}=0,4\%$) en boues activées, la taille moyenne des particules est de 28, 28, 20 et 27 μm

lorsque l'énergie spécifique est respectivement de 3000, 7500, 22500, 45000 kJ.kg⁻¹ bs par variation du temps de 2 à 30 min. Sur la base d'une variabilité de 14% de notre étude, la taille moyenne des particules ne varie donc pas significativement avec une énergie spécifique acoustique augmentant de 15 fois contre 24±10 fois dans notre étude. La valeur maximale d'énergie spécifique acoustique est environ 10 fois plus élevée que la nôtre, et jusqu'à 10 fois environ celle de notre étude (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). De plus, l'hypothèse d'une réduction initiale de la taille des particules semble confirmée par le fait que l'action des ultrasons en milieu acide et oxydant est équivalente à celle des réactifs seuls pour Zn au terme de 30 min. En revanche, pour Cu, la solubilisation par les réactifs de lixiviation en procédé METIX-AC-US reste inférieure à celle par METIX-AC, en raison de davantage de Cu en fraction liée à la matière organique et aux sulfures (6±1%) et résiduelle (3±1%). À titre de remarque, les réactifs de lixiviation sont aptes à solubiliser une partie des métaux présents en fraction résiduelle, puisque la masse de Cu, par exemple, en fraction résiduelle est réduite de 75% par METIX-AC en boues A2. Il est également possible qu'une partie de la fraction résiduelle corresponde à une fraction organique non extraite. Le fait que la taille des particules ne varie pas significativement entre METIX-AC-US et METIX-AC en boues B alors que la réduction est significative en boues A2 explique les différences de solubilisation de Cu et Zn. En effet, la réduction est trop faible pour que l'effet cinétique sur Zn (boues A2) ne se manifeste en boues B, ni que la réduction de solubilisation en METIX-AC-US ne se poursuive au-delà de 60 min.

Dans une étude en minerai, la diffusion de pore limite la solubilisation de l'uranium. Les valeurs de vitesses de transfert de masse externe et interne en lixiviation (HNO₃ de 0,57 mol.L⁻¹ à 1,19 mol.L⁻¹) pour de petites particules (230 µm) sont augmentées de 70% et 38% respectivement par l'application des ultrasons (bain, f=20 kHz, P_{USV}=180 W.L⁻¹, V_S=0,2 L) alors que pour des particules plus grosses (420 µm), l'amélioration de ces vitesses est de 63% et 71% respectivement (Avvaru *et al.* 2006). De même, dans une étude en nourriture pour animaux, la taille correspondant à la surface optimale disponible pour le transfert de masse de Cu et Zn est entre 250 et 500 µm (f=20kHz, P_{Ac}=400 W). En dessous de 250 µm, le rendement de solubilisation de ces métaux diminue (Priego-Capote & Luque-de-Castro 2004).

Pour Cu et Zn, l'effet additionnel de la réduction de la taille des particules à 7±1 µm en procédé METIX-AC-US est lié à la fréquence. En effet, la surface d'un solide doit être plusieurs fois plus grande que la taille de la bulle à la résonance pour induire des distorsions pendant l'implosion de la bulle. À 20 kHz, les dommages associés à la formation de micro-

jets ne peuvent avoir lieu en dessous d'une taille de particules de 150 μm . D'ailleurs, la taille de 30 à 50% des particules est inférieure à 150 μm en boues B non traitées, cette proportion est donc presque majoritaire. Cependant, une taille critique moindre, telle 45 μm en particule de minerai CuO, peut être trouvée (Swamy & Narayana 2001b). Dans ces différentes études citées en minerai, la différence avec les boues réside probablement dans une structure plus compacte et rigide en minerai et des différences de spéciation.

En boues A2 et B, les mesures granulométriques et les extractions séquentielles portent à 240 min alors que les rendements de solubilisation sont mesurés à 60 min. Cependant, le rendement de solubilisation de Zn n'est pas significativement différent entre 60 et 240 min et de 20 à 30% plus faible pour Cu en METIX-AC-US à 22 kHz. Le même phénomène supposé à 60 min semble donc expliquer les variations jusqu'à 240 min. En dépit de cette limitation par la diffusion de pore pour Cu, il reste possible d'arrêter le traitement dès 20 min (METIX-AC-US) ou 30 min (METIX-AC) en boues A2: le critère C2 est alors respecté pour Zn. La teneur initiale de Cu est inférieure au critère C2, en boues A2 mais non en boues B, ce qui justifie davantage l'intérêt du procédé. En boues B, un temps de traitement de 20 min est nécessaire pour METIX-AC pour Cu. La teneur n'est pas significativement inférieure au critère C2 pour METIX-AC-US pour Cu et supérieure pour Zn, même à 200 min. En boues A2 et B, le coût de consommation électrique occasionné par le procédé METIX-AC-US n'est pas justifié par l'économie de temps de 10 min en boues A2. Sur la base seulement de l'objectif de décontamination métallique, le procédé METIX-AC est préférable au procédé METIX-AC-US. De plus, dans ces conditions de traitement ($t_{\text{US}} = 20$ min (A2), 60 min (B)), le coût du procédé METIX-AC-US en boues B ($201 \pm 74 \text{ \$.t}^{-1} \text{ bs}$) est similaire à celui en boues A2 ($168 \pm 1 \text{ \$.t}^{-1} \text{ bs}$) (Équation II-9, Tableau IV-6, Annexe 0 : Tableau 0-20 et Tableau 0-21). La réduction du temps de sonification en boues A2 permet donc de compenser le fait que la teneur en matière sèche soit environ 6 fois plus élevée en boues A2, à puissance électrique nominale et volumes identiques. En effet, le coût de la consommation électrique en sonification seule est alors environ 5 fois plus élevé en boues A2 (60 min) (Tableau IV-8).

IV.2.4 Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence en boues B

En boues B, la teneur en Cu et Zn est élevée de 1,7 fois par rapport aux boues A2 et la teneur en matière sèche de 2,1% est environ 6 fois de plus qu'en boues A2. La solubilisation de Cu et Zn en procédés METIX-AC et METIX-AC-US (1^{er} et 2nd répliques) en fonction du temps de traitement est représentée aux Figure IV-5, Figure IV-10 à 22 kHz et Figure IV-6, Figure IV-11 à 504 kHz.

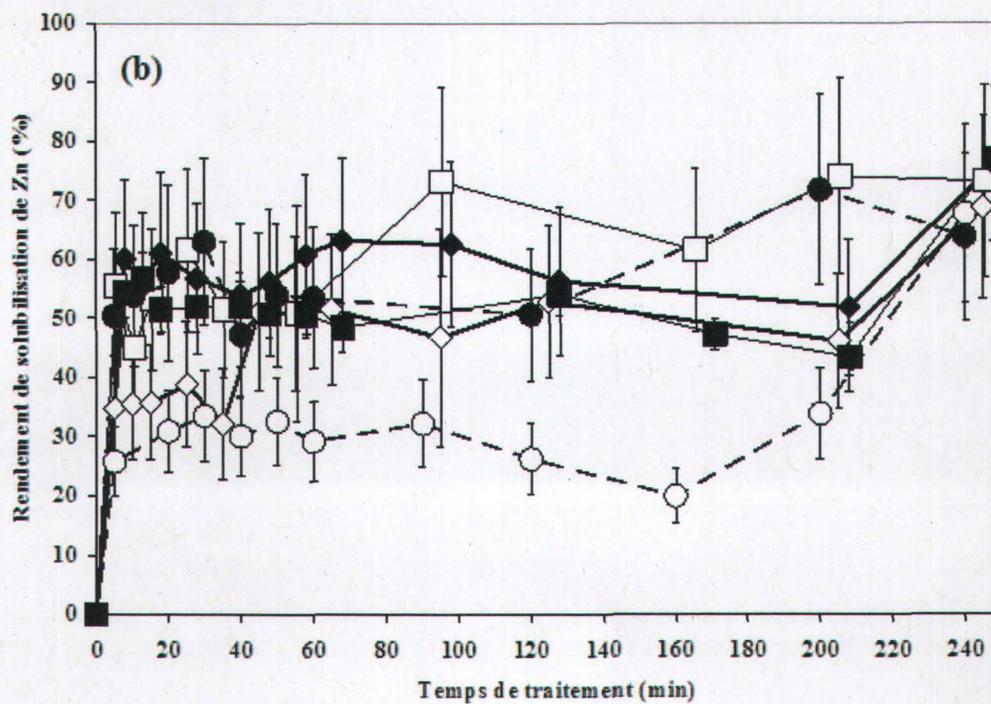
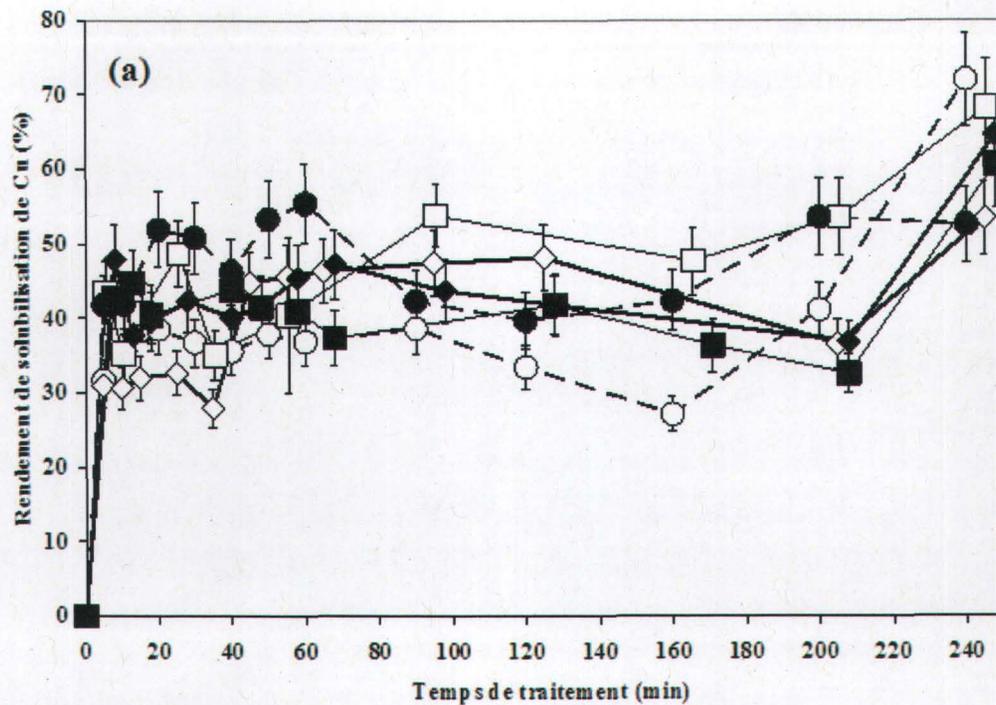


Figure IV-5 Évolution du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) en procédés METIX-AC-1 (○) et 2 (●), METIX-AC-US-1, $E_S = 193 \pm 52 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (□), $E_S = 4277 \pm 1150 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◇), METIX-AC-US-2, $E_S = 189 \pm 30 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (■), $E_S = 4636 \pm 1247 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◆) à 504 kHz - barres d'erreur: variabilité analytique

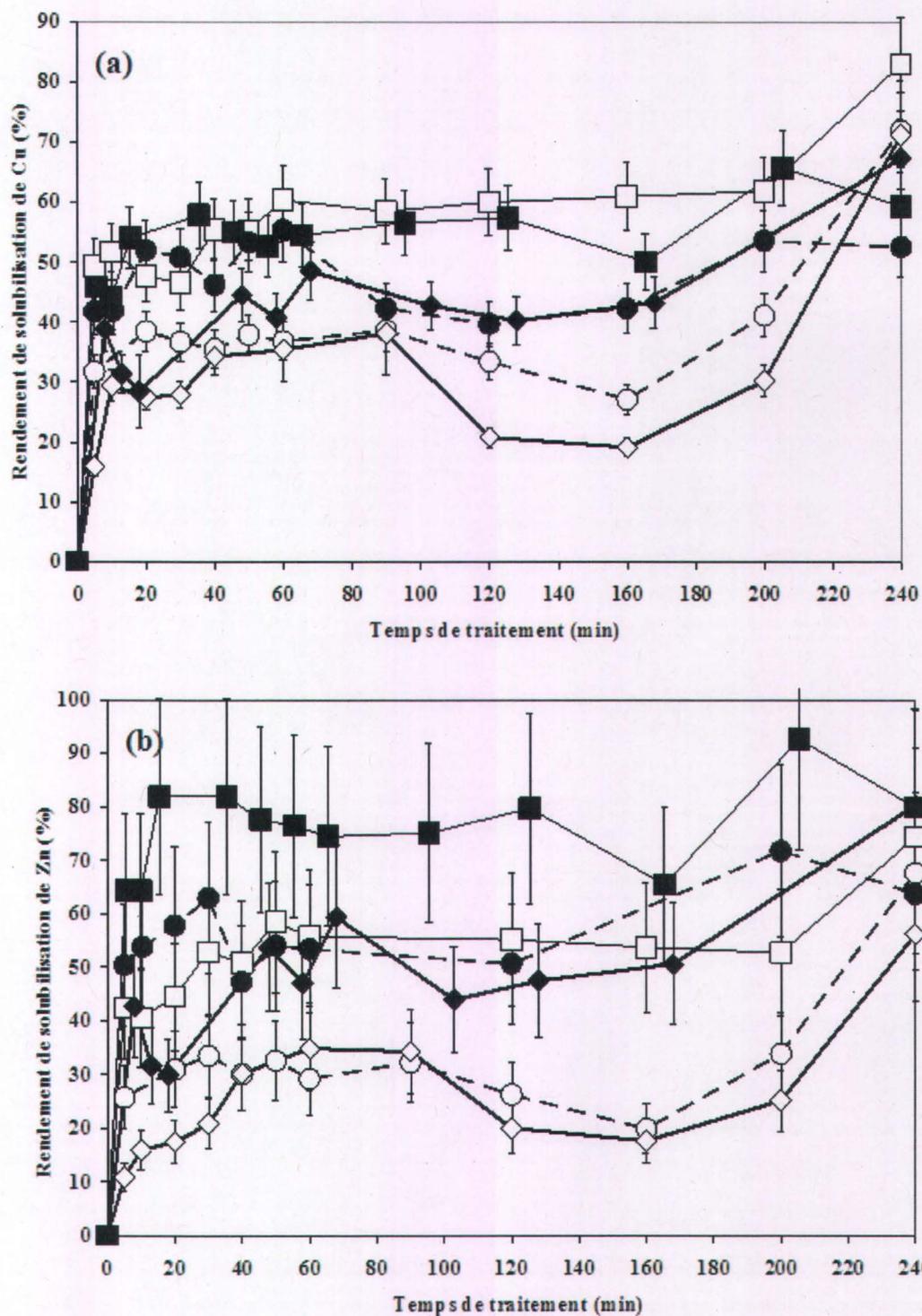


Figure IV-6 Évolution du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) en procédés METIX-AC-1 (○) et 2 (●), METIX-AC-US-1, $E_S = 181 \pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (□), $E_S = 3288 \pm 511 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◇), METIX-AC-US-2, $E_S = 182 \pm 76 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (■), $E_S = 5576 \pm 2321 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◆) à 22 kHz - barres d'erreur: variabilité analytique

IV.2.4.1 Effet du temps de traitement

La discussion de différences significatives porte dans un premier temps sur les incertitudes analytiques. Concernant l'évolution générale pour la majorité des procédés (Figure IV-5, Figure IV-6, Figure IV-10, Figure IV-11), le rendement augmente initialement jusqu'à 60-90 voire 120 min et n'est pas significativement différent de la valeur mesurée à 200 min. Une élévation significative au vu des incertitudes analytiques du rendement de solubilisation est observée entre 200 et 240 min. Ces évolutions relatives entre 200 et 240 min sont indépendantes de l'énergie spécifique, de la fréquence et du métal et de l'étape de filtration. Pour la comparabilité des essais, le rendement final est donc pris à 200 min et est alors obtenu systématiquement par filtration de 1,5 μm seul ou issu de 20-25 μm .

IV.2.4.2 Effet des ultrasons

La variation du rendement de solubilisation par le procédé US pour Cu et Zn à 22 et 504 kHz est représentée à la Figure IV-7 et Figure IV-8 (porosité de filtration de 0,7 μm).

Le rendement de solubilisation par agitation mécanique seule pour Cu et Zn est inférieur à 2% en boues B (Figure IV-7).

L'effet de la réduction de la porosité de filtration sur la quantification de la solubilisation de Cu et Zn par procédé US est étudié (Figure IV-9). Cette étude porte à 240 min alors que le traitement est étudié sur 200min, les variations relatives entre procédés sont considérées.

Les rendements de solubilisation de Cu et Zn par US seul à 22 et 504 kHz suivent des tendances similaires et ne sont pas significativement différents selon que la porosité est 1,5, 0,7 ou 0,45 μm . Certains rendements sont non significativement négatifs en raison des incertitudes de filtration (Figure IV-9). L'hypothèse d'une solubilisation de Cu et Zn due à l'acidification des échantillons pour leur conservation (IV.2.3.1.2) ne semble pas confirmée. La filtration à 0,7 μm semble donc représentative de la fraction soluble déterminée à 0,45 μm , ce qui est une tendance cohérente avec une taille moyenne de particules qui ne varie pas avec l'énergie spécifique acoustique (IV.2.4.5).

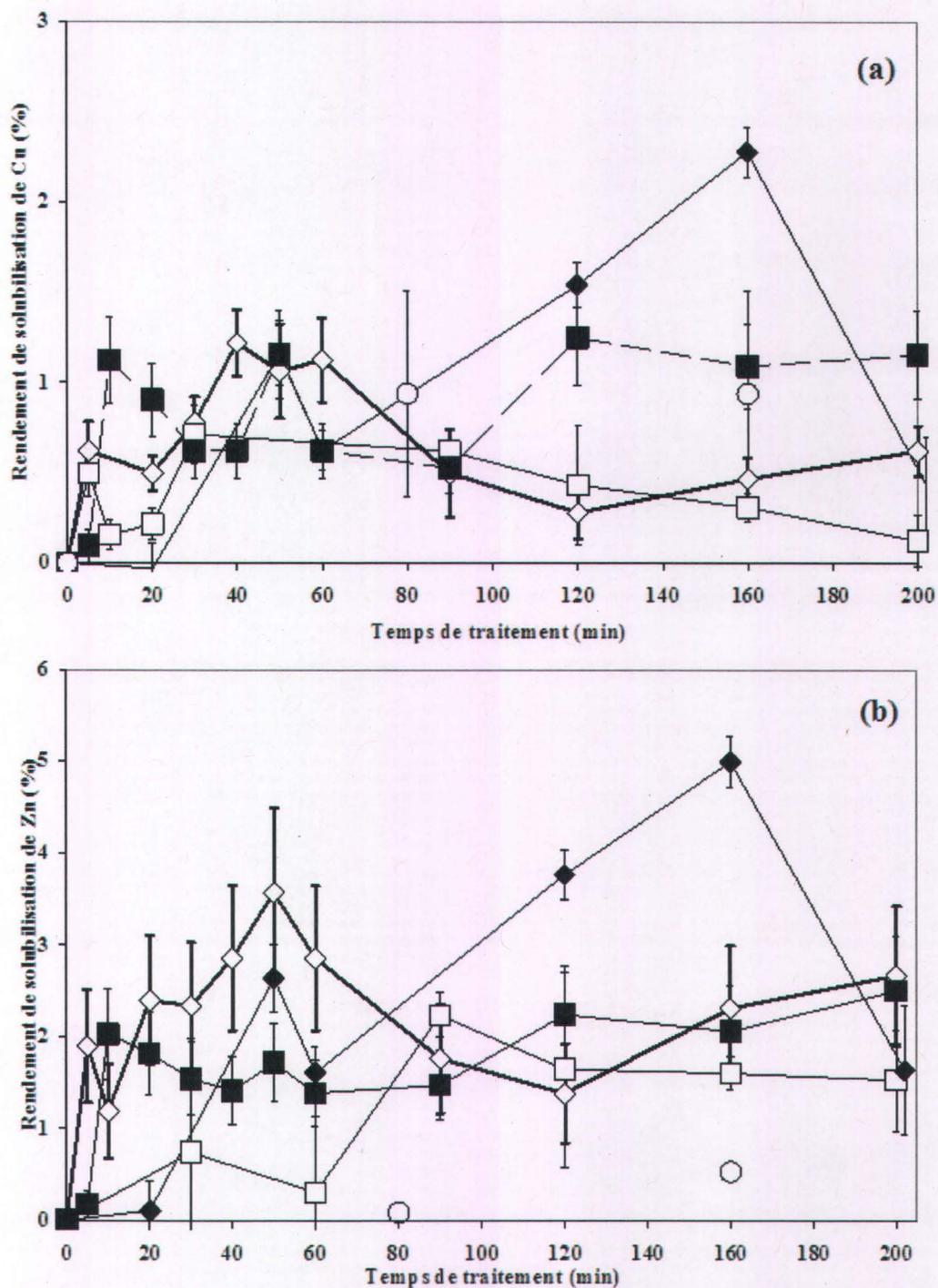


Figure IV-7 Variation du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) par le procédé US - $E_S=172\pm 11 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (■), $E_S=656\pm 42 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (□), $E_S=990\pm 64 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◆), $E_S=4062\pm 263 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◇) à 22 kHz et AG (○) - barres d'erreur: variabilité analytique

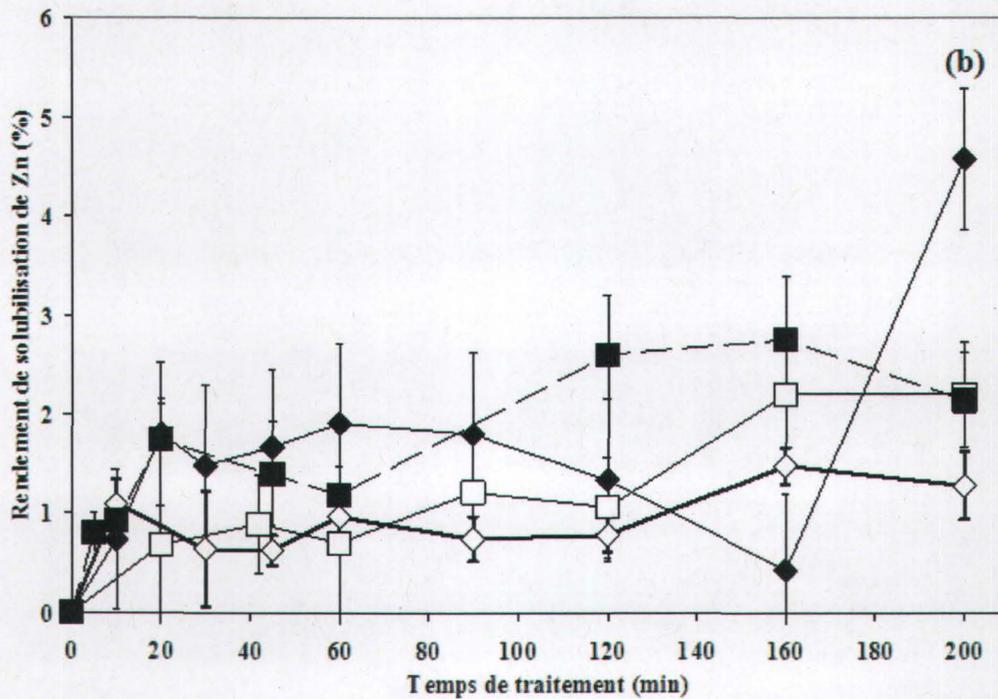
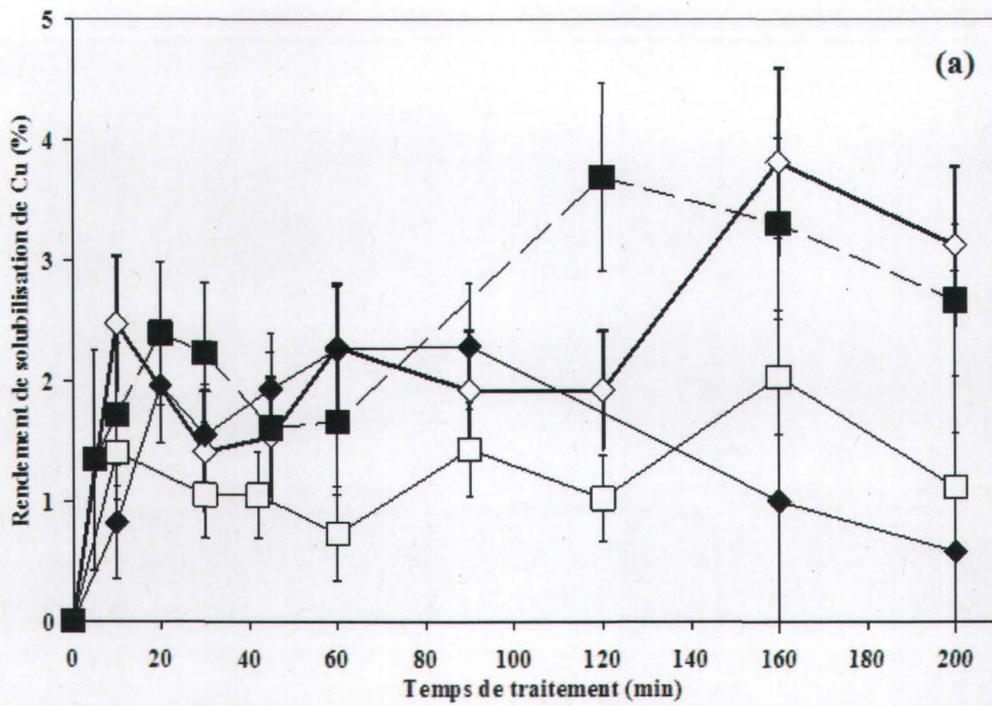


Figure IV-8 Variation du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) par le procédé US - $E_S=196\pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (■), $E_S=622\pm 92 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (□), $E_S=1163\pm 85 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◆), $E_S=3797\pm 579 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◇) à 504 kHz

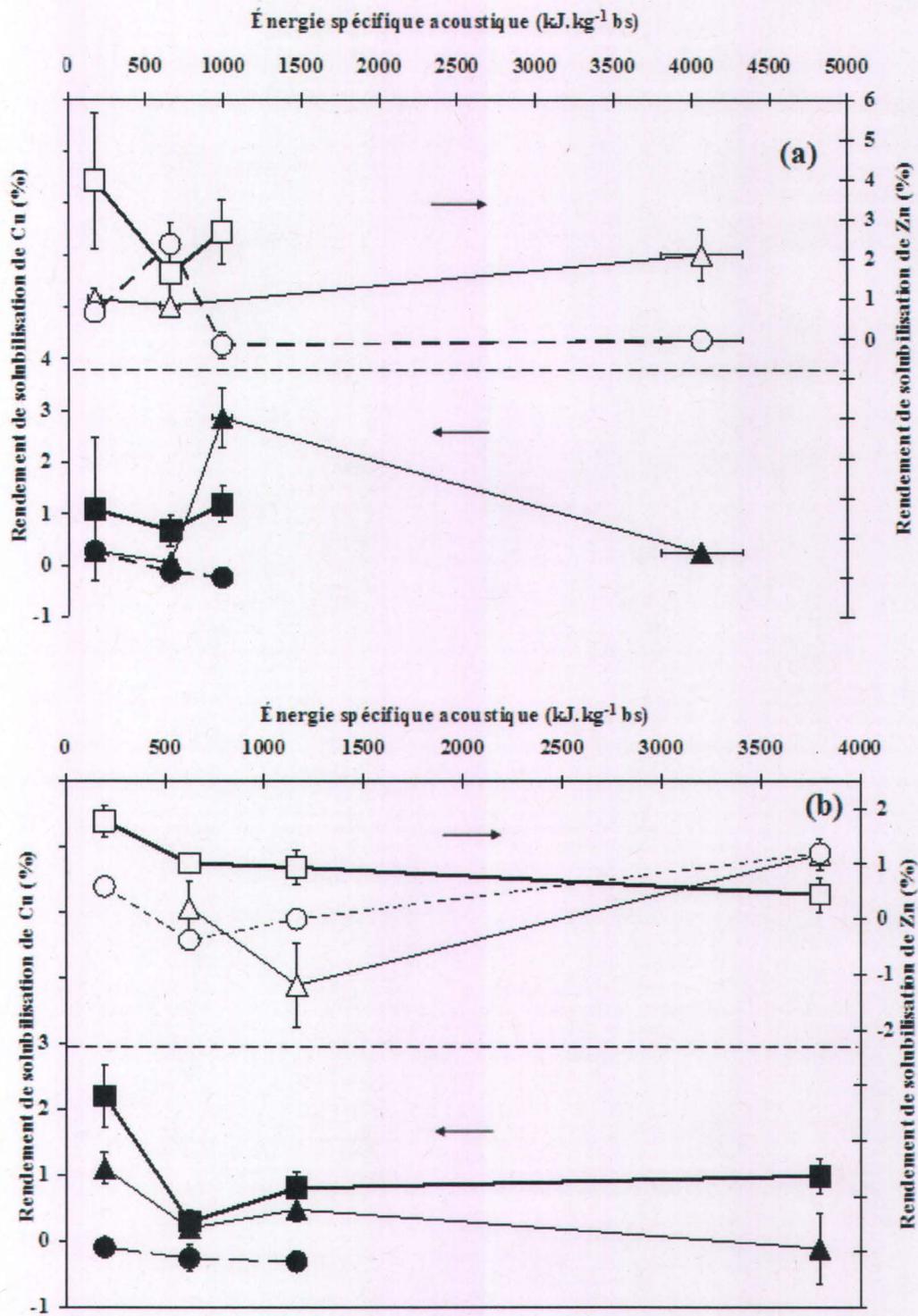


Figure IV-9 Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédé US à 22 kHz (a) et 504 kHz (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique selon la porosité de filtration - (Cu, Zn): 1,5 μm (■, □); 0,7 μm (▲, △); 0,45 μm (●, ○)

Les rendements de solubilisation de Cu et Zn sont respectivement inférieurs à 4 et 6% à 22 kHz, et 3 et 2% à 504 kHz par procédé US. Les effets de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence, dont les effets chimiques (III.3.1), ne semblent pas significatifs sur la cinétique initiale et l'évolution de la solubilisation au cours du temps, en tenant compte des variations dues à la filtration (Figure IV-7, Figure IV-8, Figure IV-9). De même, l'effet de la puissance acoustique volumique ou du temps de sonification (Tableau IV-2, Tableau IV-4, Équation I-46 (I.3.8.2)) ne sont pas significatifs. Dans une première étape, les métaux sont majoritairement désorbés (Commenges-Bernole & Marguerie 2009), entre 0 et 20 min dans notre étude. Puis la fraction des métaux solubles reste stable au cours du temps, dans notre étude alors qu'une réduction de la fraction soluble de cations d'alcalino-terreux tels Ca^{2+} , Mg^{2+} et de métaux tels que Cu^{2+} est observée dans une autre étude à 20 kHz en boues activées (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). Dans cette étude, un phénomène de refloculation (I.3.8.1), ainsi que la réduction de la taille moyenne des particules de 45 μm à $t_{\text{US}}=0\text{min}$ à 27 μm à $t_{\text{US}}=30\text{min}$ ($E_S=180000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) et le transfert en phase solide de protéines et DCO préalablement solubilisés par ultrasons sont à l'origine de l'amélioration de l'adsorption des ions Cu^{2+} à la boue (sonde, 20 kHz, $V_S=0,4\text{L}$, $P_{\text{USV}}=400 \text{ W.L}^{-1}$, $ST=0,4\%$) (Commenges-Bernole & Marguerie 2009). La variation de la taille des particules en sonification seule à 22 et 504 kHz à $E_S=184\pm 12$ à $3797\pm 559 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ ne semble pas avoir d'effet significatif sur la solubilisation de Cu et Zn. De plus, la variation de la taille des particules à 22 kHz ne présente pas de minimum. Il est possible que le phénomène de refloculation ne soit pas observé et que les métaux désorbés sous l'effet des ultrasons soient réadsorbés avant la filtration. En effet, sous l'effet des ultrasons, l'accessibilité des ions métalliques Cu^{2+} (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) et Cd^{2+} aux sites de liaison est améliorée sous l'effet de changements structurels des floccs, d'une élévation de leur surface spécifique (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) et du nombre de sites de liaisons (Laurent *et al.* 2009b). De plus, cette hypothèse est également cohérente avec la spéciation des métaux. En effet le cuivre est majoritairement lié à la matière organique et aux sulfures dans notre étude (IV.2.2.2). La fraction de zinc est minoritaire dans cette fraction, avec un pourcentage de 10%, mais il n'est pas observé de différence significative entre les métaux à énergie spécifique acoustique et fréquence données (Figure IV-7, Figure IV-8).

IV.2.4.3 Effet des procédés METIX-AC et METIX-AC-US

L'effet de l'énergie spécifique acoustique sur la solubilisation de Cu et Zn à 22 et 504 kHz est représenté aux Figure IV-10 et Figure IV-11.

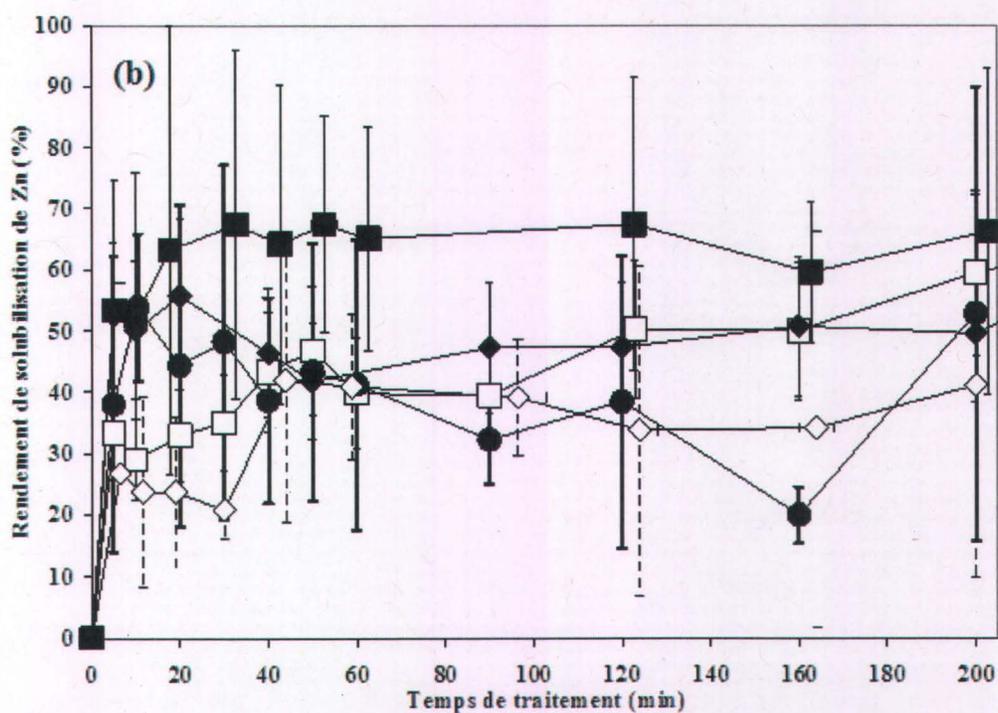
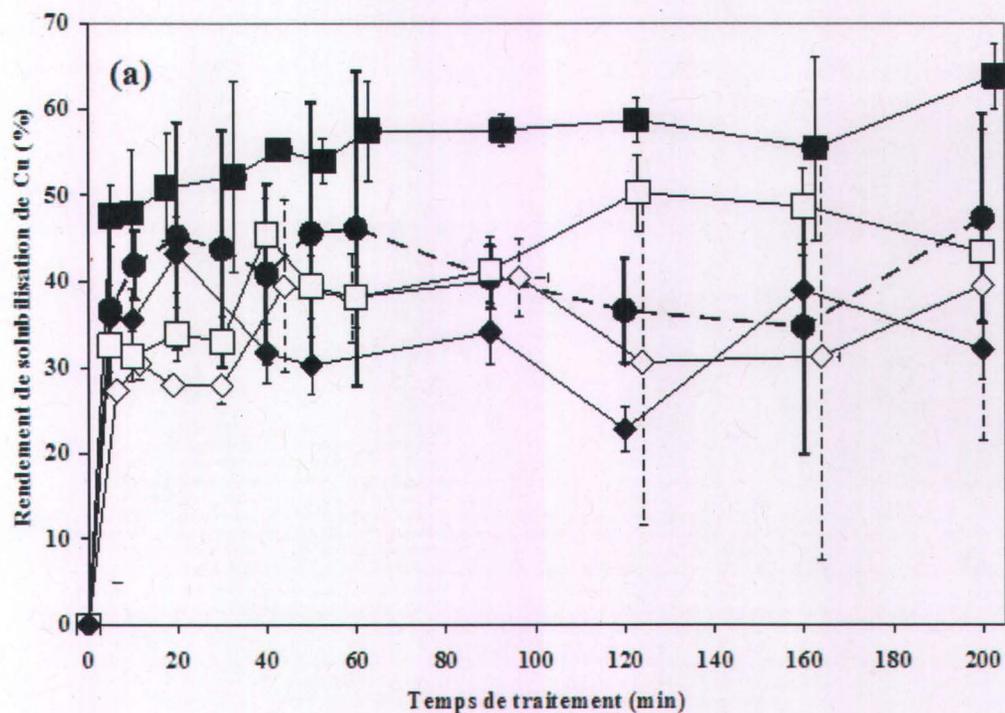


Figure IV-10 Évolution du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) en moyenne des procédés METIX-AC (●), METIX-AC-US, $E_S = 182 \pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (■), METIX-AC-US, $E_S = 599 \pm 93 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (□), METIX-AC-US, $E_S = 1112 \pm 84 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◆), METIX-AC-US, $E_S = 4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (◇) à 22 kHz - barres d'erreur: variabilité de procédé; variabilité analytique

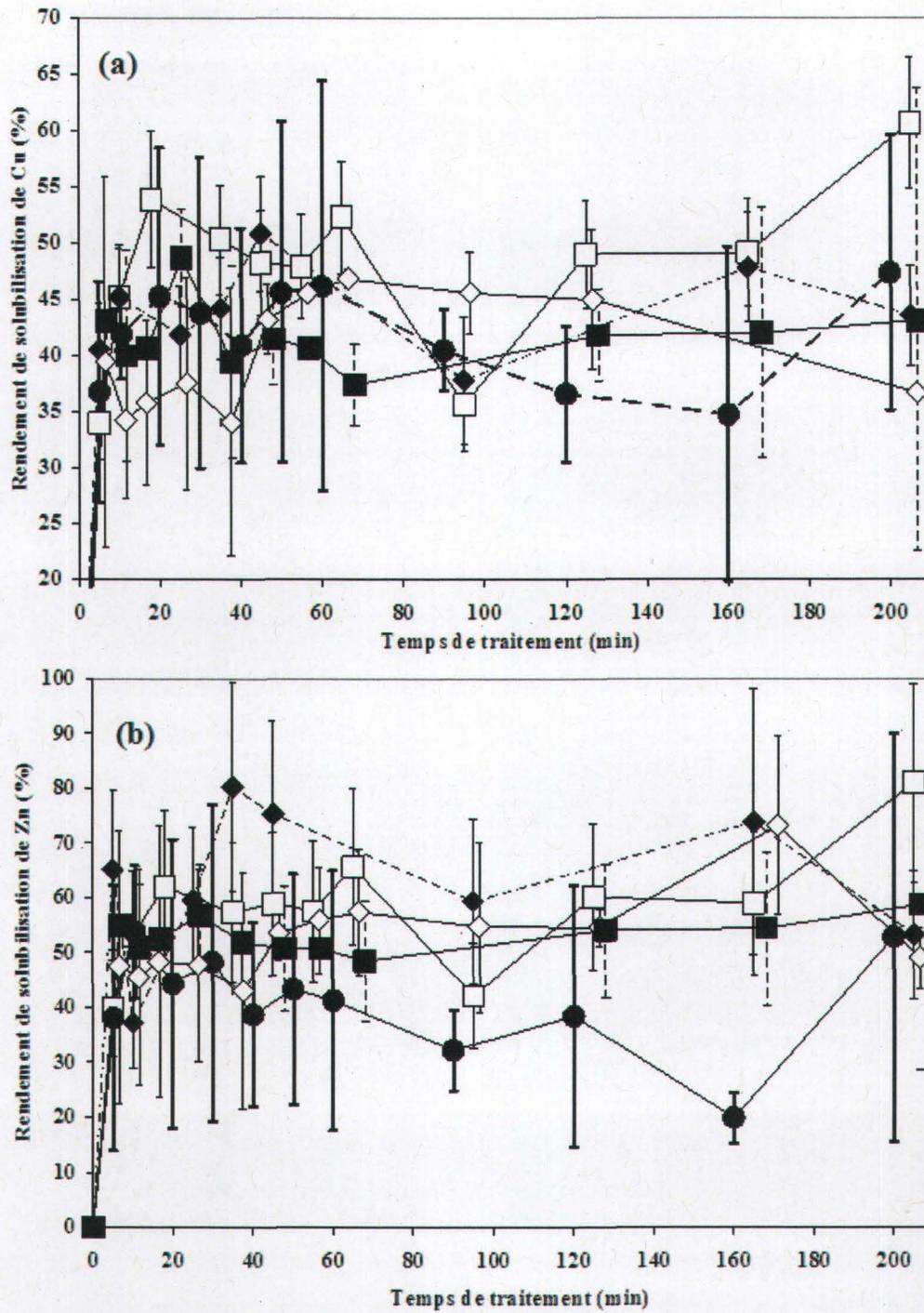


Figure IV-11 Évolution du rendement de solubilisation de Cu (a) et Zn (b) en moyenne de procédés METIX-AC (●), METIX-AC-US, $E_S=191 \pm 51$ kJ.kg⁻¹ bs (■), METIX-AC-US, $E_S=760 \pm 204$ kJ.kg⁻¹ bs (□), METIX-AC-US, $E_S=1126 \pm 303$ kJ.kg⁻¹ bs (◆), METIX-AC-US, $E_S=4457 \pm 1198$ kJ.kg⁻¹ bs (◇) à 504 kHz – barres d’erreur: variabilité de procédé; variabilité analytique

Après avoir étudié l'effet de l'énergie spécifique acoustique entre les valeurs minimales et maximales, l'étude aux énergies spécifiques acoustiques intermédiaires peut être réalisée.

IV.2.4.3.1 Cinétiques de solubilisation

La cinétique est étudiée sur la base des rendements de solubilisation à 5, 10, 20 min (cinétique initiale) et 40, 60 et 200 min (cinétique finale). Les vitesses, exprimées en% de solubilisation rapporté au temps étudié, sont calculées pour prendre en compte les légères différences dans les temps de prélèvement. La valeur médiane sur différents temps est exprimée, pour prendre en compte la variabilité liée à chaque temps. La variation de la vitesse initiale de solubilisation et du rendement de solubilisation à différents temps de traitement est respectivement représentée à la Figure IV-12 et Figure IV-13 à 22 kHz et à la Figure IV-14 et Figure IV-15 à 504 kHz pour Cu et Zn.

Les vitesses initiales de solubilisation sont dans la plupart des cas significativement différentes par énergie spécifique acoustique, à fréquence et métal donnés (Figure IV-12, Figure IV-14).

Le rendement de solubilisation de Cu (Figure IV-13a, Figure IV-15a) et Zn (Figure IV-13b, Figure IV-15b) n'est par procédé pas significativement différent entre 40 et 60 min et entre 60 et 200 min, en procédés METIX-AC-US à 22 kHz, 504 kHz ou en METIX-AC (-1 et -2). Il semble donc possible de réduire le temps de traitement à 60 min en METIX-AC-US et en METIX-AC.

En procédés METIX-AC-US à 22 kHz, la vitesse initiale moyenne de solubilisation de Cu (Figure IV-12a) diminue significativement de $2,1 \pm 0,9$ fois sur les mesures à 7 ± 2 min, 12 ± 2 min, 18 ± 2 min lorsque l'énergie spécifique augmente de 24 ± 10 fois de 182 ± 45 à 4432 ± 1416 kJ.kg⁻¹ bs. La différence de vitesse n'est pas significative entre les énergies spécifiques acoustiques intermédiaires, soit $E_s = 599 \pm 93$ et 1112 ± 84 kJ.kg⁻¹ bs, à 22 kHz pour Cu (Figure IV-12a). De même, la vitesse initiale moyenne de solubilisation de Zn (Figure IV-12b) ne semble pas varier significativement en fonction de l'énergie spécifique acoustique. En revanche, la vitesse initiale de solubilisation de Zn diminue respectivement de $3,0 \pm 0,7$ et $2,2 \pm 0,5$ à 5, 10 et 20 min lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente respectivement de 18 ± 3 en METIX-AC-US-1 à $E_s = 181 \pm 14 - 3288 \pm 511$ kJ.kg⁻¹ bs et de 31 ± 18 en METIX-AC-US-2 à $E_s = 182 \pm 76 - 5576 \pm 2321$ kJ.kg⁻¹ bs.

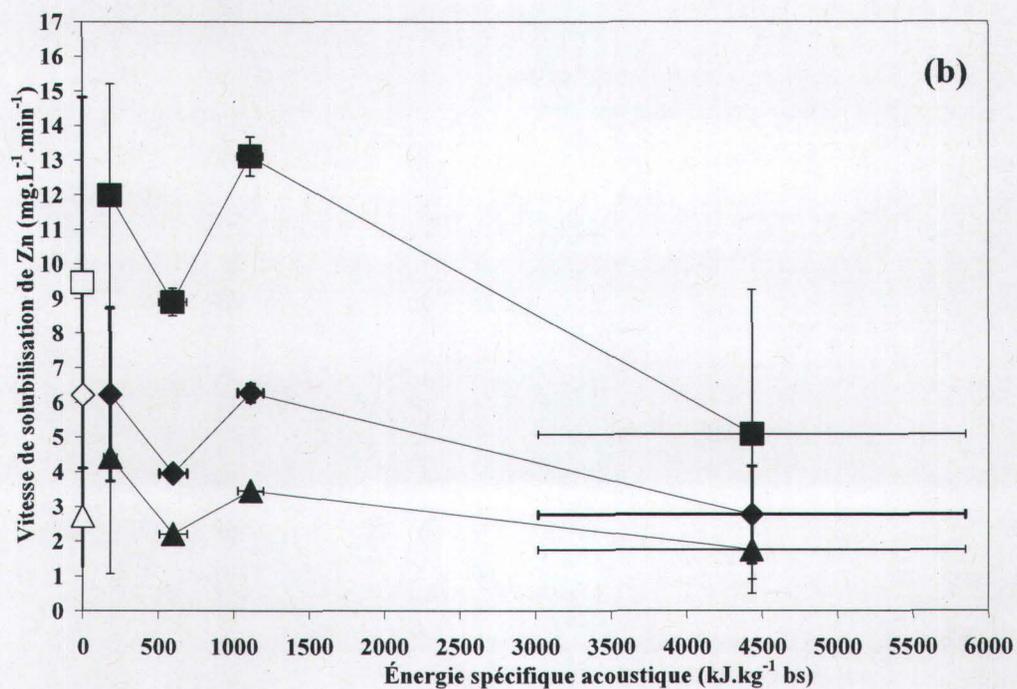
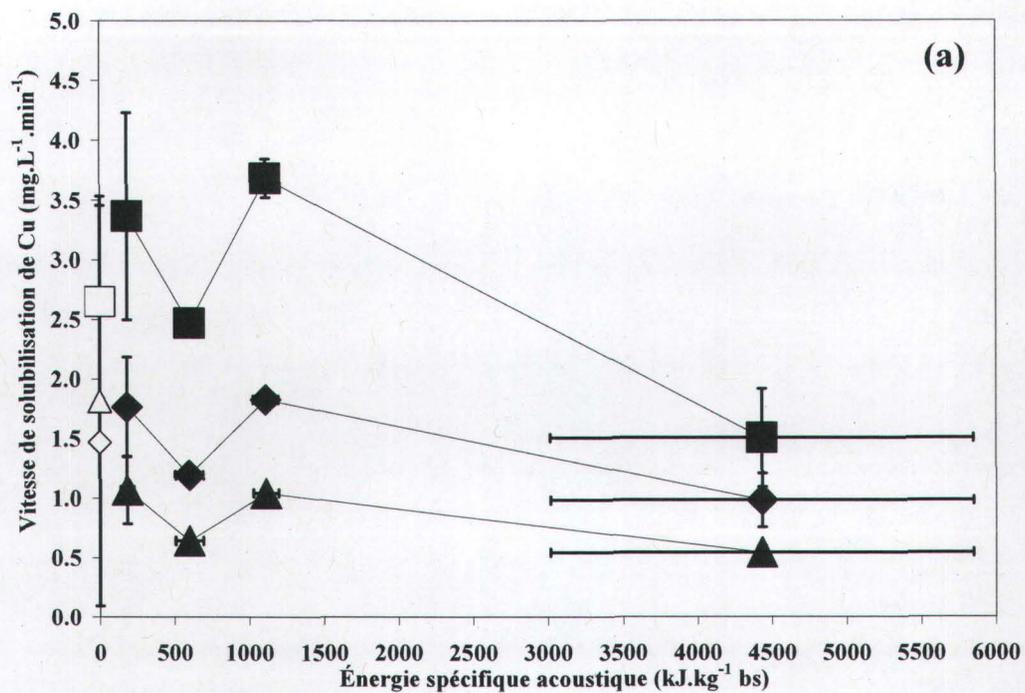


Figure IV-12 Variation de la vitesse de solubilisation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de Cu (a) et Zn (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique, sur la base de rendements de solubilisation mesurés à $7\pm 2\text{min}$, $12\pm 2\text{min}$, $18\pm 2\text{min}$ en procédés METIX-AC-US à 22 kHz (■, ◆, ▲) et METIX-AC (□, ◇, △)

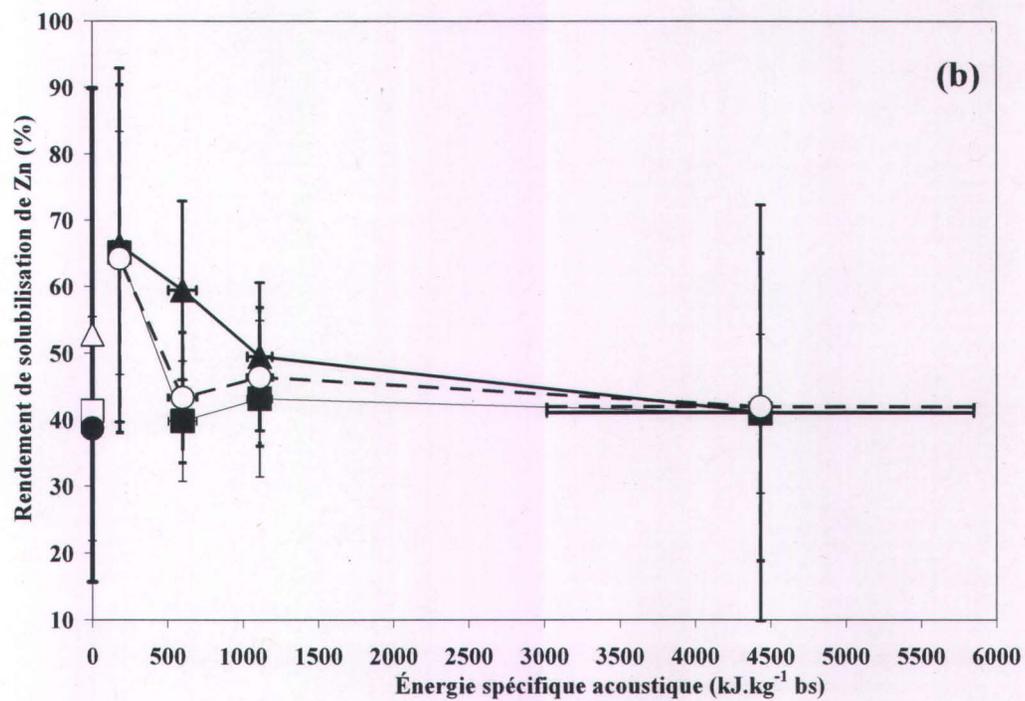
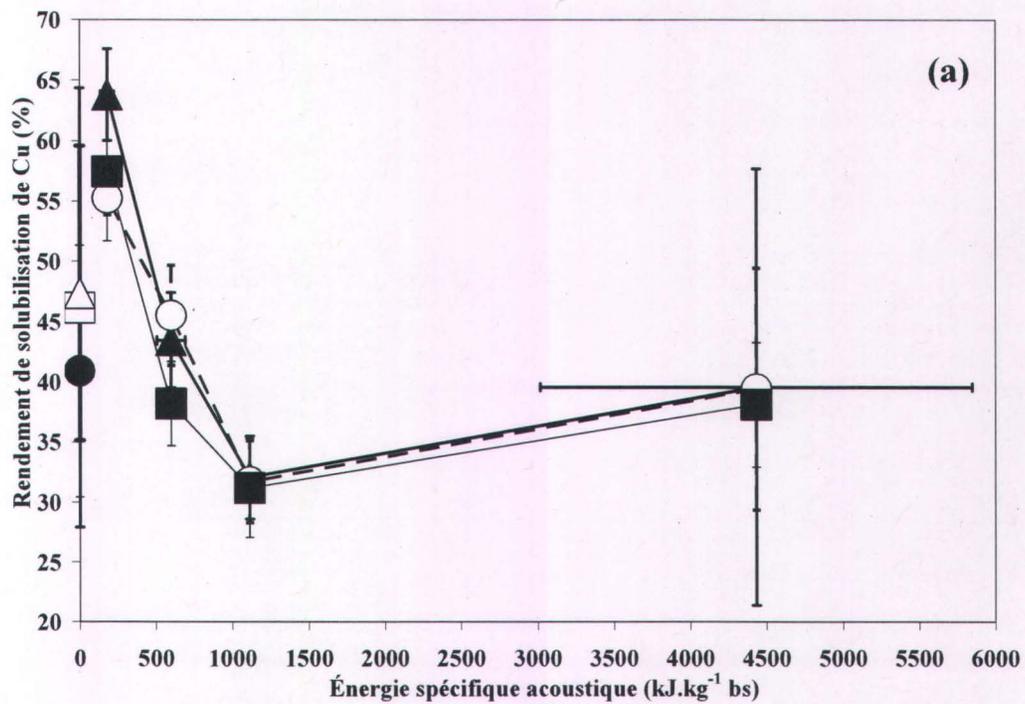


Figure IV-13 Variation du rendement de solubilisation (%) de Cu (a) et Zn (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique à 44±4min, 62±6min, 200±0 min en procédés METIX-AC-US à 22 kHz (○, ■, ▲) et METIX-AC (◆, □, △)

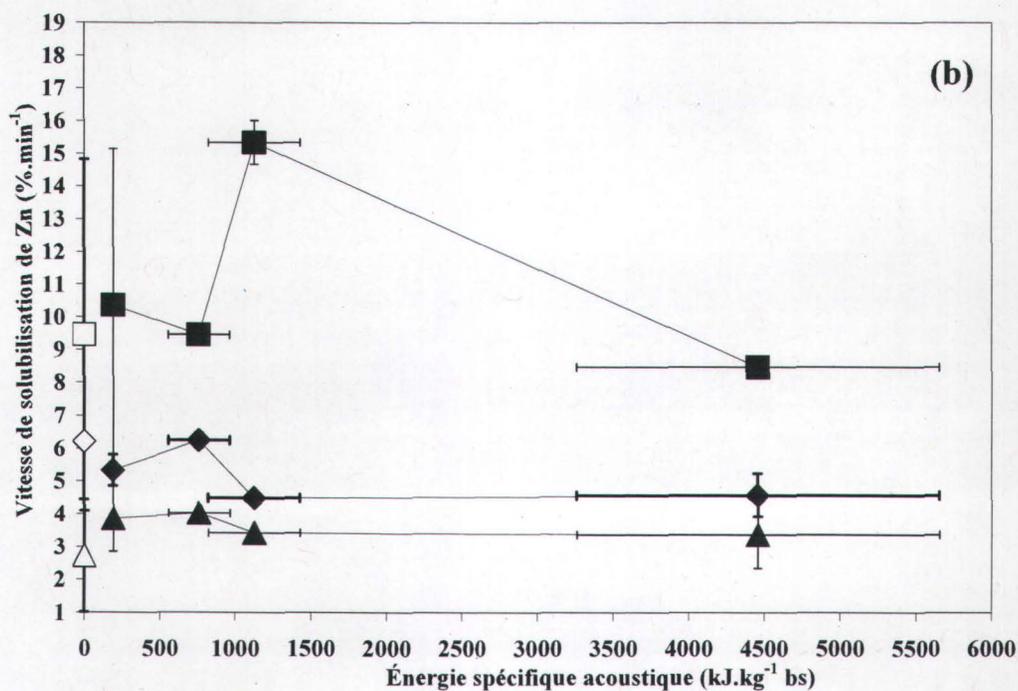
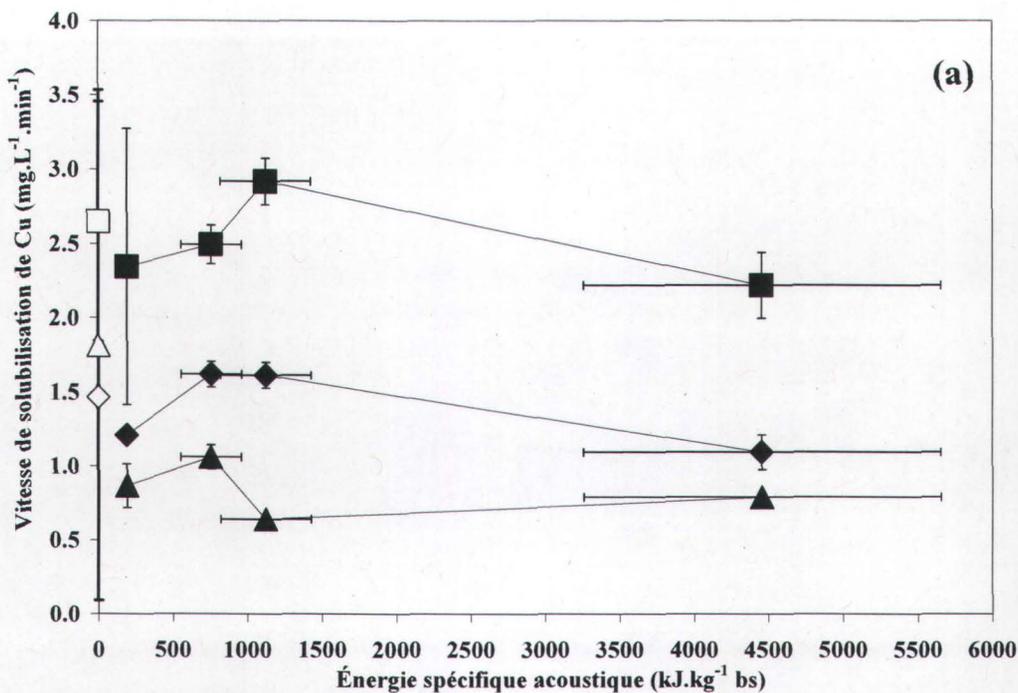


Figure IV-14 Variation de la vitesse de solubilisation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) de Cu (a) et Zn (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique, sur la base de rendements de solubilisation mesurés à $7\pm 2\text{min}$, $12\pm 2\text{min}$, $18\pm 3\text{min}$ en procédés METIX-AC-US à 504 kHz (■, ◆, ▲) et METIX-AC (□, ◇, △)

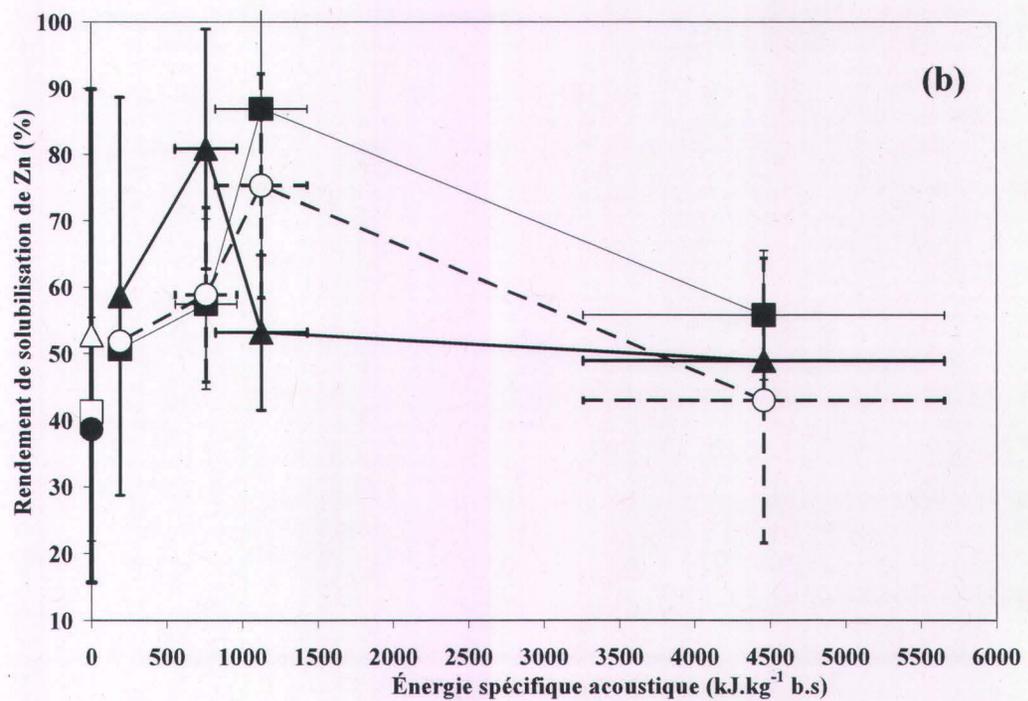
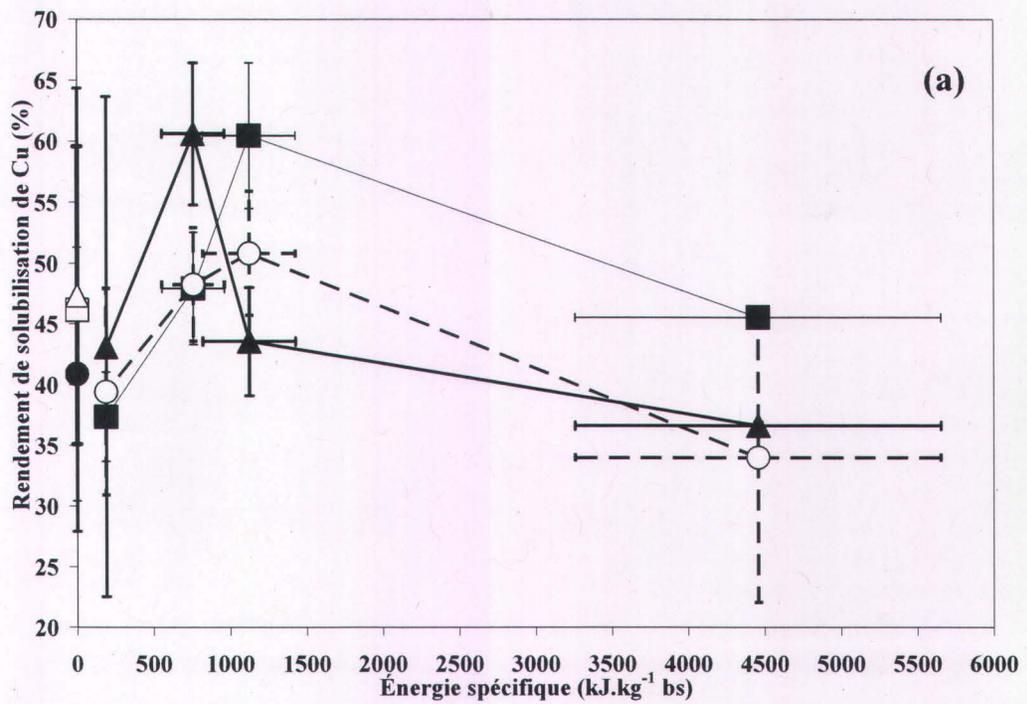


Figure IV-15 Variation du rendement de solubilisation (%) de Cu (a) et Zn (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique à 40±5min, 62±7min, 204±4 min en procédés METIX-AC-US à 504 kHz (○, ■, ▲) et METIX-AC (●, □, △)

Le rendement de solubilisation moyen de Cu diminue significativement de $1,6\pm 0,7$ fois en moyenne sur les mesures à 44 ± 4 min, 62 ± 6 min, 200 ± 0 min lorsque l'énergie spécifique augmente de 24 ± 10 fois de 182 ± 45 à 4432 ± 1416 kJ.kg⁻¹ bs à 22 kHz. Sur la même gamme d'énergie spécifique acoustique, le rendement de solubilisation moyen de Zn ne varie pas significativement et il en est de même aux énergies spécifiques intermédiaires. La variation n'est pas significative pour Cu entre le rendement de solubilisation moyen à 4432 ± 1416 kJ.kg⁻¹ bs et les rendements de solubilisation à 599 ± 93 et 1112 ± 84 kJ.kg⁻¹ bs. En revanche, en moyenne entre 44 ± 4 min, 62 ± 6 min et 200 ± 0 min, le rendement de solubilisation de Cu et Zn diminuent respectivement de $1,8\pm 0,3$ à $1,2\pm 0,1$ et de $1,8\pm 0,3$ à $1,4\pm 0,2$ lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente respectivement de 18 ± 3 en METIX-AC-US-1 à $E_s=181\pm 14 - 3288\pm 511$ kJ.kg⁻¹ bs et de 31 ± 18 en METIX-AC-US-2 à $E_s=182\pm 76 - 5576\pm 2321$ kJ.kg⁻¹ bs.

À 22 kHz, l'effet de l'énergie spécifique sur la réduction de la cinétique initiale et finale de solubilisation de Cu est significatif. Pour Zn, il est observé en différenciant les premiers des seconds réplicas, peut-être sous l'effet du temps de conservation, et n'est pas observé en moyenne. La moyenne est prise en compte pour la suite.

À énergie spécifique minimale de 182 ± 45 kJ.kg⁻¹ bs, la vitesse initiale moyenne de solubilisation mesurée à 7 ± 2 min est maximale pour Cu avec $3,4\pm 0,9$ mg.L⁻¹.min⁻¹ et Zn avec $12,0\pm 43,2$ mg.L⁻¹.min⁻¹ à 22 kHz. Cette vitesse n'est pas significativement différente de celle de METIX-AC avec des valeurs respectives de $2,6\pm 0,8$ mg.L⁻¹.min⁻¹ pour Cu et $9,5\pm 5,4$ mg.L⁻¹.min⁻¹ pour Zn. Il en est de même pour les mesures à 12 ± 2 min et 18 ± 2 min, de même que pour les vitesses initiales des procédés METIX-AC-US-1 et 2 par rapport aux procédés METIX-AC-1 et 2, respectivement (Figure IV-12).

À énergie spécifique minimale de 182 ± 45 kJ.kg⁻¹ bs, le rendement de solubilisation moyen en procédés METIX-AC-US à 22 kHz n'est pas significativement différent de celui de METIX-AC avec des valeurs respectives pour Cu et Zn de $41\pm 10\%$ et $39\pm 17\%$ à 44 ± 4 min, de $46\pm 18\%$ et $41\pm 24\%$ à 62 ± 6 min et $47\pm 12\%$ et $53\pm 37\%$ à 200 ± 0 min. Sur la base des mêmes mesures, le rendement de solubilisation du procédé METIX-AC-US-1 est significativement plus élevé de $1,6\pm 0,3$ fois pour Cu et $1,8\pm 0,7$ fois Zn que celui du procédé METIX-AC-1, mais non significativement différent entre les procédés METIX-AC-US-2 et METIX-AC-2 (Figure IV-13).

En procédés METIX-AC-US à 504 kHz, la vitesse initiale moyenne (7 ± 2 min, 12 ± 2 min et 18 ± 3 min) et le rendement moyen (40 ± 5 min, 62 ± 7 min, 204 ± 4 min) de solubilisation de Cu (Figure IV-14a, Figure IV-15a) et Zn (Figure IV-14b, Figure IV-15b) ne varient pas

significativement lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente de 23 ± 9 fois, de 191 ± 51 à $4457 \pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. La vitesse initiale moyenne et le rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédés METIX-AC-US ne sont pas non plus significativement différents de celle de METIX-AC, quelle que soit l'énergie spécifique étudiée à 504 kHz.

L'effet de la fréquence peut être comparé à gammes d'énergies spécifiques similaires à 22 kHz avec $E_s = 182 \pm 45 - 4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ et 504 kHz avec $E_s = 191 \pm 51 - 4457 \pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ et à énergies spécifiques non significativement différentes. À énergies spécifiques acoustiques minimales à 22 et 504 kHz, la vitesse initiale moyenne de solubilisation de Cu (Figure IV-12a, Figure IV-14a) et Zn (Figure IV-12b, Figure IV-14b) est respectivement de $1,4 \pm 0,5$ et $1,2 \pm 0,7$ fois plus élevée à 22 qu'à 504 kHz sur les mesures à $7 \pm 2 \text{ min}$, $12 \pm 2 \text{ min}$, $18 \pm 3 \text{ min}$. Le rendement de solubilisation de Cu (Figure IV-13a, Figure IV-15a) et Zn (Figure IV-13b, Figure IV-15b) est alors respectivement de $1,5 \pm 0,7$ et $1,1 \pm 0,7$ fois plus élevé à 22 qu'à 504 kHz en moyenne sur les mesures à $42 \pm 6 \text{ min}$, $62 \pm 7 \text{ min}$ et $204 \pm 4 \text{ min}$.

De même, à énergies spécifiques acoustiques maximales à 22 et 504 kHz, la vitesse initiale moyenne de solubilisation de Cu (Figure IV-12a, Figure IV-14a) et Zn (Figure IV-12b, Figure IV-14b) est respectivement en moyenne de $1,5 \pm 0,6$ et $2,1 \pm 1,8$ fois plus élevée à 504 qu'à 22 kHz. Le rendement de solubilisation moyen de Cu (Figure IV-13a, Figure IV-15a) et Zn (Figure IV-13b, Figure IV-15b) est respectivement en moyenne de $0,9 \pm 0,4$ et $1,2 \pm 0,4$ fois plus élevé à 504 qu'à 22 kHz.

Il semble donc que la cinétique de solubilisation initiale suivie à 5, 10 et 20 min et l'évolution du rendement au cours du temps suivi à 40, 60 et 200 min de Cu et Zn ne soient pas significativement différentes entre les deux fréquences.

Il semble donc que la vitesse de solubilisation initiale et le rendement de solubilisation maximaux de Cu et Zn soient obtenus à énergie spécifique acoustique minimale à 22 kHz de $182 \pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ et 504 kHz de $191 \pm 4 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Ces résultats cinétiques ne sont pas significativement différents de ceux obtenus en METIX-AC. La contribution des ultrasons à la solubilisation des métaux en présence des réactifs de lixiviation n'est pas significative voire réduit les vitesses et rendements de solubilisation par rapport à METIX-AC seul.

Ces conclusions laissent supposer que l'énergie spécifique acoustique maximale choisie dans cette étude n'est pas trop faible pour observer les effets des procédés METIX-AC et METIX-AC-US.

IV.2.4.3.2 Effet de la porosité de filtration

L'effet de la porosité de filtration sur le rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédés METIX-AC et METIX-AC-US est présenté à la Figure IV-16. Cette comparaison est réalisée à 240 min, alors que le temps retenu est 200 min; une comparaison relative entre les deux porosités est possible sans étudier l'effet de l'énergie spécifique acoustique. En procédé METIX-AC, le rendement de solubilisation de Cu de $62\pm 19\%$ et $52\pm 15\%$ et Zn de $66\pm 4\%$; et $70\pm 27\%$ n'est pas significativement différent selon que l'analyse est respectivement réalisée en filtrat filtré à 1,5 ou 0,45 μm .

De même, une différence non significative est obtenue sur la grande majorité des procédés, indépendamment de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence. Ce résultat laisse supposer que les résultats déterminés après filtration à 1,5 μm sont représentatifs de la fraction soluble à 0,45 μm , ce qui est cohérent avec une taille moyenne de particules qui ne varie pas avec l'énergie spécifique acoustique (IV.2.4.5). Sur la base de l'effet de la porosité étudié en procédé US (IV.2.4.2), la comparaison des rendements de solubilisation peut être réalisée à 0,7 μm pour le procédé US et 1,5 μm pour les procédés METIX-AC et METIX-AC-US.

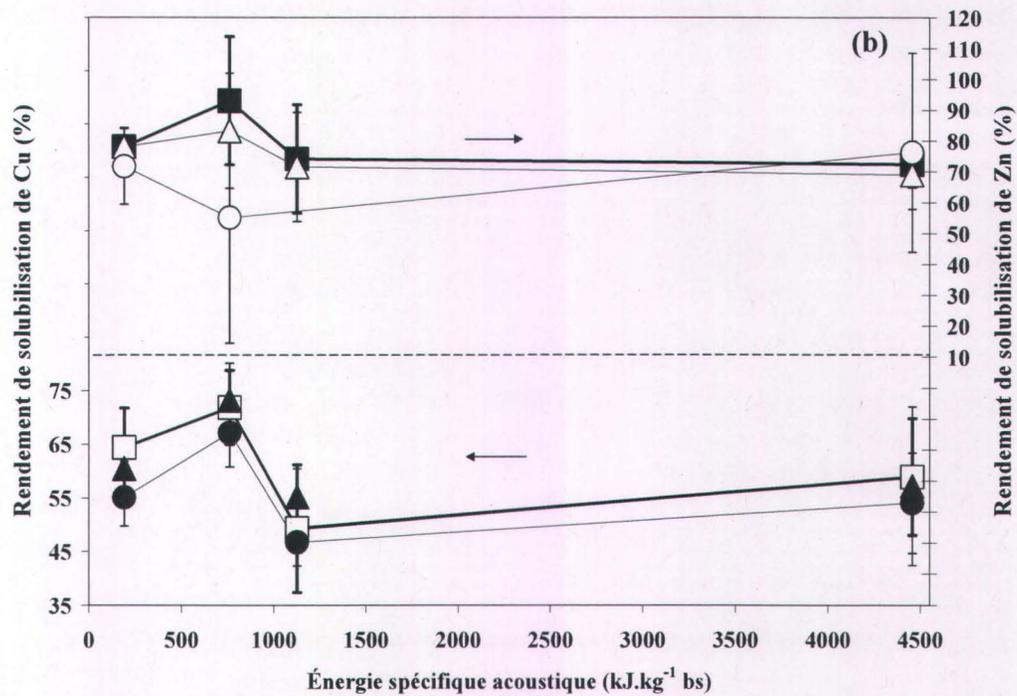
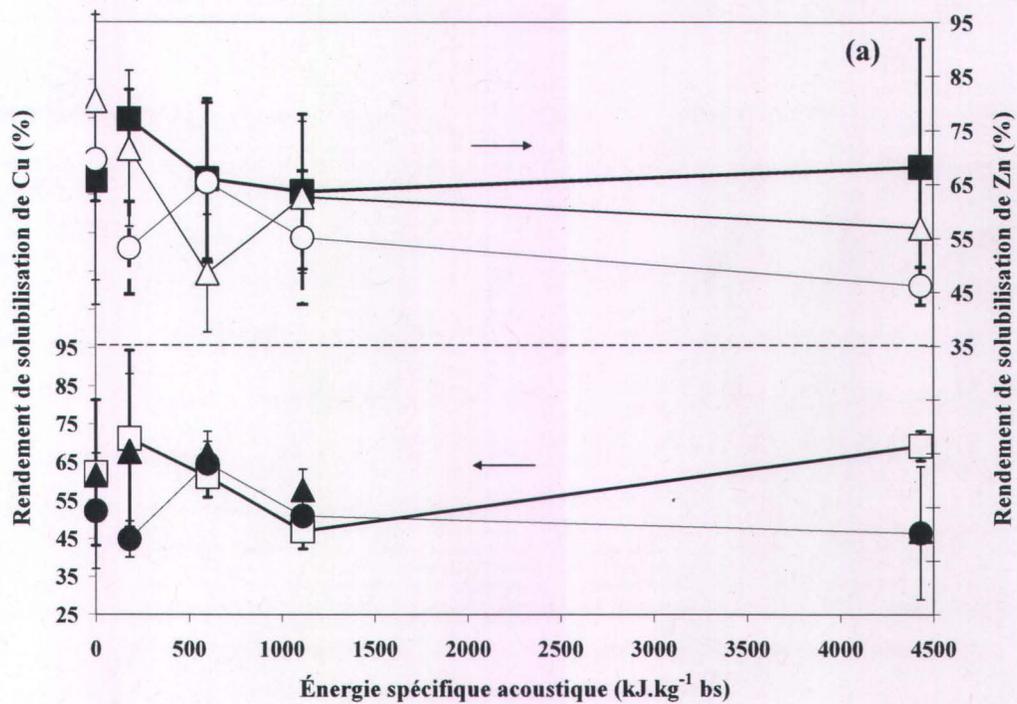


Figure IV-16 Variation du rendement de solubilisation de Cu et Zn en procédé METIX-AC-US à 22 kHz (a) et 504 kHz (b) en fonction de l'énergie spécifique acoustique selon la porosité de filtration – (Cu, Zn): 1,5 μm (□, ■); 0,7 μm (▲, △); 0,45 μm (●, ○)

IV.2.4.3.3 Efficacité de décontamination des procédés US, METIX-AC et METIX-AC-US

Le rendement de solubilisation par le procédé US (IV.2.4.2) est inclus dans la variabilité des rendements des procédés METIX-AC et METIX-AC-US et est donc négligeable.

Le rendement de solubilisation par le procédé METIX-AC en boues B de Cu et Zn est respectivement de $47\pm 12\%$ et $53\pm 37\%$ à 200 min. Ces rendements sont similaires à ceux obtenus dans d'autres études avec le procédé METIX-AC en boues municipales à teneur en matière sèche et en métaux similaires (IV.2.3.1.1).

En procédé METIX-AC, les teneurs en boues traitées (Tableau IV-2, Tableau IV-4) sont significativement inférieures aux teneurs définies par le critère C2 (I.1.1.3.4) pour Cu. Cependant, pour Zn, les teneurs ne sont pas significativement inférieures en METIX-AC-2 et même significativement supérieures en METIX-AC-1.

Les teneurs sont simultanément significativement inférieures à celles du critère C2 en procédés METIX-AC-US à 504 kHz à $E_S=193\pm 52$ et 760 ± 204 kJ.kg⁻¹ bs, et pour Cu seulement en procédé METIX-AC-US à 22 kHz à $E_S=182\pm 45$ kJ.kg⁻¹ bs. À énergie spécifique minimale à 504 kHz, le respect du critère C2 n'est donc pas confirmé en 2^{ème} réplica à $E_S=189\pm 51$ kJ.kg⁻¹ bs pour Zn.

Dans les autres procédés, les teneurs ne sont pas significativement inférieures à celles du critère C2 pour Cu ou Zn.

Le critère C2 n'est pas respecté pour Zn en procédé METIX-AC-US à 22 kHz à $E_S=1112\pm 84$ kJ.kg⁻¹ bs et 4432 ± 1416 kJ.kg⁻¹ bs.

IV.2.4.4 Effet sur la spéciation des métaux

Un bilan de masse incluant la comparaison des rendements d'extraction séquentielle et des rendements de cinétique de solubilisation est réalisé en Annexe 0.

La spéciation des boues B non dopées, dopées et traitées par les procédés METIX-AC-US à 22 et 504 kHz aux énergies spécifiques minimales est maximale est présentée aux Figure IV-17 et Figure IV-18.

Pour chaque procédé, la disponibilité des métaux en vue de l'épandage est déterminée.

En procédé METIX-AC (Figure IV-18), par rapport à la boue dopée non traitée B (Figure IV-17), la fraction de Cu liée à la matière organique et aux sulfures diminue de $4\pm 15\%$ et les fractions liées aux carbonate et oxydes de fer augmentent légèrement ($4\pm 1\%$). Pour Zn, la

fraction liée aux oxydes de fer diminue de $71\pm 12\%$, de même que la fraction liée à la matière organique et aux sulfures de $11\pm 2\%$ alors que la fraction échangeable augmente de $79\pm 4\%$. Le procédé METIX-AC augmente donc davantage la disponibilité de Zn que de Cu.

Sur la gamme $180-4400 \text{ kJ.kg}^{-1}$ bs, une réduction de l'énergie spécifique acoustique à 22 kHz conduit à une faible réduction de $6\pm 1\%$ de la fraction organique de Cu et une faible élévation de la fraction résiduelle de $6\pm 3\%$. Pour Zn, dans les mêmes conditions, la fraction liée aux oxydes de Mn diminue de $37\pm 12\%$, alors que la fraction échangeable et carbonate augmentent respectivement de $26\pm 12\%$ et $8\pm 3\%$. À 504 kHz, sur la même gamme, une réduction de l'énergie spécifique acoustique réduit la fraction de Cu liée à la matière organique de $13\pm 13\%$. Les fractions échangeable et carbonate restent stables, avec des variations respectives de $+5\pm 10\%$ et $+9\pm 17\%$ pour Cu et $-7\pm 21\%$ et $+7\pm 17\%$ pour Zn. La discussion sur la fréquence est réalisée en partie IV.2.4.6. Il semble donc qu'une réduction de l'énergie spécifique acoustique conduit à une légère réduction de la disponibilité de Cu à 22 kHz et à une élévation à 504 kHz, alors que la disponibilité de Zn est augmentée à 22 kHz et non modifiée significativement à 504 kHz.

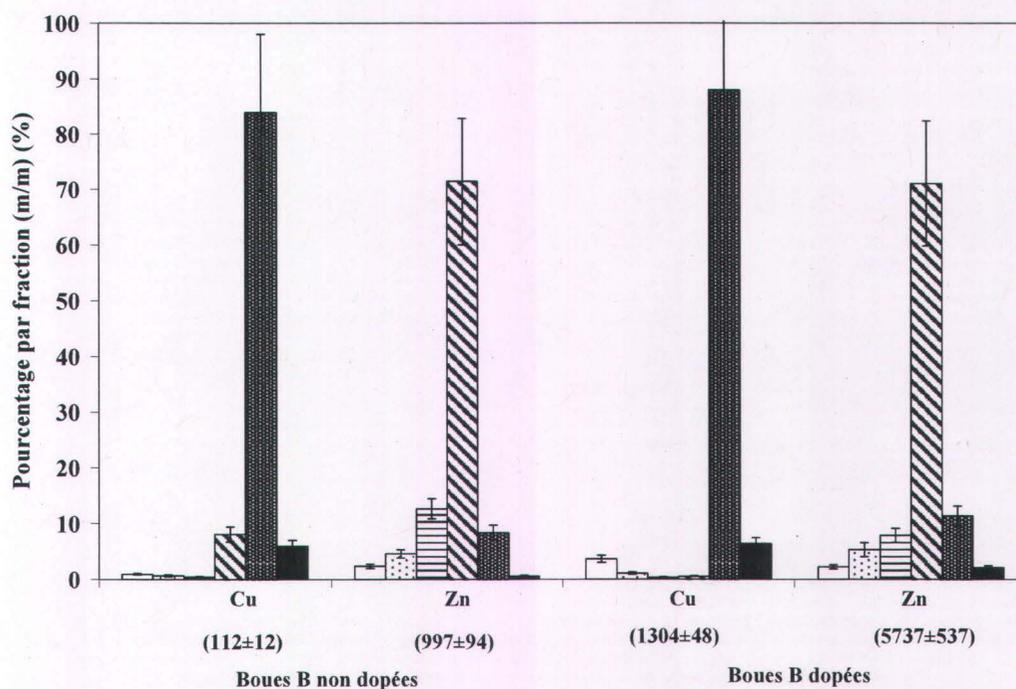


Figure IV-17 Effet du dopage sur la spéciation des métaux en boues B en phases échangeable (□); liée aux carbonates (▣); liée aux oxydes de Mn (▤); liée aux oxydes de Fe (▥); liée à la matière organique et aux sulfures (▦); phase résiduelle (■) – la somme des teneurs (mg.kg⁻¹ bs) sur l'ensemble des fractions est indiquée entre parenthèses

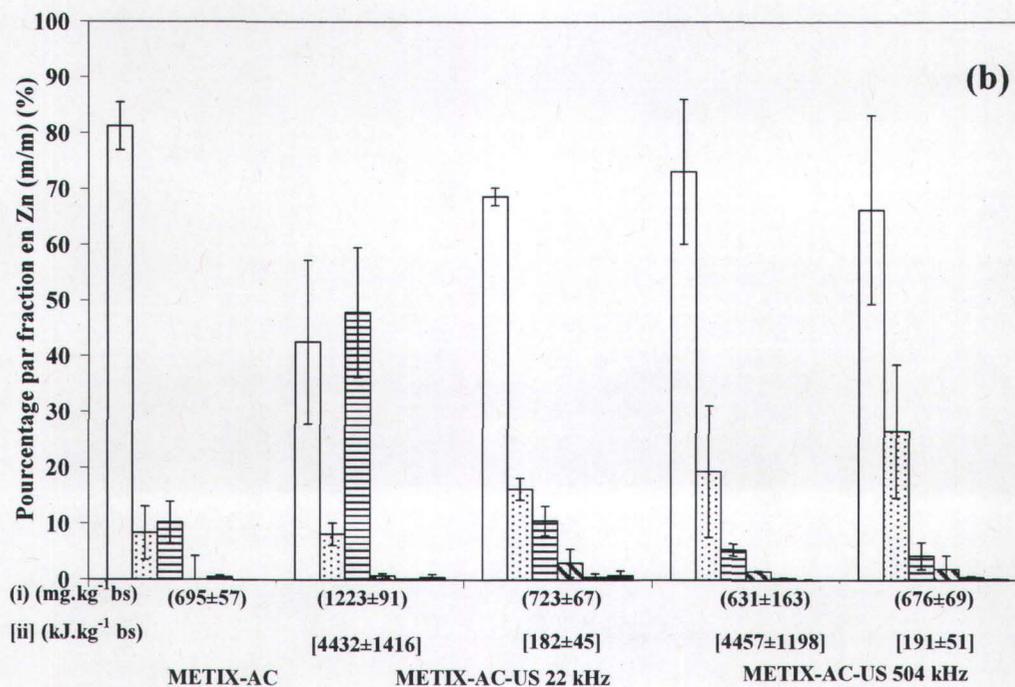
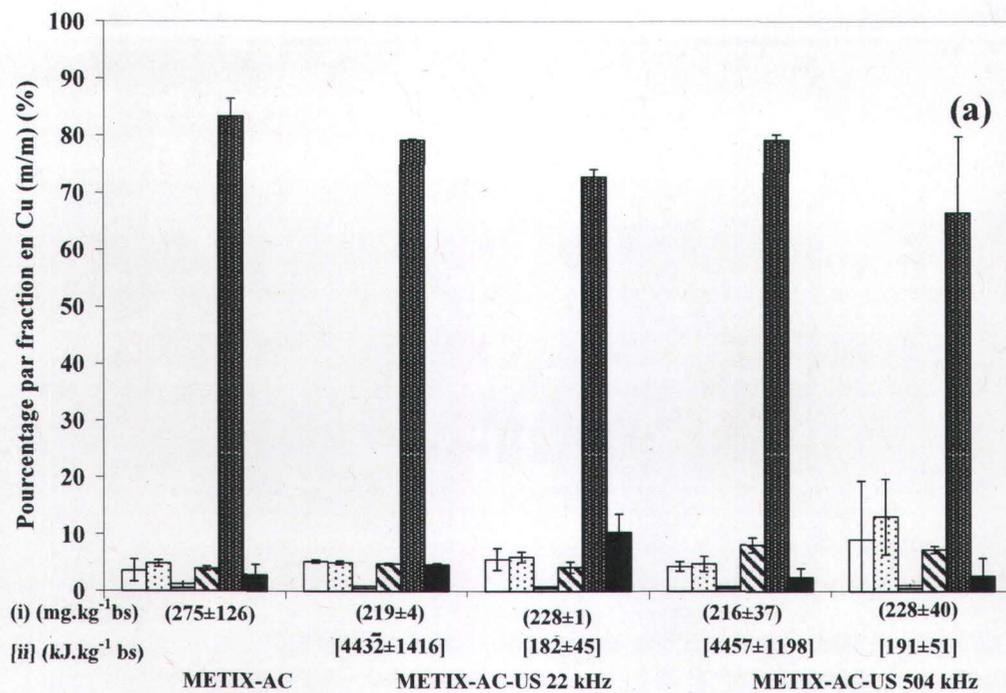


Figure IV-18 Effet des procédés METIX-AC et METIX-AC-US à différentes fréquences et énergies spécifiques acoustiques sur la spéciation de Cu (a) et Zn (b) en boues B traitées en phases échangeable (□); liée aux carbonates (▤); liée aux oxydes de Mn (▥); liée aux oxydes de Fe (▧); liée à la matière organique et aux sulfures (▨); phase résiduelle (■) – i: somme des teneurs (mg.kg⁻¹ bs) sur l'ensemble des fractions, ii: énergie spécifique acoustique

IV.2.4.5 Effet sur la taille des particules

La variation du volume occupé par les particules en procédés US, METIX-AC et METIX-AC-US à 22 et 504 kHz est représentée aux Figure IV-19 et Figure IV-20.

La taille moyenne des particules en boues B dopées non traitées est de $336 \pm 103 \mu\text{m}$ à 59 jrs de conservation et $121 \pm 22 \mu\text{m}$ à 148 jrs de conservation. Les mesures sont réalisées le jour même du prélèvement dans le bidon de conservation des boues B. La taille des particules diminue donc significativement de $64 \pm 33\%$ sur 120 jrs de conservation. La taille moyenne retenue est donc de $274 \pm 105 \mu\text{m}$, pour la comparabilité des procédés. Cette valeur est élevée par rapport à d'autres études en boues activées: $45 \mu\text{m}$ (Commenges-Bernole & Marguerie 2009), $50 \pm 5 \mu\text{m}$ (Show *et al.* 2007), $98 \mu\text{m}$ (Chu *et al.* 2001). Dans une autre étude, la taille moyenne initiale de boues activées est supérieure à $160 \mu\text{m}$ (Tiehm *et al.* 2001) et de $165 \mu\text{m}$ en boue issue d'industries de fabrication de circuit imprimé (Xie *et al.* 2009). Les boues d'épurations contiennent des macroflocs, de taille supérieure à $125 \mu\text{m}$ (Show *et al.* 2007). La valeur de notre étude est donc similaire avec $d_{10} = 38 \pm 3 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 607 \pm 59 \mu\text{m}$.

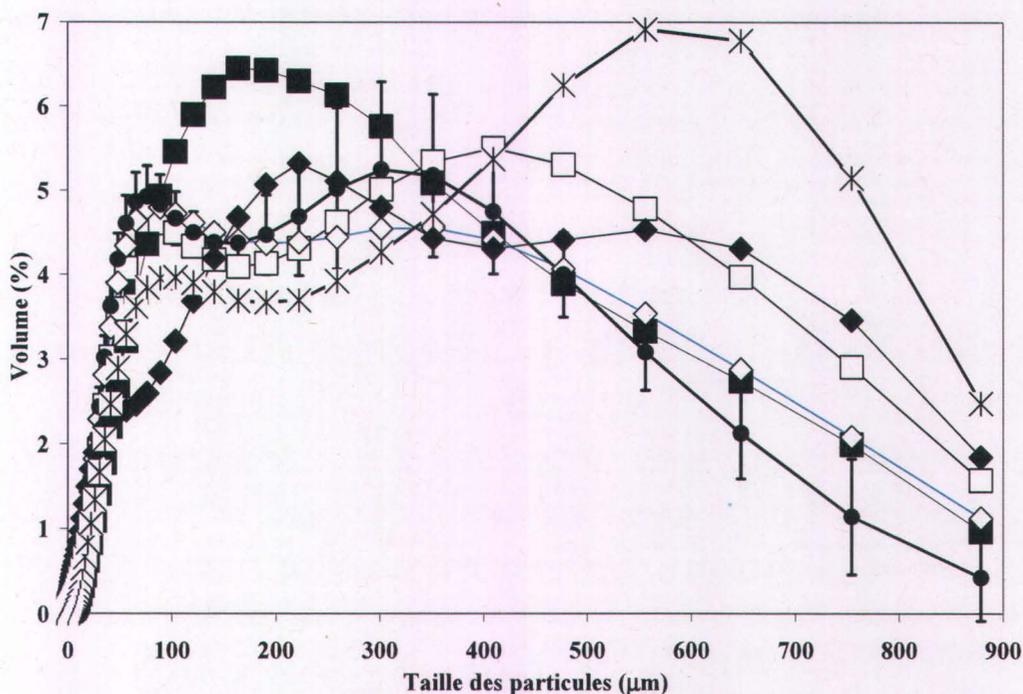


Figure IV-19 Variation du volume des particules en fonction de la taille des particules à 22 kHz en boues B non traitées (*), en procédés US: $E_S = 172 \pm 11 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\diamond), $E_S = 4062 \pm 263 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\blacklozenge), METIX-AC (\bullet), METIX-AC-US: $E_S = 182 \pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\square), $E_S = 4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\blacksquare) – barres d'erreur: pour exemple en METIX-AC (variabilité analytique), CV=108% en boues B non traitées

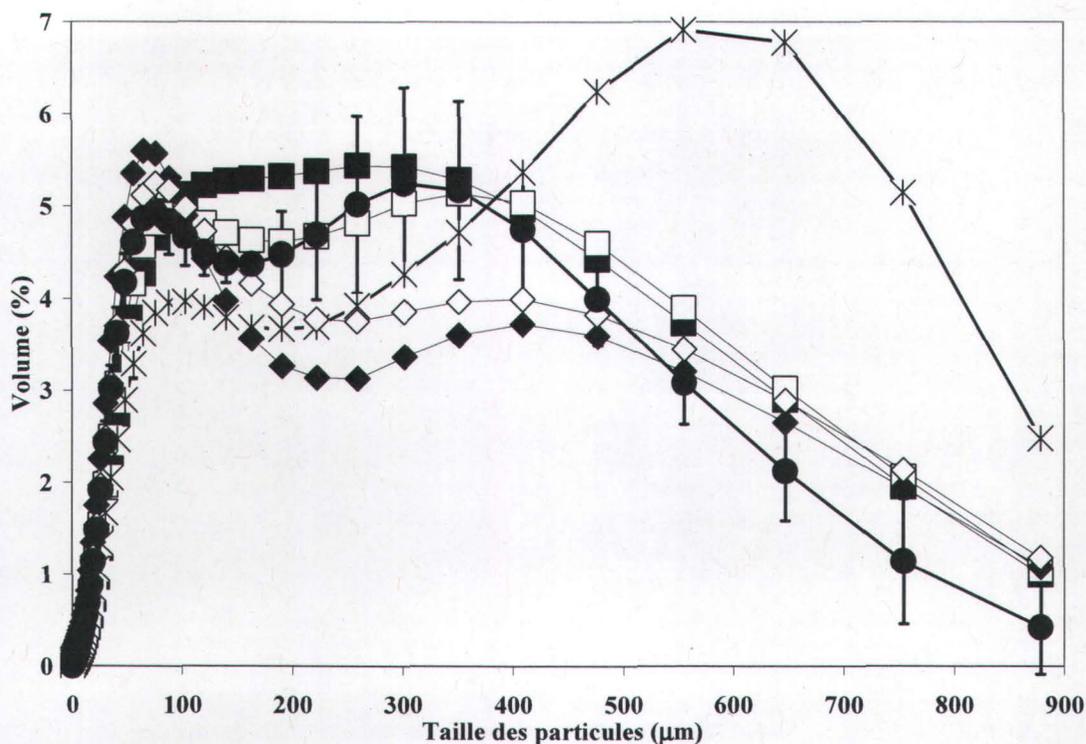


Figure IV-20 Variation du volume des particules en fonction de la taille des particules à 504 kHz en boues B non traitées (*), en procédés US: $E_S=196\pm 14 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\diamond), $E_S=3797\pm 559 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\blacklozenge), METIX-AC (\bullet), METIX-AC-US: $E_S=191\pm 51 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\square), $E_S=4457\pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (\blacksquare) – barres d'erreur: pour exemple en METIX-AC (variabilité analytique), CV=108% en boues B non traitées

L'évolution de la taille des particules (d_{10} ; d_{50} ; d_{90}) en procédés US et METIX-AC-US à 22 et 504 kHz en fonction de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence est représentée à la Figure IV-21 et aux Tableau IV-3 et Tableau IV-5.

Entre 0 et $186\pm 25 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, la réduction de la taille des particules mesurée par (d_{10} ; d_{50} ; d_{90}) est respectivement de $33\pm 24\%$, $57\pm 44\%$ et $25\pm 11\%$ à 22 kHz et de $34\pm 17\%$, $61\pm 25\%$ et $22\pm 6\%$ à 504 kHz par sonification seule. Elle n'est donc pas significativement différente entre les deux fréquences. Dans une autre étude en boue activée, la réduction de taille des particules (d_{10} ; d_{50} ; d_{90}) est de 25%, 18% et 2% à 20 kHz lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente de 0 à $112 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (Erden & Filibeli 2010) (ST=2,1%). Les pourcentages de réduction par seuil ne sont pas significativement différents, mais l'incertitude élevée sur la taille initiale des particules rend une comparaison à la littérature imprécise. En procédé US à 22 kHz, la taille des particules d_{50} et d_{90} ne varie pas significativement entre 172 ± 11 et $4062\pm 263 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, mais la taille d_{10} (Tableau IV-3) diminue de $2,0\pm 0,6$ fois, soit de 26 ± 3 à

14±4 µm. Il s'agit donc d'un phénomène minoritaire, qui peut toutefois concerner un volume de particules compris entre 10 et 50%.

En procédé METIX-AC-US à 22 kHz, entre 182±45 et 4432±1416 kJ.kg⁻¹ bs, d₁₀ et d₅₀ ne varient pas significativement. d₉₀ semble diminuer de 13±1%, soit de 505±22 à 454±4 µm. Cependant, en remplaçant la variabilité très faible (1%) par une valeur de 9% à 18% mesurée à 504 kHz, la variation n'est plus significative. Il est en effet envisageable que la variabilité sur la mesure de taille de particules ne dépende pas de la fréquence. Ce phénomène de réduction éventuel concernerait entre 50 et 90% des particules de taille élevée. De plus, la variation de la taille des particules (d₁₀;d₅₀;d₉₀) n'est pas significativement différente de celle de METIX-AC (Figure IV-19).

En procédé US à 504 kHz, entre 196±14 et 3797±559 kJ.kg⁻¹ bs, d₁₀, d₅₀, d₉₀ ne varient pas significativement. En procédé METIX-AC-US à 504 kHz, la taille des particules semble présenter un minimum entre 760±204 et 1126±303 kJ.kg⁻¹ bs avec d₁₀=22 µm et d₅₀=93±5 µm. Il s'agit d'une réduction significative de 32±12% et 31±5% par rapport à 191±4 kJ.kg⁻¹ bs, de 40±19% et 37±5% par rapport à 4457±1198 kJ.kg⁻¹ bs et de 21±6% et 22±11% par rapport à METIX-AC, en d₁₀ et d₅₀ respectivement. d₉₀ ne varie pas significativement (Tableau IV-5).

À 22 et 504 kHz, la réduction de la taille des particules (d₅₀, d₉₀) est significative entre les boues B non traitées et US et non significative entre METIX-AC et METIX-AC-US entre 0 et 182 kJ.kg⁻¹ bs. Il est donc supposé que sous l'effet des ultrasons seuls, la taille des petites particules est réduite en boues B. Sous l'effet de FeCl₃ (Neyens & Baeyens 2003a), ces particules de faible taille sont agglomérées en METIX-AC-US. La variation de la taille des particules en METIX-AC-US à 504 kHz n'est pas expliquée par celle en US et contraire à un effet de cisaillement moins intense à hautes fréquence (Tiehm *et al.* 2001).

Le choix de conditions d'analyse granulométrique minimales, à une vitesse d'agitation et de pompage à "2/10", est supposé rendre négligeable l'effet de cisaillement (Pham *et al.* 2010) sur les agglomérats.

Au delà de 186±25 kJ.kg⁻¹ bs, l'effet de l'énergie spécifique acoustique en sonification seule semble donc non significatif à 22 et 504 kHz dans notre étude. Dans la même étude, sur la gamme 112-5607 kJ.kg⁻¹ bs incluant celle de notre étude, la taille moyenne des particules, initialement de 45 µm, diminue de 37 à 24 µm à 22 kHz (ST=2,1%) (Erden & Filibeli 2010). Cette réduction est significative sur la base d'une variabilité de 14% de notre étude.

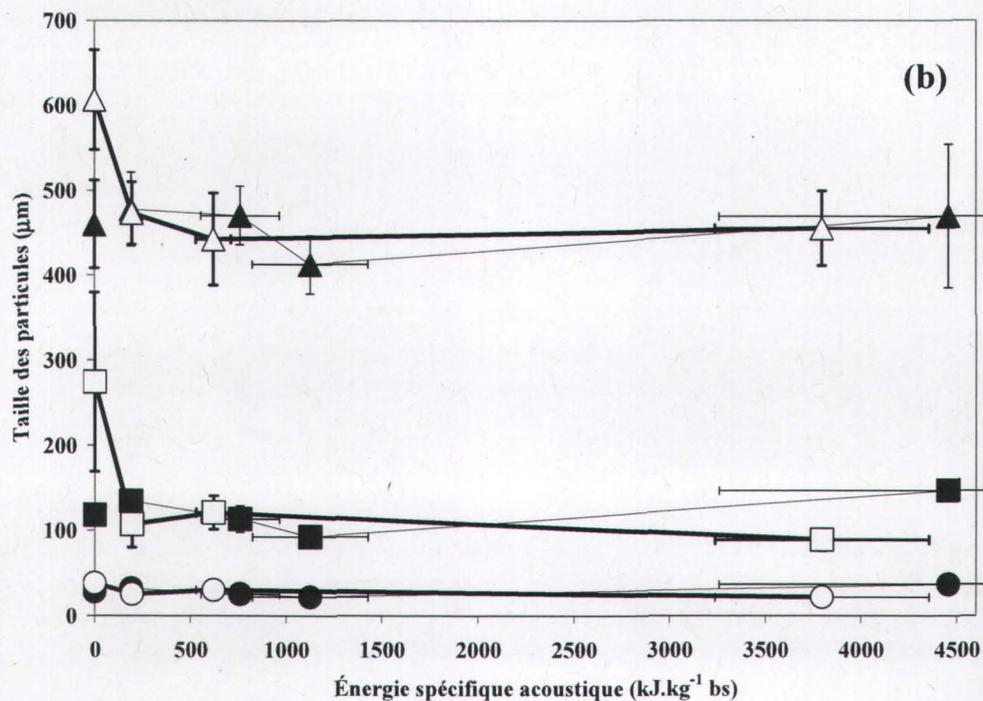
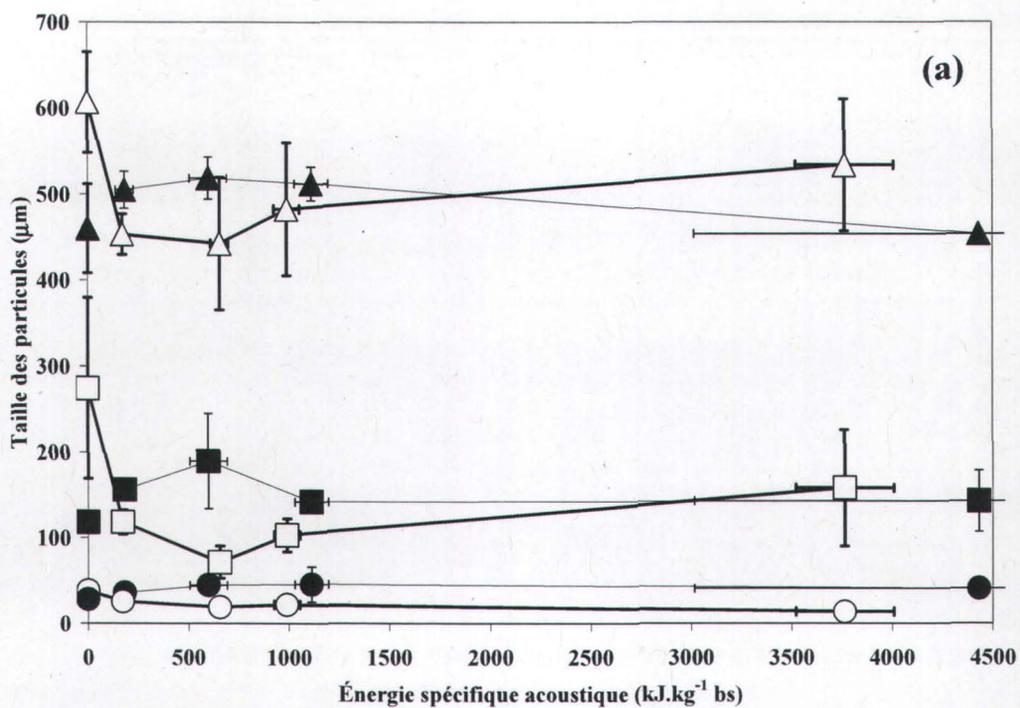


Figure IV-21 Variation du d_{10} , d_{50} et d_{90} en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US (○, □, △) et METIX-AC-US (●, ■, ▲) à 22 (a) et 504 (b) kHz

À énergie spécifique acoustique donnée de $4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, la taille des particules est davantage réduite à une puissance acoustique volumique de 330 W.L^{-1} et 520 W.L^{-1} , avec une valeur de $26 \pm 5 \mu\text{m}$, qu'à 190 W.L^{-1} avec une valeur de $36 \pm 3 \mu\text{m}$, pour une taille initiale de $50 \mu\text{m}$. Dans la même étude, à 975 et $1959 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, la taille moyenne des particules est de 23 et $12 \mu\text{m}$ respectivement, par variation du temps de sonification (Show *et al.* 2007). Lorsque l'énergie spécifique acoustique est variée par la puissance acoustique volumique et le temps de sonification à 20 kHz , la taille moyenne des particules, initialement de $50 \pm 5 \mu\text{m}$, est réduite à $25 \pm 4 \mu\text{m}$ et $14 \pm 2 \mu\text{m}$ lorsque l'énergie spécifique acoustique est de 3000 et $45000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ respectivement (Show *et al.* 2007). Le fait que dans notre étude la taille moyenne des particules ne varie ni par le temps de sonification, ni par la puissance acoustique volumique (Tableau IV-3, Tableau IV-5) n'est donc pas confirmé par d'autres études. Des différences dans le champ acoustique, la source ultrasonore ou certaines propriétés des boues sont supposées expliquer un effet non significatif de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence au delà de $186 \pm 25 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$.

Deux hypothèses sont considérées sur la base de l'ensemble des objectifs étudiés en boues B (IV.6).

IV.2.4.6 Discussion de l'effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence

L'ensemble des résultats laisse supposer que la dépendance de la solubilisation de Cu en fonction de la fréquence et de l'énergie spécifique acoustique est liée à sa spéciation. Selon un mécanisme de type-Fenton, le procédé METIX-AC conduit à la formation de radicaux hydroxyles en présence de Fe^{3+} et H_2O_2 (Neyens & Baeyens 2003a). Un échange cationique entre les protons de H_2SO_4 et les sites de liaison à la matière organique a également lieu. Ces conditions acides et oxydantes permettent la solubilisation des métaux en fonction de leur spéciation. Par les ultrasons, la fragmentation des particules (Swamy & Narayana 2001b), dans lesquelles les métaux sont liés, a lieu. La spéciation des boues non traitées A2 et B est similaire (IV.2.2.3). L'énergie spécifique acoustique est de 16 à 390 fois plus élevée en boues A2 que dans la gamme 182 - $4432 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ en boues B. La même tendance en cinétique initiale et en rendement pour Cu, en procédé METIX-AC-US par rapport au procédé METIX-AC, est suivie. En boues A2, la réduction de la cinétique initiale et du rendement final de solubilisation de Cu à 22 kHz est supposée attribuable à un contrôle de la solubilisation par le transfert de masse interne, la diffusion de pore (Avvaru *et al.* 2007) (IV.2.3.2).

Le mécanisme de diffusion de pore (Avvaru *et al.* 2007) (IV.2.3.2) est donc supposé être impliqué en boues B. Cependant, ce phénomène est dû à une réduction de la taille des particules de $75\pm 16\%$ de 66 à $7\ \mu\text{m}$ en boues A2. Or en boues B, la taille des particules présente une légère réduction en METIX-AC-US à $22\ \text{kHz}$. En effet, le d_{90} diminue de $13\pm 1\%$, soit de 505 ± 22 à $454\pm 4\ \mu\text{m}$, pour un volume entre 50 et 90% des particules alors qu'à $504\ \text{kHz}$, un minimum significatif entre 760 ± 204 et $1126\pm 303\ \text{kJ.kg}^{-1}\ \text{bs}$ est obtenu avec des valeurs $d_{10}=22\ \mu\text{m}$ et $d_{50}=93\pm 5\ \mu\text{m}$. Deux hypothèses sont émises sur la variation de la taille des floccs en boues B (IV.6) : une amélioration du transfert de masse interne par microfissures à taille de flocc inchangée ou une réduction de la taille des floccs qui ne serait pas quantifiée en granulométrie.

Tel qu'en boues A2, le mécanisme supposé pour Cu et Zn semble confirmé par les différences observées entre ces métaux, en relation avec leur spéciation en boues traitées. Il en résulte une faible augmentation de $6\pm 1\%$ de la fraction organique-sulfures et une faible réduction de $6\pm 3\%$ de la fraction résiduelle, mais la disponibilité de Cu reste faible. La fraction organique est plus faible de $10\pm 3\%$ à $182\pm 45\ \text{kJ.kg}^{-1}\ \text{bs}$ par rapport à METIX-AC mais la fraction résiduelle est $7\pm 4\%$ plus grande (Figure IV-18). Ces différences de spéciation expliquent probablement pourquoi l'effet d'une réduction de l'énergie spécifique sur la solubilisation de Cu n'est pas significatif par rapport à METIX-AC. Pour Zn, la fraction échangeable est réduite de $26\pm 12\%$ et la fraction liée aux oxydes de Mn augmentée de $37\pm 12\%$ lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente. La fraction échangeable est de $13\pm 5\%$ plus faible qu'en procédé METIX-AC (Figure IV-18). Ces résultats pour Zn laissent supposer que la diffusion de pore est ou devient également limitante, mais à des énergies spécifiques plus élevées que pour Cu, en raison d'une spéciation majoritaire en fractions plus disponibles que Cu. En procédé METIX-AC (Figure IV-18), par rapport à la boue dopée non traitée B (Figure IV-17), la fraction de Cu liée à la matière organique et aux sulfures diminue de $4\pm 15\%$ et les fractions liées aux carbonates et oxydes de fer augmentent légèrement de $4\pm 1\%$. Pour Zn, la fraction liée aux oxydes de fer diminue de $71\pm 12\%$, de même que la fraction liée à la matière organique et aux sulfures de $11\pm 2\%$ alors que la fraction échangeable augmente de $79\pm 4\%$. Le procédé METIX-AC augmente donc davantage la disponibilité de Zn que de Cu (Figure IV-18). Dans une autre étude en boues municipales dopées, le procédé METIX-AC est appliqué. La fraction de Cu diminue de 10% en fraction résiduelle et augmente de 10% en fraction liée à la matière organique et aux sulfures. La fraction de Zn diminue de 15% en fraction liée aux carbonates et augmente de 15% en fraction résiduelle, tandis que les variations sont très faibles ($<5\%$) dans les autres fractions (Barraoui *et al.* 2010). Par rapport à

notre étude, la faible disponibilité de Cu est confirmée tandis que des tendances opposées sont obtenues pour Zn.

L'effet d'une réduction entre 0 et 182 kJ.kg⁻¹ bs de la taille des particules n'a pas d'effet significatif sur la solubilisation de Zn en boues B. En effet, pour Zn en boues A2, même une réduction de 75% de la taille des particules n'accélère la cinétique de solubilisation de Zn que de 10 min (IV.2.3.2). De plus, les teneurs de réactifs de lixiviation ne varient pas significativement entre les procédés METIX-AC-1 et 2; la variabilité semble donc aléatoire voire liée à la différence de temps de conservation.

Par ailleurs, à 22 kHz, l'effet du temps compris entre, 10 et 60 min, et de la puissance acoustique volumique, comprise entre 6 et 20 W.L⁻¹, est significatif sur la cinétique initiale de solubilisation de Cu en moyenne et de Zn par étude séparée des répliques. Ces effets sont significatifs sur la cinétique finale de solubilisation seulement pour Cu si le temps et la puissance acoustique volumique augmentent simultanément et ne sont pas significatifs pour Zn en cinétique finale. Dans une étude en boue issue d'industries de fabrication de circuit imprimé, l'effet du temps de sonification est étudié sous agitation mécanique. Le rendement de solubilisation de Cu est de 10 à 45% plus élevé par la lixiviation assistée par ultrasons par rapport à la lixiviation seule lorsque le temps de sonification augmente de 10 à 60 min (ST=25%, f=20 kHz, P_{Ac}=160 W, V_S=1 L). De même, une augmentation de la puissance électrique volumique de 80 à 160 W augmente légèrement le rendement de solubilisation de Cu de 10% et 5% à 10 et 60 min de sonification respectivement (Xie et al. 2009b). L'étude ne précise pas de répliques et cette variation reste faible. La puissance électrique volumique est 21 fois plus élevée que la valeur minimale de notre étude sur la même gamme de temps de sonification. De plus, la teneur en H₂O₂ de 136 kg.t⁻¹ bs est environ 14 fois plus élevée qu'en procédé METIX-AC, en milieu acide à pH 3 et en présence de fer à 171255 mg.kg⁻¹ bs. La comparaison avec notre étude laisse supposer que ces différences de conditions de sonification et de lixiviation, ainsi que des propriétés physiques et chimiques de la boue, peuvent expliquer que la solubilisation de Cu soit améliorée, contrairement à notre étude. En effet, il est supposé que l'effet relatif des ultrasons d'une part et des teneurs et de la nature des réactifs chimiques d'autre part sur la granulométrie et la porosité interne des boues est différent. Plus précisément, il est supposé qu'une élévation de la teneur en H₂O₂ favorise la solubilisation de Cu, H₂O₂ oxyde la matière organique (Équation I-7). Il est également supposé que cet effet de H₂O₂ vienne limiter dans une certaine mesure l'effet potentiellement négatif d'une élévation de la puissance électrique volumique sur la taille des particules. L'effet des ultrasons est principalement désintégrant et physique. Cette hypothèse semble confirmée par une étude à l'échelle analytique en boue sèche à une teneur en H₂O₂ est environ

120 fois plus élevée qu'en METIX-AC et à une puissance électrique volumique 130 fois plus élevée. Le cuivre et le zinc ne sont respectivement extraits en fraction oxydable (Tessier *et al.* 1979), par H_2O_2 à $1200 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ et HNO_3 au-delà de $0,5 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$, que de 28% et 64% par rapport à l'agitation mécanique seule. Les rendements d'extraction totale sont meilleurs pour Zn à 94% que pour Cu à 49% ($f=20\text{kHz}$, $P_{Ac}=50 \text{ W}$, $V_{boues}=0,05 \text{ L}$) par rapport à l'agitation mécanique seule. Il est alors supposé une réduction de la capacité d'extraction de H_2O_2 en présence d'ultrasons (Pérez-Cid *et al.* 1999).

À 504 kHz, le temps et la puissance acoustique volumique n'ont pas d'effets significatifs sur la solubilisation de Cu et Zn. Une réduction du temps de sonification de 60 à 10 min et de la puissance acoustique volumique de 19 à 6 W.L^{-1} représente les conditions permettant d'obtenir les rendements les plus élevés au coût moindre. En effet, des rendements similaires et maximaux de $43\pm 20\%$ pour Cu et $58\pm 30\%$ pour Zn sont obtenus à 504 kHz. L'énergie spécifique acoustique $191\pm 4 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz est alors similaire à celle à 22 kHz qui est de $180 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ pour des rendements de solubilisation de Cu de $64\pm 4\%$ et Zn de $72\pm 40\%$ en milieu acide à $\text{pH}=2,2\pm 0,1$ et oxydant à $\text{POR}=500\pm 20\text{mV}$. Ce résultat laisse supposer que la solubilisation à 504 kHz est attribuable à la réduction de la taille des particules plutôt qu'aux effets chimiques des ultrasons. En effet, les effets chimiques sont favorisés à 504 kHz par rapport à 22 kHz, tel que démontré dans l'eau (Pétrier *et al.* 1994) et n'ont pas d'effet significatif sur la solubilisation de Cu et Zn en sonification seule (IV.2.4.2). Les productions sonochimiques estimées sont faibles et la matière organique en très large excès consomme les espèces potentiellement formées (III.3.1). Les effets physiques semblent expliquer les variations de rendement de solubilisation initiale et finale de Cu et Zn. Ces effets physiques, davantage intenses à 22 kHz en raison d'un rayon maximal des bulles plus élevé (Mason & Lorimer 2002b) (Équation I-16), semblent les plus favorables vers $170 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz, de même qu'à 504 kHz entre 191 et $600 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Ces différentes gammes d'énergies spécifiques acoustiques laissent supposer qu'à 504 kHz, le transfert de masse est moindre à énergie spécifique acoustique donnée, mais il est supposé que la limitation au transfert de masse est également moindre pour Cu. D'ailleurs, les dommages associés à la formation de microjets (I.3.5.1.1) (Swamy & Narayana 2001b) ne peuvent avoir lieu en dessous d'une taille de particules de $7 \mu\text{m}$ à 513 kHz (Hua & Hoffmann 1997). À 504 kHz, la taille des particules est donc de 23 à 53 fois plus élevée que la taille de la bulle à la résonance (Équation I-16), ce qui devrait être suffisant pour induire des distorsions pendant l'implosion de la bulle (Swamy & Narayana 2001b) et éviter une limitation par la diffusion de pore. La taille des particules présente un minimum significatif entre 760 ± 204 et $1126\pm 303 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, mais il ne semble pas avoir d'effet significatif sur la solubilisation de Zn. De plus, la spéciation de Cu et Zn reste

inchangée lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente ($191 \pm 4 - 4457 \pm 1198 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{bs}$). En effet, une réduction de l'énergie spécifique acoustique réduit la fraction de Cu liée à la matière organique de $13 \pm 13\%$. Les fractions échangeable et carbonate restent stables, avec des valeurs respectives de $5 \pm 10\%$ et $9 \pm 17\%$ pour Cu et $-7 \pm 21\%$ et $7 \pm 17\%$ pour Zn. Les proportions en fractions majoritaires, organique-sulfures pour Cu et échangeable pour Zn, sont donc autant élevées qu'après application de METIX-AC (Figure IV-18).

Contrairement aux résultats à 504 kHz, les teneurs de Cu et Zn en boues traitées sont significativement supérieures au critère C2 à 22 kHz à $E_S = 1112 \pm 84 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{bs}$ et $4432 \pm 1416 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{bs}$. Le respect du critère C2 pour Cu et Zn à 504 kHz à $E_S = 193 \pm 52$ et $760 \pm 204 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{bs}$ est prioritaire devant une réduction de la disponibilité de Zn et une disponibilité faible de Cu à 22 kHz lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente. De plus, à $E_S = 193 \pm 52 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{bs}$, le coût du procédé est le plus faible de $114 \pm 6 \text{ \$.t}^{-1}\text{bs}$.

À 22 et 504 kHz, la solubilisation de Cu et Zn n'est pas significativement différente de celle à 200 min à partir de 60 min de traitement. Un effet de fréquence non significatif à énergie spécifique acoustique identique n'est pas confirmé dans une étude de solubilisation du cuivre d'un minerai de $S/L = 10 \text{ g.L}^{-1}$ en présence d'ammoniaque à 2 mol.L^{-1} et d'ultrasons avec $I_{US} = 2 \text{ W.cm}^{-2}$. Le rendement augmente lorsque la fréquence diminue: 36% à 720 kHz et 63% à 20 kHz, mais le temps au bout duquel la solubilisation est maximale est similaire, puisqu'il est compris entre 22 et 20 min (Swamy & Narayana 2001a), tel que dans notre étude. À intensités acoustiques de $0,8 \pm 0,3$ et $0,6 \pm 0,2 \text{ W.cm}^{-2}$ à 22 et 504 kHz respectivement, les rendements de solubilisation de Cu sont similaires dans notre étude en boues dopées B. De plus, le transport de masse externe est dominé par la diffusion à basse fréquence alors que le micro-mélange devient prépondérant à haute fréquence (500 kHz). Par analogie avec une étude à l'interface eau-électrode (Del Campo *et al.* 1999), le micro-mélange et la diffusion ont une influence sur l'interface eau-solide et de ce fait sur le déroulement des processus chimiques.

Les puissances acoustiques volumiques utilisées dans notre étude sont faibles. Un effet de découplage (Hristozov *et al.* 2004), dû à une accumulation de bulles à la surface du transducteur réduisant la propagation de l'onde (Swamy & Narayana 2001b) ne semble pas envisageable.

L'ordre préférable décroissant des procédés pour l'objectif de décontamination métallique est donc METIX-AC, suivi de METIX-AC-US à 504 kHz et METIX-AC-US à 22 kHz.

IV.3 Conservation des propriétés fertilisantes

IV.3.1 Teneurs initiales des boues en DCO et P

Les teneurs de DCO en boues non traitées A2 et B, non significativement différentes, (en moyenne de $1,3 \pm 0,6 \cdot 10^6$ mg.kg⁻¹ bs) (Tableau II-4) sont 2 à 100 fois plus élevées que des valeurs retrouvées en boues biologiques municipales: 11000 mg.kg⁻¹ bs (Beauchesne *et al.* 2007), 100000 mg.kg⁻¹ bs (Tremblay *et al.* 2008) et $5,5 \cdot 10^5$ mg.kg⁻¹ bs (Huan *et al.* 2009). La valeur déterminée dans notre étude est confirmée par des données du CEMAGREF (CEMAGREF - Centre de Lyon 2010).

De plus, la teneur en matière organique retrouvée (solides volatils) est de l'ordre de $7,5 \pm 2,3 \cdot 10^6$ mg.kg⁻¹ bs (2 répliques) en boue B non dopée non diluée. Cette teneur est environ 2 fois plus faible que la DCO, mais des teneurs similaires de $4,4$ à $6,3 \cdot 10^6$ mg.kg⁻¹ bs sont retrouvées en boues d'alimentation de lits plantés de roseaux (Conseil Général du Bas-Rhin 2009).

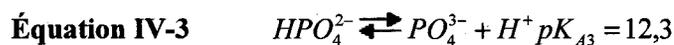
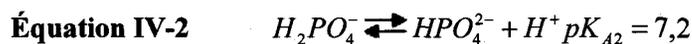
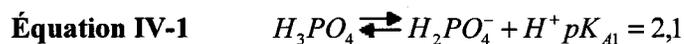
Une étude présente l'application du procédé METIX-AC à des boues biologiques digérées de teneur initiale en P de 19900 mg.kg⁻¹ bs (Beauchesne *et al.* 2007), du même ordre de grandeur que celle en boues B (Tableau II-4) ($10\,210 \pm 1\,600$ mg.kg⁻¹ bs). La teneur en P en boues B est 3 ± 1 fois plus élevée qu'en boues A2.

IV.3.2 Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence sur les boues A1 et A2

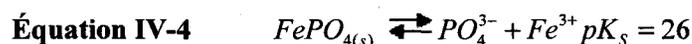
Les mesures relatives à la DCO ne peuvent être utilisées. En effet, les échantillons des filtrats en boues A1 et A2 ont été filtrés à 20-25 µm, puis acidifiés et congelés avant une filtration sur 1,5 µm après décongélation. Une solubilisation de la DCO par l'acide sulfurique utilisé pour la conservation, de même que l'effet de la congélation/décongélation peuvent interférer sur les mesures de DCO. L'imprécision sur les rendements de solubilisation par le procédé METIX-AC (CV=344%) et METIX-AC-US à 22 kHz (CV=236%) ne les rend pas fiables (Tableau IV-6). De plus, ils ne sont pas confirmés par la littérature pour METIX-AC (Beauchesne *et al.* 2007). Le raisonnement ne porte donc que sur la solubilisation du P.

Par le procédé METIX-AC, le rendement de solubilisation du P est inférieur à 1%. Le même rendement est obtenu dans une autre étude avec METIX-AC en boues activées (Beauchesne *et al.* 2007). De plus, la comparaison de l'effet du procédé METIX-AC-US par rapport au procédé US est réalisée à énergie spécifique acoustique non significativement différente par

fréquence. À 22 et 367 kHz, le rendement de solubilisation du P n'est pas significativement différent entre US et METIX-AC-US. Le phosphore soluble en solution aqueuse peut se présenter sous différentes formes dépendant du pH: H_3PO_4 (K_{A1}), $H_2PO_4^-$ (K_{A2}), HPO_4^{2-} (K_{A3}) et PO_4^{3-} .



Le rendement de solubilisation de P faible est expliqué dans la littérature par la présence de Fe^{3+} issus de $FeCl_3$, conduisant à la précipitation des ions orthophosphates en $FePO_4$ (Beauchesne *et al.* 2007) (Équation IV-4).



Or en milieu acide à pH=2-2,5 de procédé METIX-AC et après filtration, la forme prédominante est $H_2PO_4^-$ en équilibre avec H_3PO_4 . La présence des formes $Fe_2(HPO_4)_3$ et $Fe(H_2PO_4)_3$ est envisageable et ces formes sont plus solubles. Les précipités de $Fe_3(PO_4)_2$ et $FePO_4$ ne sont pas favorisés, mais leur relativement faible solubilité ($pK_S \cong 26; 36$) contribue à limiter la solubilisation du phosphore (Beauchesne *et al.* 2007).

La variation des rendements de solubilisation peut être comparée à la variation de la taille des particules en procédés US et METIX-AC-US (IV.2.4.5). La taille moyenne des particules diminue davantage, de $1,8 \pm 0,8$ fois à 22 kHz avec $79 \pm 16\%$ qu'à 367 kHz avec $43 \pm 17\%$ à énergie spécifique acoustique $1,3 \pm 0,1$ fois plus élevée à 22 kHz (Tableau IV-6). La différence n'est pas significative entre les procédés US aux deux fréquences, mais le rendement de solubilisation de P tend à être plus élevé à 22 kHz avec $14 \pm 15\%$ qu'à 367 kHz avec $3 \pm 3\%$, tout en restant faible. Cette tendance peut s'expliquer par des forces hydromécaniques de cisaillement dont l'intensité augmente lorsque la fréquence diminue (Tiehm *et al.* 2001) en raison d'un rayon maximal des bulles plus élevé à basse fréquence (Mason & Lorimer 2002b). En revanche, la différence non significative sans tendance entre les procédés METIX-AC-US aux deux fréquences peut être expliquée par l'action de $FeCl_3$, qui conduit à une élévation de la taille des particules à 367 kHz. En boues A2, l'effet des procédés METIX-AC-US ne

semble donc pas altérer la conservation des propriétés fertilisantes, portant sur le P, par rapport au procédé METIX-AC.

IV.3.3 Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence sur les boues B

La DCO en boues non traitées B (mg.kg^{-1} bs) et la DCO initiale en filtrats et après hydrolyse basique ne varient pas significativement avec le temps de conservation. Il en est de même pour la concentration en P_S quelle que soit la porosité. La moyenne pondérée et l'écart-type groupé sont donc calculés sur l'ensemble du temps de conservation pour la comparabilité des essais.

IV.3.3.1 Effet des ultrasons

La fraction soluble finale de la DCO solubilisée par US à 22 kHz et 504 kHz ne varie pas significativement en fonction de l'énergie spécifique acoustique, et n'est pas significativement différente de la fraction soluble initiale. Pour la facilité de lecture des graphiques, les fractions initiales et finales sont représentées (Figure IV-22).

Les rendements de solubilisation sont inférieurs à 10% en DCO à 22 et 504 kHz, à 8% en P à 22 kHz et à 38% en P à 504 kHz à $E_S=184\pm 12 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à $3930\pm 133 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Dans une autre étude en boues activées à 25 kHz, à temps de sonification plus faible de 5 min et puissance acoustique volumique plus élevée de 50 W.L^{-1} , soit une énergie spécifique acoustique de $1153 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, le rendement de solubilisation de DCO est de 18% ($ST=1,3\%$, $V_S=0,1 \text{ L}$, $DCO_T=5,6 \cdot 10^5 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bs}$) (Huan *et al.* 2009). La valeur de notre étude reste similaire, bien qu'elle tende à être plus faible que dans d'autres études en boues activées. En effet, à 20 kHz, dans des conditions de sonification et à une teneur en matière sèche comparables aux nôtres ($ST=2,3\%$, $V_S=0,4 \text{ L}$, $t_{US}=20-60 \text{ min}$, $P_{USV}=3-9 \text{ W.L}^{-1}$, $DCO_T=4,4 \cdot 10^9 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ bs}$), le rendement de solubilisation de la DCO est entre 36 et 38% de 1226 à $3678 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (Pham *et al.* 2009). L'effet du temps de sonification ou de la puissance acoustique volumique n'est alors pas significativement différent. Le rendement de solubilisation du P total à 20 kHz sur une gamme d'énergie spécifique acoustique de $170-4000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ augmente de 190% environ ($ST=2,1\%$, $t_{US}=0-20 \text{ min}$, $P_{USV}=40-79 \text{ W.L}^{-1}$) (Erden & Filibeli 2010). Le phosphore soluble étant inclus dans le phosphore total, le phosphore soluble augmente probablement donc également dans cette étude. De même, à basse fréquence en boues activées, le phosphore total est augmenté jusqu'à 30% ($P_{US}=35 \text{ W}$, $t_{US}=150 \text{ min}$, $ST=2,6\%$) à $12115 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$

(Tiehm *et al.* 2001). Dans notre étude, $E_S V_S = 600 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{L}$, le rendement est inférieur à 8%. L'effet du temps de sonification peut être en cause à énergie spécifique acoustique donnée.

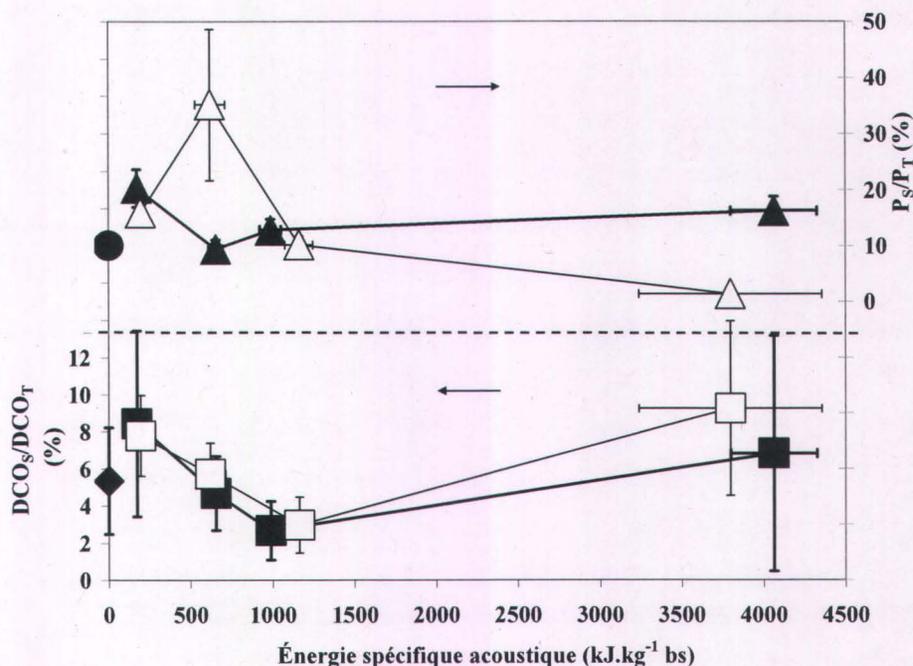


Figure IV-22 Variation des rapports DCO_S/DCO_T (1^{er} motif) et P_S/P_T (2^{ème} motif) à l'instant initial (◆, ●) et final en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US – $f=22 \text{ kHz}$ (■, ▲); $f=504 \text{ kHz}$ (□, △) – barres d'erreur: variabilité analytique

Concernant l'effet de fréquence, il est possible de discuter de la solubilisation par US en termes de DD_{DCO} (Degré de Désintégration de la DCO) (Équation I-45). Sur la gamme d'énergie spécifique acoustique entre 170 et 4000 $\text{kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, le DD_{DCO} (Figure IV-22, Tableau IV-3, Tableau IV-5) est inférieur à 30% à 22 kHz et à 18% à 504 kHz. Par énergie spécifique acoustique, les rendements de solubilisation de DCO et P ne sont pas significativement différents entre 22 et 504 kHz dans notre étude. À des fréquences de 41, 360 kHz et 616 kHz, le DD_{DCO} est respectivement de 81, 20 et 12% à un produit $E_S V_S$ de 25920 $\text{kJ.kg}^{-1}\text{L}$, soit une valeur de 3 à 67 fois plus élevée que dans notre étude dans laquelle $E_S V_S = 390\text{-}7600 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{L}$ ($ST=2,6\%$) (Tiehm *et al.* 2001). Contrairement à notre étude, le DD_{DCO} à basses fréquences est significativement plus élevé qu'à hautes fréquences. La composition de la boue, par la proportion entre matière organique particulaire facilement hydrolysable et matière organique réfractaire (Erden & Filibeli 2010), peut expliquer les différences observées entre les études citées et la nôtre. De plus, ces résultats peuvent être reliés à la variation de la taille moyenne

des particules. Entre 0 et $184 \pm 12 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, lorsque la taille des particules diminue significativement de $57 \pm 44\%$ à 22 kHz et de $61 \pm 46\%$ à 504 kHz, la fraction soluble du P augmente significativement de $6 \pm 3\%$ à 504 kHz et $10 \pm 4\%$ à 22 kHz et ne varie pas significativement pour la DCO. Cette différence peut être attribuable à une phase de désagglomération des composantes du floc par dégradation des EPS, contenant le P sous forme notamment de polyphosphates organiques, sans que la DCO_s n'augmente (Tiehm *et al.* 2001) sensiblement. La taille du floc atteinte, comprise entre 70 et 150 μm , peut être encore trop élevée pour se traduire par une solubilisation significative de la DCO. Sur la gamme 184 ± 12 - $3797 \pm 559 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$, à 22 et 504 kHz, la variation de la fraction soluble de la DCO n'est pas significative. Une élévation de la solubilisation de la DCO peut être corrélée à une solubilisation de la matière organique, de même qu'aux acides humiques, protéines et polysaccharides, solubilisés dans cet ordre décroissant de 0 à 214 400 $\text{kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz (Laurent *et al.* 2009b) (Feng *et al.* 2009). Ces composés sont des composantes des EPS (Choi & Yun 2006). À 22 kHz, la fraction soluble de P semble présenter un maximum à $172 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz, en augmentant de $3 \pm 3\%$, et à $622 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz à $35 \pm 14\%$. La réduction significative jusqu'à 0% au-delà de $622 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 504 kHz, de même que de $3 \pm 3\%$ jusqu'à $172 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ à 22 kHz peut être attribuable à un phénomène de réadsorption. Enfin, à 22 kHz, lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente, par le temps ou la puissance acoustique volumique (Tiehm *et al.* 2001), l'augmentation de la fraction soluble de P de $7 \pm 3\%$ n'est pas expliquée par le fait que la taille des particules (d_{10}) ne varie pas significativement, soit de 14 ± 4 à $19 \pm 2 \mu\text{m}$. Il est donc possible que ces variations ne soient pas suffisamment significatives ou qu'une variation de la taille des particules non quantifiée en granulométrie, explique l'élévation du P_s .

L'étape de lyse cellulaire, demande une énergie spécifique acoustique supérieure à celle nécessaire à la solubilisation de la DCO (Chu *et al.* 2001). Cette étape est donc supposée ne pas avoir lieu dans notre étude.

IV.3.3.2 Effet de METIX-AC

Le rendement de solubilisation en DCO est de proche de 0% ($-3 \pm 4\%$) en METIX-AC. À porosité de filtration identique de 1,5 μm , le rendement de solubilisation en DCO est en moyenne de 11 à 14% (Beauchesne *et al.* 2007) et plus largement de 4 à 25% en boues municipales après application de METIX-AC. Le rendement dans notre étude est donc plus faible. L'élévation de la teneur en réactifs de lixiviation est négligeable sur le rendement de solubilisation de la DCO sur la gamme H_2SO_4 : 0-189 $\text{kg.t}^{-1} \text{ bs}$ et Fe^{3+} : 0-75 $\text{kg.t}^{-1} \text{ bs}$ mais

évolue dans le sens d'une solubilisation de la DCO (Beauchesne 2003). Par ailleurs, sur l'ensemble des procédés, les mesures sont réalisées au-delà de la limite de détection. Par le procédé METIX-AC, le rendement de solubilisation de P est de $10 \pm 25\%$ (inférieur ou égal à 35%). À porosité de filtration identique de $1,5 \mu\text{m}$, le rendement de solubilisation du P par METIX-AC en boues digérées est de 1% après ajout des réactifs en quantité optimale (I.2.1.2). Le rendement de notre étude n'est pas significativement différent mais a tendance à être plus élevé. Dans notre étude, les réactifs de lixiviation semblent donc limiter la solubilisation de la DCO mais contribuer à solubiliser le P, par rapport à d'autres études avec METIX-AC. Il est possible qu'à teneurs de Fe^{3+} de $64\text{-}72 \text{ kg.t}^{-1}$ bs similaires à la valeur recommandée, la présence de H_2SO_4 à des teneurs environ $21 \pm 5 \text{ kg.t}^{-1}$ bs fois plus élevées explique la différence avec la littérature pour le P. Les différences de propriétés des boues, liées à leur origine et les conditions de traitement, peuvent également expliquer ces différences. À ce titre, les fractions solubles initiales sont respectivement 2% (P) et 8% (DCO) pour respectivement $19 \pm 10\%$ et $46 \pm 10\%$ dans notre étude. Les différences de fractions solubles initiales sont cependant prises en compte dans le calcul des rendements. La solubilisation de P est limitée par la présence de Fe^{3+} mais les formes $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$ et $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ sont plus solubles que FePO_4 (IV.2.3.2).

IV.3.3.3 Effet de METIX-AC-US

L'effet des procédés METIX-AC, METIX-AC-US à 22 et 504 kHz sur la solubilisation de DCO et P est représenté à la Figure IV-23.

Par METIX-AC-US, lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente de 182 ± 45 et $4432 \pm 109 \text{ kJ.kg}^{-1}$ bs, le rendement de solubilisation de DCO ne varie pas significativement à 22 et 504 kHz. En revanche, le rendement de solubilisation du P augmente alors significativement de $3,2 \pm 1,3$ à 22 kHz et à 504 kHz de $4,5 \pm 1,4$ avec les procédés METIX-AC-US-1 et de $1,3 \pm 0,3$ fois en procédés METIX-AC-US-2. C'est pourquoi les variations sont représentées pour chaque réplique. A 1100 kJ.kg^{-1} bs, la valeur négative de rendement est supposée due à une erreur analytique (Figure IV-23). Le POR varie alors respectivement de $21 \pm 17 \text{ mV}$, $9 \pm 21 \text{ mV}$ et $3 \pm 11 \text{ mV}$. À de faibles énergies spécifiques acoustiques de $190\text{-}1100 \text{ kJ.kg}^{-1}$ bs à 504 kHz, le rendement de solubilisation de DCO et P est $12 \pm 10\%$ et $29 \pm 21\%$ plus faible qu'en METIX-AC. Aux énergies spécifiques acoustiques supérieures, le rendement de solubilisation de DCO et P n'est pas significativement différent en procédés METIX-AC-US par rapport à METIX-AC, avec un rendement de DCO de $16 \pm 9\%$ et de P de $33 \pm 21\%$. Les teneurs de réactifs entre METIX-AC-1 et 2 ne sont pas significativement

différentes. Il semble que la variation des conditions de lixiviation entre les extrema d'énergie spécifique acoustique a un effet significatif sur les variations de solubilisation de P. Cet effet se superpose à l'effet de l'élévation de l'énergie spécifique acoustique augmente et à l'effet de fréquence. De plus, le rendement de solubilisation de DCO et P par METIX-AC est respectivement 5 ± 2 et 2 ± 3 fois plus élevé que les valeurs maximales atteintes par US. L'effet de solubilisation de DCO et P est donc plus élevé sous l'effet des réactifs de lixiviation (IV.3.3.2) que sous l'effet de la sonification seule et est similaire à plus élevé pour la DCO que le P. Par ailleurs, les variations en procédés METIX-AC-US à fréquence et énergie spécifique acoustique non significativement différentes avec le procédé US, peuvent être expliquées par les variations observées en procédé US pour la DCO. Dans ces conditions, l'effet des réactifs de lixiviation est synergique à celui des ultrasons en procédé METIX-AC-US.

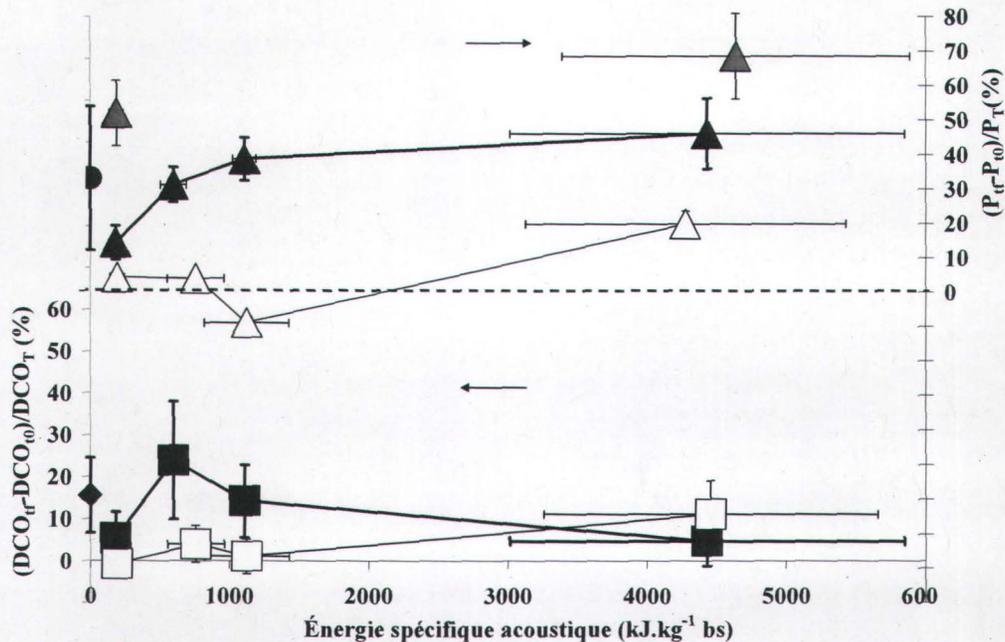


Figure IV-23 Variation des rendements de solubilisation de DCO (1^{er} motif) et P (2^{ème} motif) en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé METIX-AC-US – METIX-AC (\blacklozenge, \bullet); $f=22$ kHz ($\blacksquare, \blacktriangle$); $f=504$ kHz: DCO (\square), P: METIX-AC-US-1 (\triangle) et 2 (\blacktriangle) – barres d'erreur: variabilité analytique en METIX-AC-US à 504 kHz, aux énergies spécifiques acoustiques intermédiaires en METIX-AC-US à 22 kHz; variabilité de procédé: aux énergies spécifiques acoustiques minimales et maximales à 22 kHz, en METIX-AC

De même qu'en procédé US, la variation de la DCO en METIX-AC-US à 22 et 504 kHz semble expliquée par une variation non significative de la taille moyenne des particules.

Dans une étude en eau usée, le P_T est corrélé ($R^2=0,8293$) avec les solides totaux, indicateurs de la quantité de biomasse, quantifiée à 4 et 15 g.L⁻¹ en ST, 100-400 g.L⁻¹ en P_T (Choi *et al.* 2009). Notre étude porte sur le P_S , mais il résulte de la solubilisation du P_T . L'élévation significative et progressive de la solubilisation du P à 22 kHz n'est pas expliquée par le fait que la taille moyenne des particules ne varie pas significativement à 22 et 504 kHz. Cet effet n'étant pas observé en US seuls, il semble attribuable à un effet couplé de l'énergie spécifique acoustique et des réactifs de lixiviation. Ces effets sont probablement trop faibles pour avoir un effet significatif sur la variation de la DCO. L'élévation du rendement de solubilisation du P n'est pas significative par rapport à la variabilité de METIX-AC, cette élévation semble attribuable à une amélioration du transfert de masse par les ultrasons en procédé METIX-AC-US. Cependant, l'élévation progressive de la solubilisation du P laisse supposer les mêmes hypothèses que pour les métaux (IV.2.4.6) en boues B. En effet, outre le fait que la réduction de la taille des particules en US seuls n'a pas d'effet significatif sur la solubilisation du P, en boues A2, une réduction de $79\pm 16\%$ de la taille moyenne des particules en procédé METIX-AC-US ne provoque la solubilisation que de $5\pm 6\%$ de P.

L'effet de la fréquence se superpose à celui des réactifs chimiques, il n'est pas possible de conclure pour P mais l'effet est non significatif pour la DCO.

La DCO et le P sont deux paramètres de mesures des propriétés fertilisantes, la variation de DCO_S et P_T sous l'effet de la sonification suit les mêmes tendances dans l'étude de (Erden & Filibeli 2010). Sur la base de cette étude et de la similitude entre les allures de la DCO et de la taille moyenne des particules, semble cependant davantage liée à la taille des particules donc la solubilisation de la matière organique que le P.

L'ordre préférable décroissant des procédés pour l'objectif des propriétés fertilisantes est donc METIX-AC, suivi de METIX-AC-US à 504 kHz et METIX-AC-US à 22 kHz.

IV.4 Conditionnement

L'étude de l'effet des procédés sur le conditionnement ne porte qu'en boues B. Le TSC est le Temps de Succion Capillaire (s) (II.5.3).

IV.4.1 Effet des paramètres de conditionnement

IV.4.1.1 Sélection du polymère pour les boues traitées

La sélection du polymère en boues non traitées, sonifiées, lixiviées et sonolixiviées est basée sur les résultats présentés dans le Tableau IV-9. La nature optimale du polymère est déterminée en réalisant des essais en boues non traitées et à énergie spécifique acoustique maximale en boues sonifiées. La nature optimale du polymère en boues traitées par METIX-AC et METIX-AC-US à énergie spécifique acoustique maximale est déterminée en réalisant des essais en boues traitées par METIX-AC. La nature du polymère n'est pas changée sur l'ensemble des essais. Le changement d'apparence des boues et la variation de la taille des floccs (Beauchesne *et al.* 2007) est difficile à percevoir en fonction de la dose de polymère. Les essais sont donc réalisés à dose constante de polymère (environ $2,3 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$).

Le TSC en boues non traitées non conditionnées est variable, mais a été mesuré à 113 jrs d'écart.

En boues traitées par METIX-AC, le polymère Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m) présente des TSCs significativement meilleurs que Zetag 7654 seul (à une dose de $2,3 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$). La siccité n'est pas significativement différente entre Zetag 7654 ($17,5 \pm 0,8\%$) et Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m) ($16,1 \pm 0,7\%$). Les ratios de siccité de boues conditionnées non traitées et traitées ne sont pas significativement différents entre les polymères Zetag 7654 ($3,8 \pm 0,7$) et Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m) ($3,9 \pm 0,2$). Deux hypothèses sont possibles sur l'effet de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en boues lixiviées conditionnées: soit la mesure de TSC ou de siccité n'est pas représentative sur la filtrabilité (Lu *et al.* 2001) ou déshydratabilité (Saveyn *et al.* 2005), soit la différence de TSC entre les deux polymères n'est pas significative. La première hypothèse sera discutée plus bas. Pour la deuxième hypothèse, chaque mesure a été répétée 3 fois sur la même boue conditionnée et la différence de temps post-traitement auquel le conditionnement est réalisé n'a pas d'effet significatif sur le TSC. En boues non traitées et sonifiées, les mêmes tendances et conclusions sont suivies sur la base des deux séries d'essais pour une dose de $2,3 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$.

Tableau IV-9 Sélection du polymère sur la base du TSC (s) en boues conditionnées - le temps de conservation de la boue depuis l'échantillonnage en stations d'épuration est indiqué entre parenthèses

Polymère		Magnafloc 333	Magnafloc 10	Magnafloc 919	Magnafloc 1011	Percol 789	Zetag 7654	Zetag 7654 (99,5%) (m/m)	Na ₄ Fe(CN) ₆ (0,5%)				
Teneur (kg,t ⁻¹ bs)		2,3	2,4±0,1	2,3		2,3	2,3	1,2±0,1	2,4±0,1	3,5	4,3±0,2	8,3	
Boues non traitées non conditionnées	1 ^{ère} série (21 jrs)	2037±492											
	2 ^{ème} série (113 jrs)	1215											
Boues non traitées conditionnées (* : détermination par filtration de 50 mL sur 15 min)	1 ^{ère} série	TSC (s)	2192	2074	2347	1987	1809	1771		1646			
	2 ^{ème} série	TSC (s)						1610		1336±84			
		Siccité * (%)					4,6±0,8		4,1				
Boues traitées par METIX-AC non conditionnées	1 ^{ère} série	TSC (s)	668										
	2 ^{ème} série	TSC (s)	859										
Boues traitées par METIX-AC conditionnées	1 ^{ère} série	TSC (s)	445	649	515		711	603	577	221		335	
	2 ^{ème} série (METIX-AC)	TSC (s)	765		803			832	626	690	487	395	720
	3 ^{ème} série (agitation magnétique)	TSC (s)						257±17		95±18			
		Siccité (%)					17,5±0,8		16,3±0,6				
Boues traitées par US conditionnées (P _{Ae} =60W, t _{US} =60min, f=22kHz)	1 ^{ère} série	TSC (s)						1383		1250	1180 ±79	1132±66	

Le polymère Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m) a été choisi sur la base des 1^{ères} série d'essais quelque soit le traitement. Les deuxièmes et troisièmes séries ont montré que le polymère Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m) présente des résultats non significativement différents de ceux du polymère Zetag 7654 en termes de siccités et des TSCs qui ne sont pas systématiquement significativement plus faibles. Toutefois, quel que soit le traitement, la comparabilité se base sur l'utilisation du même polymère pour tous les essais comparés à la boue non traitée.

Il est cohérent qu'un polymère cationique soit choisi pour des boues hautement biologiques, comportant des floccs chargés négativement en surface (Neyens & Baeyens 2003b). L'effet de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sur la déshydratabilité, comme complexant ou sur la force ionique, est difficilement compris.

Ces expérimentations reposent sur l'hypothèse qu'en l'absence de différences visuelles observées dans la forme des floccs, la sélection du polymère est réalisée en milieu de la gamme (0-4,6 kg.t^{-1} bs). Les polymères présentant des degrés de charge et des poids moléculaire variables, il aurait été possible de varier la dose de polymère, ce qui n'a été fait sur deux niveaux (2,4-4,4 kg.t^{-1} bs) pour des raisons de temps. L'autre hypothèse utilisée en première série d'essais en boues non traitées est que le TSC soit aussi représentatif de la déshydratabilité que la siccité. S'il est montré que la siccité est plus représentative de la déshydratabilité que le TSC, il serait possible de conserver le polymère Zetag 7654 au lieu de Zetag 7654 (99,5%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,5%) (m/m).

IV.4.1.2 Effet de la qualité du polymère: effet de la fraîcheur et du mode de préparation de la solution de Zetag $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

La variabilité du TSC en boues non traitées conditionnées est élevée (de 1000 à 2000 sec, moyenne de 1212 ± 138 sec) à 4,3 kg.t^{-1} bs, bien que la température des boues soit stable ($19,7 \pm 2,6^\circ\text{C}$). La variabilité du TSC en boues non traitées non conditionnées (2037 ± 492 sec) peut être impliquée. Concernant le polymère, des particules de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ sont parfois observables dans le polymère Zetag 7654 après 2 h d'agitation. Il a été observé que le TSC est significativement plus faible lorsque $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ est incomplètement dissous dans l'eau et ajouté à Zetag 7654 (77 ± 8 sec) par rapport au cas où il est complètement dissous (114 ± 16 sec), tout en restant plus faible qu'avec Zetag 7654 seul (257 ± 17 sec). Le degré de dissolution dans l'eau est déterminé visuellement par l'intensité de la coloration jaune de la solution. Les siccités sont similaires entre le cas où $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ est incomplètement dissous

(17,1%) ou dissous ($16,0 \pm 0,7\%$) avant ajout. Ces observations laissent supposer que l'effet de sa dissolution n'est pas significatif.

IV.4.1.3 Effet de la teneur en polymère sur le TSC et la siccité

Les doses de polymères sont parfois différentes entre les procédés et les conditions expérimentales par procédé (Tableau IV-3, Tableau IV-5), les doses les plus fortes sont parfois sélectionnées pour la mesure de siccité. Cependant, les TSCs ne varient pas systématiquement significativement avec la dose de polymère. L'étude porte sur 2 doses de 2,3 et 4,4 kg.t^{-1} bs. Une réduction de la dose présenterait un intérêt économique et opératoire à grande échelle. Dans ces conditions, il est possible de comparer des abattements de TSC à teneurs de polymères différentes entre les procédés.

IV.4.2 Effet de l'énergie spécifique acoustique et de la fréquence

Dans les procédés US et METIX-AC-US à 22 kHz hormis les procédés METIX-AC-US-2, un volume de boues de 50 mL et non de 25 mL a été choisi pour la mesure de siccité sur 15 min. Le raisonnement ne porte que sur les rapports de siccité correspondant à des filtrations de 25 mL sur 15 min pour l'ensemble des procédés.

IV.4.2.1 Effet des ultrasons

La variation de l'abattement de TSC et du rapport de siccité des boues traitées conditionnées par rapport aux boues traitées non conditionnées en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US et METIX-AC-US, METIX-AC est respectivement présentée à la Figure IV-24a et Figure IV-24b. Les barres d'erreur correspondent à la variabilité analytique en Figure IV-24a et aux énergies spécifiques acoustiques intermédiaires (Figure IV-24b) et à la variabilité de procédé aux énergies spécifiques acoustiques minimales et maximales (Figure IV-24b).

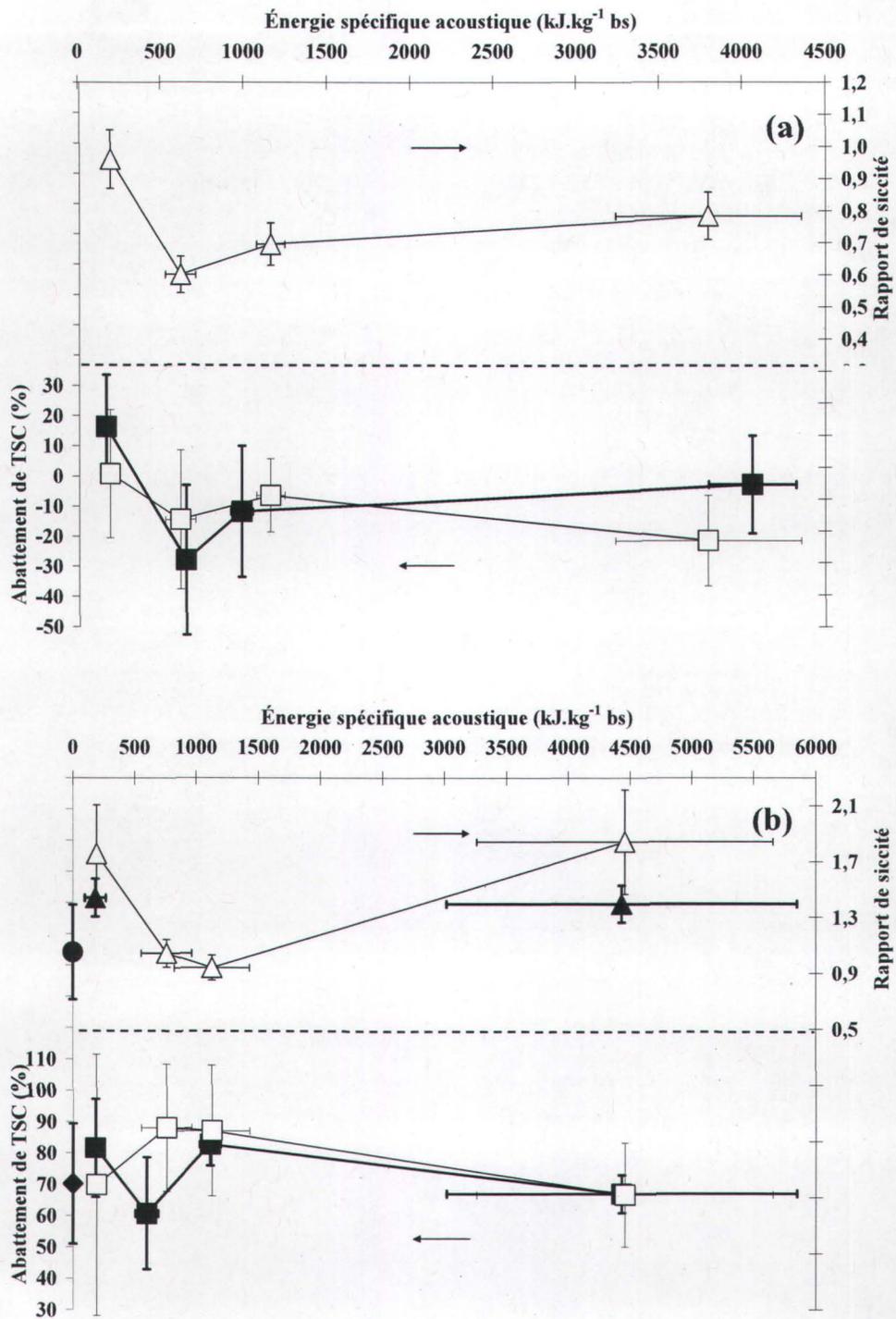


Figure IV-24 Variation des abattements de TSC (1^{er} motif) et des rapports de siccité (2^{ème} motif) (boue traitée conditionnée/boue non traitée conditionnée) en fonction de l'énergie spécifique acoustique en procédé US (a) et METIX-AC-US (b) – $f=22 \text{ kHz}$ ($\blacksquare, \blacktriangle$); $f=504 \text{ kHz}$ (\square, Δ); METIX-AC ($\blacklozenge, \blacklozenge$) (b)

L'abattement de TSC ne varie pas significativement en procédés US à 22 et 504 kHz en fonction de l'énergie spécifique acoustique variant de 184 ± 12 à 3930 ± 133 kJ.kg⁻¹ bs. Lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente, l'ensemble des abattements de TSC à 22 et 504 kHz varie entre -20 et 10%. Le rapport de siccité semble présenter un minimum entre 630 et 1160 kJ.kg⁻¹ bs à 504 kHz. La différence de variation entre le rapport de siccité et l'abattement de TSC peut s'expliquer par une plus grande variabilité sur les abattements de TSC. Le rapport de siccité est légèrement plus élevé à 170 kJ.kg⁻¹ bs ($1,0 \pm 0,1$) par rapport à 4000 kJ.kg⁻¹ ($0,8 \pm 0,1$) à 504 kHz (Figure IV-24a). Les rapports de siccité et les abattements de TSC indiquent donc une déshydratabilité similaire à significativement plus faible sous l'effet des ultrasons aux deux fréquences. Cet effet négatif des ultrasons est confirmé dans une autre étude en boues activées ($E_s=170-4000$ kJ.kg⁻¹ bs) à 22 kHz, le TSC, initialement de 10 sec, augmente de 1,5 (15 sec) à 22 fois (220 sec) (Erden & Filibeli 2010). La réduction de l'abattement de TSC à 22 kHz peut être expliquée en partie par la réduction des particules de faible taille (d_{10}) à 22 kHz (IV.2.4.5). En effet, sous l'effet de la dégradation des EPS, l'adsorption d'eau est favorisée par l'augmentation de la surface de contact (Yin *et al.* 2006). De même à 504 kHz, les valeurs d'abattements de TSC et la réduction du rapport de siccité semblent attribuables au même phénomène. La légère augmentation du rapport de siccité après le minimum entre 760 et 1130 kJ.kg⁻¹ bs laisse supposer un phénomène de refloculation biologique, mais cette hypothèse n'est pas vérifiée par une variation non significative de la taille des particules et de l'abattement de TSC. En effet, d'autres études à la même fréquence rapportent une amélioration du conditionnement par les ultrasons dans la même gamme. Une énergie spécifique inférieure à 4400 kJ.kg⁻¹ bs réduit la Résistance Spécifique à la Filtration de 2,35 à $1,20 \cdot 10^{10}$ m.kg⁻¹ bs ($ST=1,8\%$). De plus, une énergie spécifique comprise entre 800 et 2200 kJ.kg⁻¹ bs réduit le TSC de 94,2 sec à une valeur entre 83,1 et 89,6 sec. L'optimum à 800 kJ.kg⁻¹ bs est confirmé par la teneur en eau (4,2 g.g⁻¹ bs), réduite de 34% par rapport à la boue initiale, que la mesure soit réalisée par la méthode de centrifugation décantation (CSM) ou de filtration sous vide (VFM) (Feng *et al.* 2009). Cet optimum repose sur le mécanisme d'une réduction des fragments non compacts en des fragments de taille plus faible, refloculés sous l'action de composés organiques solubilisés et de flocculants chimiques. Au-delà de cet optimum en termes d'énergie spécifique acoustique, le nombre de particules fines augmente, ce qui réduit la siccité des boues (Huan *et al.* 2009). Cependant, dans notre étude, à une fréquence plus élevée (504 kHz), l'énergie spécifique acoustique de 800 kJ.kg⁻¹ bs correspond au minimum de rapport de siccité, soit une réduction de la déshydratabilité. L'ensemble de ces résultats laisse supposer que la gamme d'énergie spécifique acoustique choisie n'est pas trop élevée pour obtenir potentiellement une amélioration de la

déshydratabilité des boues. Les propriétés de déshydratabilité de la boue non traitée, en termes de présence et de taille des floccs, expliquent probablement la différence avec l'étude de (Feng *et al.* 2009). Des observations microscopiques auraient permis de confirmer cette hypothèse. D'ailleurs, sous l'effet du temps de conservation (146 jrs), dans une étude sur 8 jrs de conservation, en l'absence de mélange et de dioxygène, la respiration endogène des bactéries cause la mort de certaines et un phénomène de défloculation ($ST=0,4\%$). Le temps de résidence en réservoirs d'épaississement n'excède jamais quelques jours en stations de traitement (Commenges-Bernole & Marguerie 2009).

De ce fait, une énergie spécifique acoustique inférieure à $184\pm 12 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ n'apporterait probablement pas une qualité significativement meilleure de conditionnement par rapport à la gamme étudiée.

IV.4.2.2 Effet de METIX-AC

Le TSC de boues conditionnées après application du procédé METIX-AC est de $299\pm 30 \text{ sec}$ (METIX-AC-2, $2,4 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ de polymère). Dans une étude appliquant le même procédé METIX-AC à des boues secondaires municipales, le TSC est de 12 sec (C2) et 21 sec (C1), selon le critère de décontamination métallique, par application d'une dose $1,25 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ de polymère formé d'un mélange de polymère Zetag 7654 (99,4%) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0,6%) (m/m) (Beauchesne 2003). Des résultats acceptables sont un temps de succion capillaire de 20 sec, caractéristique d'une bonne déshydratabilité de la boue (Neyens *et al.* 2003). Un TSC inférieur à 10 sec est idéal pour un filtre à bandes pressantes et un TSC de 10 à 15 sec pour un filtre-pressé (Beauchesne 2003). À un TSC initial de 240 sec en boues non traitées conditionnées, l'abattement de TSC est entre 91% (C1) et 95% (C2) (Beauchesne *et al.* 2007) alors qu'il est de $70\pm 9\%$ en moyenne dans notre étude, avec une valeur initiale de $1220\pm 688 \text{ sec}$. La même tendance est suivie par la siccité moyenne ($8,0\pm 0,1\%$) en METIX-AC, qui est entre deux et trois fois plus faible que dans une autre étude ($23\pm 5\%$) après filtration sur filtre pressé à l'échelle pilote ($V_{\text{boues}}=4000 \text{ L}$), avec une siccité initiale de 3% (Mercier *et al.* 2002). Des siccités élevées sont comprises entre 20 et 40% (Mercier *et al.* 2006). Le rapport de siccité entre boues non traitées et traitées conditionnées est alors de 8 ± 2 (Mercier *et al.* 2002) alors que ce rapport n'est pas significativement différent de 1, avec une valeur de $1,0\pm 0,3$ dans notre étude.

Plusieurs effets sont étudiés pour expliquer une qualité de conditionnement moindre dans notre étude. Les teneurs en H_2SO_4 sont de 21 à $27 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$ plus élevées que la valeur recommandée en procédé METIX-AC à teneurs en Fe^{3+} et H_2O_2 respectant les valeurs

recommandées (Tableau IV-3, Tableau IV-5). Cet effet ne semble pas donc pas significatif ou du moins pas le seul impliqué. L'effet de la qualité du polymère est discuté précédemment (IV.4.1.3). L'évolution éventuelle des propriétés de déshydratabilité de la boue sur l'ensemble des essais est prise en compte par le calcul d'abattements de TSC et de rapports de siccité. D'ailleurs, sur l'ensemble des essais, à teneurs de polymère de $2,3 \text{ kg.t}^{-1} \text{ bs}$, le TSC ne varie pas significativement et la siccité est de $8,2 \pm 0,7\%$ (14 répliques). Cependant, sur simple observation visuelle, l'agitation continue de la boue pendant le dopage semble modifier la forme des floes en les réduisant de taille, conduisant à une boue homogène en fin de dopage. La représentativité est donc probablement réduite par rapport à des boues non agitées mais la comparabilité entre les procédés de traitement reste viable sur la base des résultats avec le procédé METIX-AC.

IV.4.2.3 Effet de METIX-AC-US

En procédés METIX-AC-US à 22 et 504 kHz, l'abattement de TSC ne varie pas significativement selon l'énergie spécifique acoustique ($E_S = 182 \pm 45 - 4432 \pm 109 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) et la fréquence et le rapport de siccité semble présenter un minimum à 504 kHz entre 760 et $1130 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ (Figure IV-24b). Ces variations sont cohérentes avec celles observées en procédé US (Figure IV-24a). Le rapport de siccité à $182 \pm 45 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ n'est pas significativement différent de celui à $4432 \pm 109 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ en procédé METIX-AC-US à 22 et 504 kHz, et est similaire entre ces deux énergies spécifiques acoustiques en procédé US à 504 kHz, avec des valeurs respectives de $1,0 \pm 0,1$ et $0,8 \pm 0,1$. La similitude avec le procédé US laisse supposer que les réactifs de lixiviation ont un effet synergique avec celui de la sonification sur la qualité du conditionnement en procédé METIX-AC-US. Cependant, le minimum de siccité, également observé dans une moindre mesure en US, peut être relié à un minimum de taille (d_{10} , d_{50}) de taille de particules en procédé METIX-AC-US à 504 kHz entre 760 et $1130 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ alors que la variation n'est pas significative en procédé US seul. L'abattement de TSC n'est pas non plus significativement différent entre les procédés METIX-AC-US et METIX-AC, quelles que soient la fréquence et l'énergie spécifique acoustique étudiées. Cette différence non significative est confirmée entre les procédés METIX-AC-US et les lixiviations témoin correspondantes sur la base de l'abattement de TSC (Tableau IV-3, Tableau IV-5). Il semble donc qu'à teneurs de réactifs de lixiviation identique, la vitesse d'agitation, similaire à significativement plus élevée en METIX-AC et le mode d'agitation (mécanique vs magnétique), n'ont pas d'effet significatif sur l'abattement de TSC.

En conditions acides et oxydantes, les interactions électrostatiques entre les floccs (Pham *et al.* 2010) sont réduites et les particules subissent une coagulation sous l'effet de FeCl_3 (IV.2.3.2) (Neyens & Baeyens 2003a). Les propriétés de déshydratabilité de la boue sont ainsi améliorées en METIX-AC par rapport à la boue non traitée. Cependant, la rupture d'une partie des floccs formés en procédés METIX-AC-US, sous l'effet de l'agitation mécanique et des ultrasons (Pham *et al.* 2010), peut expliquer une déshydratabilité par METIX-AC-US qui n'est pas significativement différente de celle de METIX-AC.

La siccité et le TSC sont des mesures de la qualité de la déshydratabilité (Saveyn *et al.* 2005) et de la filtrabilité (Lu *et al.* 2001): ces deux paramètres de mesure de la qualité du conditionnement sont donc liés et devraient présenter des tendances similaires, tel qu'observé dans plusieurs études (Laurent *et al.* 2009a). Le fait que la siccité varie significativement contrairement à l'abattement de TSC peut être lié aux incertitudes élevées sur l'abattement de TSC.

L'ordre préférable des procédés pour l'objectif de conditionnement est donc METIX-AC à équivalence de METIX-AC-US à 504 kHz, suivis de METIX-AC-US à 22 kHz.

IV.5 Coût du procédé

Le coût du procédé METIX-AC-US (Équation II-9, Tableau IV-2, Tableau IV-4) est similaire à 22 et 504 kHz à énergie spécifique minimale par rapport au procédé METIX-AC. En effet, la légère réduction ($17 \pm 14\%$) de coût en procédé METIX-AC-US à 22 kHz est en fait attribuable à une augmentation des teneurs initiales de réactif en procédé METIX-AC. À l'inverse, à énergie spécifique acoustique maximale, le coût du procédé METIX-AC-US est jusqu'à 3 fois ($2,1 \pm 0,8$) plus élevé qu'en METIX-AC à 22 kHz et 504 kHz..

Contrairement à la méthode suivie (II.5.4), une prise en compte de la puissance électrique effectivement consommée par le système ultrasonore P_C^{US} , conduirait à élever le coût de la consommation électrique de 8 à 27 fois. De plus, le coût de l'agitation mécanique est négligeable (6 fois plus faible) devant celui du refroidissement, ces deux paramètres représenteraient un total de $316 \pm 12 \text{ \$.t}^{-1}$ bs environ. Les coûts de construction et d'entretien n'ont pas été pris en compte, ce qui conduirait à élever le coût de METIX-AC-US par rapport à METIX-AC. Enfin, quelque soit le procédé, le coût du traitement du lixiviat issu de la déshydratation des boues dépend de l'usage envisagé pour les métaux extraits (I.2.1.1).

La synthèse sur l'ensemble des objectifs par procédé est réalisée en conclusion générale.

IV.6 Hypothèses sur la variation de la taille des particules

Sur la base de l'ensemble des résultats relatifs à la solubilisation des métaux, du P de la DCO, des abattements de TSC et de rapports de siccité, confrontés à la littérature et entre eux, deux hypothèses sont émises sur les caractéristiques de surface et la morphologie des flocs (Swamy & Narayana 2001). En effet, l'ensemble des objectifs est lié au floc (Figure IV-25). De plus, la proportion de particules de taille supérieure à 150 μm , seuil théorique définissant la limitation par la diffusion de pore à 22 kHz (Swamy & Narayana 2001b), est supérieure à 50% en boues B non traitées alors que seul le d_{10} diminue de 2 fois en procédé US à 22 kHz.

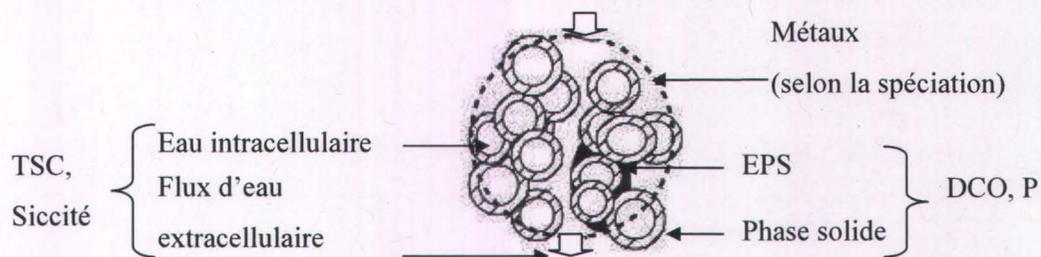


Figure IV-25 Représentation schématique d'un floc biologique après floculation par un polymère cationique (Chung & Lee 2003)

La première hypothèse est une réduction de l'accessibilité aux sites de liaison des métaux aux boues (Luque-Garcia & Luque de Castro 2003) en surface par modification des fonctions de surface et dans le volume. En effet, soit des cavités ponctuelles seraient formées, par analogie aux microfissures locales en minerai (Narayana *et al.* 1997), par désintégration dans le champ ultrasonore mais non accessibles aux bulles de cavitation : le transfert de masse serait ralenti. Soit les cavités voire les canaux ne seraient pas formés car les bulles ne pourraient y accéder. Il en résulte un effet sur la morphologie des flocs tout en conservant une taille de particule globalement inchangée. La différence non significative avec METIX-AC laisse supposer que les effets ne portent qu'en surface.

Plusieurs méthodes permettraient d'étudier cette hypothèse. Il pourrait s'agir d'une étude de la porosité interne des flocs (Chung & Lee 2003) et d'une étude approfondie de la morphologie des pores incluant la mesure de la diffusivité, du rayon moyen des pores, de la surface spécifique et de la tortuosité (Smith & Coackley 1984). Il serait possible de réaliser des essais de complexation avec des solutions synthétiques de métaux en présence de boues, l'utilisation d'un marquage des métaux (métaux radioactifs par exemple) de spéciation proche de celle de Cu. De plus, la méthode de BET (Brunauer *et al.* 1938) permettrait une mesure de la surface spécifique et la mesure de la Capacité d'Echange Cationique (C.E.C.) donnerait une indication de l'augmentation du nombre de sites chargés négativement (Laurent *et al.* 2009b).

La capacité d'échange de cation (CEC) peut être considérée comme étant un indicateur de la présence de matière organique et d'oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse notamment (Alvarez *et al.* 2002). Des modèles cinétiques pourraient être appliqués sur les boues traitées pour déterminer les constantes caractéristiques de la diffusion de pore.

Cette hypothèse expliquerait une variation non significative de la DCO. De plus, le TSC et la siccité mesurent la déshydratabilité (Saveyn *et al.* 2005), c'est-à-dire la capacité à enlever l'eau présente dans les particules et sur ces particules (eau liée). Cependant, la mesure de TSC étant instantanée et la diffusion de l'eau à l'intérieur du floc étant probablement plus lente qu'entre les floes, il est supposé que la mesure de TSC prend davantage en compte l'eau présente entre les particules (eau libre (Vesilind & Hsu 1997)). Cette première hypothèse expliquerait donc une variation non significative de l'abattement de TSC alors que la siccité, mesure prenant en compte davantage l'eau interstitielle et liée à la particule (Vesilind & Hsu 1997), varie significativement à 504 kHz au moins (Kopp & Dichtl 2000). Enfin, cette hypothèse pourrait être confirmée par les propriétés initiales des boues. En effet, la présence de chlorure ferrique issu du traitement primaire en boues A et B (II.1) implique la réduction de la proportion de colloïdes et la formation de floes. Il en résulterait une réduction du nombre et de la force des floes en boues A2 et B.

Une deuxième hypothèse est que la taille des particules effective diminue davantage que la variation mesurée, tel que le suggère la littérature et que cette réduction porte en procédé US et METIX-AC-US, notamment à 22 kHz. Plusieurs sous-hypothèses sont émises. Le temps d'attente entre la réalisation des procédés et la mesure granulométrique aurait un effet significatif sur la taille des particules en procédé US, alors que cet effet ne semble pas significatif en METIX-AC-US. La forme des floes serait alors davantage préservée dans ce deuxième cas sans agitation. Cependant, dans ce cas, une plus grande solubilisation du P et de la DCO pourrait être attendue par ultrasons seuls. De plus, les conditions d'analyse granulométrique, limitant le cisaillement sur les floes, pourraient masquer la présence de particules fines (Annexe 10 : 10.3, 10.4). La comparaison des conditions de mesure granulométrique en boues non traitées ne permet pas de mettre en évidence de différence significative même pour des particules inférieure à 100 μm (donnée non représentée) (Annexe 10, Figure 0-15). Enfin, les propriétés de la boue, telle que la viscosité, pourraient influencer sur la granulométrie et masquer la présence de fines particules. La 3^{ème} et la 1^{ère} sous-hypothèses pourraient être envisagées davantage que la 2^{ème}. Dans ce cas, la variabilité élevée sur les mesures de solubilisation de DCO et d'abattements de TSC pourrait masquer une corrélation à la variation de la taille des particules, tel qu'obtenu dans d'autres études de la littérature.

Cependant, la première hypothèse impliquant la porosité interne semble plus probable que celle d'une mesure non représentative de la taille des particules. Ces deux hypothèses sont confrontées aux objectifs dans la synthèse.

Des mesures de taille des particules impliquent une analogie sphérique. De ce fait, une prise en compte de leur morphologie apporterait des informations plus précises. L'usage d'un équipement tel qu'un microscope à force atomique (AFM) pourrait être intéressant. La mesure pourrait porter seulement aux extrêmes d'énergie spécifique aux deux fréquences, en METIX-AC et en boues non traitées. En effet, ce matériel est difficile (appareil seulement présent à Grenoble) et coûteux d'accès et demanderait de réaliser les mesures le jour même.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Synthèse

Cette recherche se veut d'apporter des avancées originales dans deux domaines d'étude.

Dans un premier temps, la caractérisation de réacteur est réalisée dans l'eau. Des efficacités sonochimiques similaires résultent de l'élévation d'un facteur de trois du rapport $D_{\text{réacteur}}/\text{puissance acoustique volumique à surface émettrice constante}$ entre deux réacteurs. L'efficacité sonochimique acoustique est de 2 à 12 fois plus faible que la valeur obtenue en réacteur de volume 5 fois moindre avec un rapport $D_{\text{transducteur}}/D_{\text{réacteur1}}=40/65$ mm, mais le coût serait de 2 à 16 fois plus faible également. Le réacteur de plus grand rapport $D_{\text{transducteur}}/D_{\text{réacteur}}$ (40/102 mm) est donc choisi à une hauteur d'eau de 252 mm. L'efficacité sonochimique $SE_{KI}=5,5\pm 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$ est environ 1,5 fois plus élevée à 504 kHz qu'à 371 kHz et 2,5 fois plus élevée qu'à 22 kHz. L'efficacité sonochimique décroît lorsque la hauteur d'eau augmente de 29 à 348 mm à 371 et 504 kHz alors que l'effet est non significatif à 22 kHz. L'effet de la fréquence sur la répartition du champ acoustique est une explication avancée. L'effet du rapport diamètre de céramique/diamètre de réacteur, l'effet de la fréquence et l'effet de la hauteur d'eau sur l'efficacité sonochimique peuvent être hiérarchisés dans cet ordre d'importance. Cette conclusion est originale par rapport à la littérature, d'autant plus qu'elle donne plus d'importance à l'effet peu étudié de la configuration de réacteur, et qu'elle relie l'effet de la hauteur d'eau à la fréquence et à la source ultrasonore.

Dans un second temps, dans les conditions définies dans l'eau, le couplage des ultrasons au procédé METIX-AC, appelé le procédé METIX-AC-US, est appliqué aux boues d'épurations. Les performances du couplage sont comparées à celles de METIX-AC pour la décontamination métallique, la conservation des propriétés fertilisantes, le conditionnement des boues et le coût des réactifs et électrique. Le procédé ultrasonore seul est appliqué comme témoin.

En sonification seule, à 22 et 504 kHz, lorsque la taille des particules mesurée par le d_{10} diminue de 20 à 90% entre 0 et $184 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ bs, la solubilisation des métaux augmente par désorption de 3 à 6%. De même, la fraction soluble du P, initialement de $10\pm 2\%$, augmente significativement de $6\pm 3\%$ à 504 kHz et $10\pm 4\%$ à 22 kHz et la DCO ne varie pas significativement. La désagglomération des composantes du floc par dégradation des EPS est supposée avoir lieu sans que la DCO_s n'augmente (Tiehm *et al.* 2001) sensiblement. La dégradation d'une partie des EPS se traduit par des changements structurels des floccs et d'une élévation de leur surface spécifique (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) et du nombre

de sites de liaisons (Laurent *et al.* 2009b), permettant la réadsorption des métaux jusqu'à $3797 \pm 559 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$. Ce phénomène est favorisé sur cette gamme par une taille des particules qui ne varie pas significativement à 504 kHz et diminue de $2,0 \pm 0,6$ fois de 26 ± 3 à $14 \pm 4 \mu\text{m}$ à 22 kHz. En effet, le cuivre est majoritairement lié à la matière organique et aux sulfures dans notre étude (IV.2.2.2). La fraction de zinc est minoritaire dans cette fraction avec un pourcentage de 10% mais il n'est pas observé de différence significative entre les métaux à énergie spécifique acoustique et fréquence données. Par ailleurs, l'eau retenue par les EPS joue le rôle d'écran face aux sites de liaisons potentiels de macromolécules (Neyens *et al.* 2004). A 22 et à 504 kHz, les abattements de TSC sont alors négatifs et la siccité en boue sonifiée conditionnée avec le polymère est moindre que celle de la boue non sonifiée conditionnée. La déshydratabilité de la boue est diminuée en raison d'une adsorption d'eau favorisée par l'augmentation de la surface de contact (Yin *et al.* 2006). La réduction des particules de faible taille (d_{10}) à 22 kHz est également supposée. Le phénomène de refloculation biologique (Feng *et al.* 2009), à l'origine d'une élévation de la déshydratabilité dans d'autres études dans des conditions d'énergie spécifique acoustique similaire, n'est pas observé. Il est donc supposé que dans notre étude, le nombre de particules fines augmente, ce qui réduit la siccité des boues (Huan *et al.* 2009). De plus, les propriétés de la boue peuvent influencer sur la position du phénomène de refloculation. D'ailleurs, la DCO ne varie pas significativement sur la gamme étudiée à 22 et 504 kHz. La solubilisation de la DCO, peut être corrélée à la matière organique, de même qu'aux acides humiques, protéines et polysaccharides (Laurent *et al.* 2009b). La réduction de la siccité à abattement de TSC constant est supposée due : (i) une augmentation de la porosité interne conduisant à retenir davantage d'eau, alors que l'eau entre les particules migre à la même vitesse; (ii) les abattements de TSC et les rendements de solubilisation de DCO ont des variabilités suffisamment élevées pour masquer leur corrélation éventuelle avec les rapports de siccité et des rendements de solubilisation de P respectivement. Dans le cas d'une variation représentative en DCO, ces résultats laissent supposer que la désintégration du floc, à l'origine de la libération des composés organiques présents dans les EPS (substances exopolymériques) (Choi & Yun 2006), n'est pas suffisamment intense pour avoir un effet significatif sur la solubilisation de la DCO. De plus, l'étape de lyse cellulaire, qui demande une énergie spécifique acoustique supérieure à celle nécessaire à la solubilisation de la DCO (Chu *et al.* 2001) est supposée ne pas avoir lieu. La réduction significative de la fraction soluble de P à 22 et 504 kHz au-delà d'une énergie spécifique acoustique donnée peut être attribuable à un phénomène de réadsorption, par analogie avec les métaux.

Quelque soit l'objectif considéré, l'efficacité du procédé METIX-AC-US est similaire à moindre que celle de METIX-AC, tout en augmentant le coût du procédé par la consommation électrique. Dans les conditions de cette étude, les hypothèses de recherche ne sont donc pas vérifiées. Le procédé METIX-AC-US permet une accélération de la cinétique initiale de solubilisation de Zn et non de Cu en boues A2 de ST=0,4%. À une teneur en Cu et Zn 1,7 fois plus grande et 5,7 fois plus grande en matière sèche, à la même fréquence de 22 kHz, ces tendances relatives sont confirmées en termes de décontamination métallique. Dans cette même boue B, la vitesse initiale et le rendement final de solubilisation de Cu et Zn sont d'autant plus élevés que l'énergie spécifique acoustique diminue de 4432 ± 1416 à 182 ± 45 kJ.kg⁻¹ bs, tout en restant non significativement différente à celle de METIX-AC seul. Le rendement de solubilisation en METIX-AC est de $47 \pm 12\%$ pour Cu et $53 \pm 37\%$ pour Zn. Quelle que soit la teneur en matière sèche étudiée, le mécanisme supposé contrôler la solubilisation de Cu et de Zn est la limitation au transfert de masse interne, la diffusion de pore, à 22 kHz. Ce mécanisme a un effet à des temps, à puissance acoustique volumique donnée, ou à des énergies spécifiques acoustiques, plus faibles pour Cu que pour Zn en raison d'une différence de spéciation. Le Cu est majoritairement lié à la matière organique et aux sulfures et en fraction résiduelle alors que le Zn est majoritairement en fraction liée aux oxydes de Fe et de Mn. Plus la disponibilité de l'élément en boues non traitées diminue, plus sa solubilisation est limitée sous l'effet de la réduction de la taille des particules. Avec une taille de particules de 23 à 53 fois plus élevée que la taille de la bulle à la résonance, de 7 µm à 504 kHz, la diffusion de pore n'a pas lieu à 504 kHz. En effet, la taille des particules est trop élevée pour induire des distorsions pendant l'implosion de la bulle (Swamy & Narayana 2001b). De plus, sous l'effet de la désintégration ultrasonore, la réduction de la taille des particules est plus grande lorsque la fréquence diminue (Tiehm *et al.* 2001). Deux hypothèses sont émises au sujet des caractéristiques de surface et de la morphologie des floes : (i) la formation de cavités ponctuelles et la modification des fonctions de surface à taille de la particule globalement inchangée; (ii) une réduction effective de la taille des particules, qui diminue davantage que la variation mesurée (cf. IV.6). Tel qu'observé en US seul, les effets chimiques attendus à 504 kHz sont négligeables sur la solubilisation des métaux. Les effets physiques sont supposés moins limitants à 504 kHz qu'à 22 kHz. En effet, le transport de masse externe est dominé par la diffusion à basse fréquence alors que le micro-mélange devient prépondérant à haute fréquence telle 500 kHz. Le micro-mélange et la diffusion ont une influence sur l'interface eau-solide et de ce fait sur le déroulement des processus chimiques (Del Campo *et al.* 1999). Seul le choix d'une énergie spécifique minimale est caractérisé par un coût du procédé METIX-AC-US similaire à 22 et 504 kHz par rapport au

procédé METIX-AC. Le respect du critère C2 pour Cu et Zn à 504 kHz à $E_s=193\pm 52$ et 760 ± 204 kJ.kg⁻¹ bs est prioritaire devant une réduction de la disponibilité de Zn et une disponibilité faible de Cu, à 22 kHz, lorsque l'énergie spécifique acoustique augmente. Une fréquence de 504 kHz semble donc plus intéressante, en permettant l'extraction de métaux fortement liés à la matière organique tels que Cu, Pb et Cr, en plus de Zn, Cd et Ni davantage présents en fractions plus disponibles. Le phosphore, du fait de sa spéciation, est davantage disponible (Choi *et al.* 2009) que Cu et Zn. Sa solubilisation est attribuable d'une part à une variation des teneurs réactifs de lixiviation superposée à l'augmentation de l'énergie spécifique acoustique ($182\pm 45-4432\pm 109$ kJ.kg⁻¹ bs). En effet, le rendement de solubilisation du P semble augmenter lorsque la teneur en H₂SO₄ augmente mais semble limité par la présence de FeCl₃ (Beauchesne 2003). Cette élévation progressive de la solubilisation du P laisse supposer une variation des propriétés chimiques et physiques des particules, non quantifiée en granulométrie (cf. IV.6) en METIX-AC-US. Ces variations de rendement et granulométriques peuvent être corrélées, puisqu'elles ne sont pas significativement différentes de celles de METIX-AC (rendement de $33\pm 21\%$). En revanche, à 22 et 504 kHz, la DCO ne semble pas varier lorsque la teneur des réactifs augmente (Beauchesne 2003) voire que la taille des particules diminue quand l'énergie spécifique augmente. Le rendement de solubilisation n'est pas significativement différent de celui de METIX-AC ($16\pm 9\%$). Or en conditions acides et oxydantes, les protéines des substances exo-polymériques (EPS), corrélées à la DCO (Feng *et al.* 2009), subissent une modification de leur forme naturelle et les liaisons glycosidiques sont hydrolysées. La force du floc, augmentée par la coagulation (Neyens & Baeyens 2003a), est réduite par un pH acide de 2-2,5 et le cisaillement (Pham *et al.* 2010) de l'agitation mécanique en METIX-AC ou des ultrasons en METIX-AC-US. De ce fait, après ajout de polymère chimique, l'obtention d'abattements de TSC non significativement différents entre procédés METIX-AC ($70\pm 9\%$) et METIX-AC-US à 22 et 504 kHz peut être expliquée. De plus, l'obtention d'un minimum de rapport de siccité de la boue traitée par rapport à la boue non traitée, en procédé METIX-AC-US peut être expliqué par le fait, qu'à taille de particule inchangée, l'altération des propriétés de surface réduit la force du floc en METIX-AC-US. La même tendance est observée en sonification seule.

Le caractère original de cette mise au point de procédé repose dans une étude à basses et hautes fréquences dans la perspective d'une application du couplage ultrasons-lixiviation chimique à l'échelle de stations d'épuration. Des mécanismes en procédés ultrasonores et en couplage sont supposés dans la matrice complexe des boues d'épuration et les multiples objectifs sont reliés par des hypothèses sur la taille et morphologie des floccs. Les études de la littérature portent souvent à l'échelle analytique sur un seul objectif sans calcul de coût.

Perspectives

Plusieurs perspectives sont recherchées et critiquées pour évaluer la faisabilité d'une amélioration des performances du procédé METIX-AC-US par rapport à METIX-AC sur l'ensemble des objectifs.

Les propriétés de déshydratabilité de la boue non traitée, en termes de présence et de taille des floccs et le phénomène de défloculation sous l'effet du temps de conservation (Commenges-Bernole & Marguerie 2009) peuvent expliquer les résultats relatifs à la qualité du conditionnement. De même, la distribution granulométrique initiale de la boue et les caractéristiques initiales des floccs biologiques peuvent expliquer en partie l'effet des ultrasons en décontamination métallique en présence de réactifs de lixiviation. Le dopage d'une boue par agitation intermittente à température ambiante serait préférable pour conserver une teneur en matière sèche après dopage similaire à celle avant dopage, et limiter la destruction des floccs. Une limitation du temps de conservation serait également préférable. Une étude avec une boue activée sans traitement physico-chimique préalable permettrait de s'affranchir de l'effet de cette étape sur les colloïdes puis sur les boues activées elles-mêmes.

Il est donc supposé qu'une modification des propriétés de la boue pourrait apporter une amélioration pour l'objectif de déshydratabilité à condition de choisir des temps et puissances acoustiques volumiques optimaux faibles. En effet, une valeur optimale de 30 sec ($I_{US}=0,08-0,1 \text{ W.cm}^{-2}$) à 2,5 min ($I_{US}=0,04 \text{ W.cm}^{-2}$) est déterminée aux minimas d'eau liée (69-91% de réduction) ($f=20 \text{ kHz}$) (Yin *et al.* 2006). Or, dans notre étude, l'intensité acoustique varie entre $0,7$ et $3,4 \text{ W.cm}^{-2}$, à 22 kHz . En supposant les boues comparables, un temps de sonification optimal de l'ordre de quelques minutes serait nécessaire. Une autre étude rapporte une énergie spécifique acoustique maximale de $800 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ pour améliorer la déshydratabilité des boues (Feng *et al.* 2009). À cette énergie spécifique dans nos travaux en boues B, il est possible de réduire le temps de traitement total à 60 min par rapport à l'objectif de décontamination métallique. D'ailleurs, sur cet objectif, à 22 kHz , lorsque l'énergie spécifique acoustique est multipliée de 15 à 20 fois, les vitesses et rendements de solubilisation significativement moindres en procédé METIX-AC-US sont obtenus en boues A2 par rapport à METIX-AC. Le fait que les tendances soient les mêmes entre boues A2 et B laisse supposer que les propriétés de la boue ont une influence moindre que l'énergie spécifique acoustique sur l'objectif de décontamination métallique. De plus, le rendement acoustique est significativement plus élevé en boues B, les conditions en boues B sont donc favorisées. Les objectifs de décontamination métallique et de déshydratabilité semblent donc être favorisés lorsque l'énergie spécifique acoustique diminue. Il en est de même pour la

conservation des propriétés fertilisantes et le coût. Cette conclusion ne peut qu'être supposée à 504 kHz sur la base des interprétations mécanistiques données plus haut. Il est de ce fait préférable de choisir un temps et une puissance acoustique volumique les plus faibles, puis d'augmenter la puissance acoustique volumique à temps de sonification donné et enfin moins intéressant d'augmenter le temps de sonification. De plus, une élévation de l'énergie spécifique acoustique ($<70000 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$) donc du coût réduit davantage l'efficacité pour la décontamination métallique du procédé METIX-AC-US par rapport au procédé METIX-AC.

Une application des ultrasons avant ou après la lixiviation chimique n'est pas supposée apporter d'amélioration, car l'effet de réduction de taille des particules serait respectivement supérieur à similaire à l'application simultanée.

Dans ces conditions, il serait possible d'étudier l'effet du procédé METIX-AC-US sur la qualité du conditionnement à 504 et 22 kHz pour comparaison sur une gamme d'énergie spécifique acoustique incluant $800 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ bs}$ dans une boue municipale dont les propriétés seraient moins altérées que celle des boues B. Une étude de l'effet de la dose de polymère permettrait de sélectionner la dose, inférieure voire supérieure à celle de METIX-AC, correspondant à une déshydratabilité maximale. Dans le cas d'une perte de déshydratabilité, le coût associé au conditionnement chimique et au transport résultant devrait être compensé par une amélioration des autres objectifs visés.

De plus, la décontamination métallique par METIX-AC-US à 504 kHz et 22 kHz pour comparaison pourrait être étudiée dans un type de boues différent de boues municipales. Une boue industrielle (Xie *et al.* 2009a), selon son origine, pourrait être intéressante en variant la teneur en matière organique par rapport aux boues municipales. De plus, il est supposé qu'une modification de certains paramètres technologiques pourrait améliorer les performances de METIX-AC-US par rapport à METIX-AC, tel que favoriser la diffusion de pore tout en gardant un rapport taille de particules/taille de bulles élevé. L'effet du temps de sonification, la puissance acoustique volumique et la fréquence a été discuté précédemment. Plusieurs autres paramètres sont supposés influencer sur la répartition du champ ultrasonore, en réacteur discontinu et continu, tels que :

- le nombre et la répartition (axiale, radiale) des transducteurs dans le réacteur;
- la forme de la source ultrasonore (sonde, transducteur circulaire);
- la configuration du réacteur définit la surface de contact entre les boues et la source ultrasonore. De plus, la répartition de la matière et le degré de mélange, sous l'effet de

l'agitation (mécanique, pompe) et acoustique, pourraient être quantifiés par la mesure de la distribution des temps de séjour.

Si cette hypothèse se vérifiait à l'échelle pilote par une amélioration des résultats relatifs à chaque objectif par le couplage, une application du couplage à l'échelle de la station d'épuration serait envisageable.

Il serait alors possible de déterminer l'aptitude des ultrasons en présence de réactifs de lixiviation à apporter une amélioration significative sur l'ensemble des objectifs du procédé METIX-AC simultanément sur différents types de boues. Cette conclusion pourrait être tirée dans des conditions d'énergie spécifique acoustique telles que le coût des ultrasons est calculé inférieur ou égal à celui de METIX-AC.

Peu d'études en fait mettent en évidence une amélioration de la solubilisation des métaux en boues par la lixiviation assistée par ultrasons. Une application en minerai présente, selon les conditions opératoires toutefois, plus souvent une amélioration de la solubilisation pour des applications analytiques (Rao et al. 1997), (Avvaru et al. 2006) et industrielles. Une application en sol demanderait une mise en suspension à des teneurs d'environ 3-4% ce qui rendrait le procédé coûteux.

Tel que pratiqué dans la littérature (Laurent *et al.* 2009b), les ultrasons seuls pourraient être utilisés pour augmenter le nombre de sites d'adsorption des métaux ou d'autres contaminants dans les boues. Une étude approfondie pourrait inclure une identification et quantification des groupements fonctionnels du floc, la quantification des solides volatiles en suspension, de la DCO, des protéines, acides humiques et polysaccharides (Laurent *et al.* 2009b). Les effets chimiques des ultrasons seuls et en procédé METIX-AC-US sur la nature, le nombre et la disponibilité (Laurent *et al.* 2009b) des sites de fixation des métaux dans les floes pourraient ainsi être étudiés dans leurs mécanisme. Cette approche serait complémentaire des études de spéciation en boues décontaminées.

Le couplage METIX-AC-US pourrait être appliqué à d'autres objectifs que la décontamination métallique et le conditionnement. En effet, la présence de composés organiques toxiques en boues d'épuration demanderait d'étudier l'efficacité des procédés METIX-AC et METIX-AC-US sur leur dégradation et sur celle des sous-produits, en fonction de leur toxicité. La réglementation européenne comporte des seuils limites de composés organiques toxiques en boues avant épandage (Union Européenne 2000) (I.1.1.3.4). Des paramètres tels que la fréquence, l'énergie spécifique acoustique pourraient être variés.

D'une manière générale, la valorisation des boues traitées par METIX-AC ou METIX-AC-US dans certaines conditions demande le respect des critères d'épandage mais aussi de tenir

compte de l'accumulation dans le sol. En effet, le nombre d'application des boues sur les sols peut être limité par un effet d'accumulation des métaux (publication sur la spéciation des métaux dans les sols ayant reçu des boues traitées par METIX-AC: (Barraoui *et al.* 2008d)).

De plus, les critères sur les pathogènes et les odeurs étant respectés par METIX-AC, il est probable qu'ils le soient en procédé METIX-AC-US.

D'un point de vue méthodologique, une étude de la variation de la granulométrie en fonction du temps de traitement permettrait de comprendre plus précisément les mécanismes. De plus, une mesure de la taille des particules le jour même de l'analyse, une nouvelle optimisation des conditions d'analyse granulométrique seraient nécessaires.

D'une manière générale, l'utilisation d'autres indicateurs de la décontamination métallique, de spéciation similaires à Cu (Cr, Pb) et Zn (Cd, Ni), et des propriétés fertilisantes permettent de valider un procédé par rapport à ces différents objectifs.

Une analyse de cycle de vie pourrait être réalisée sur le procédé METIX-AC.

En caractérisation de réacteur, une étude à plus grande échelle de l'effet de la configuration de réacteur serait intéressante à plusieurs fréquences, telles que 20 et 371/504 kHz.

Une quantification du transport de masse selon la fréquence et la configuration de réacteur, par chimiluminescence et électrochimie, une étude de l'effet de la source ultrasonore, réacteur cup-horn vs sonotrode (Dion 2009) sur le champ acoustique seraient intéressantes en eau. Ces études permettraient d'approfondir la caractérisation de réacteurs par une voie différente des méthodes chimiques et calorimétriques utilisées habituellement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adeyuyi, Y.G. 2001. Sonochemistry: environmental science and engineering applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(22): 4681-4715.
- Adeyuyi, Y.G. 2005. Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotochemical oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 39(10): 3409-3420.
- AFNOR 1986. Eaux méthodes d'essai : recueil de normes françaises, 3^{ème} éd. Paris, France : AFNOR, 624 p.
- AFNOR 1997. *Qualité de l'eau: recueil de normes françaises - Tome 3 Méthodes d'analyse Éléments majeurs, autres éléments et composés minéraux.* 2^{ème} éd., Paris, France: AFNOR, 370 p.
- AFNOR 2006. *NF U 44-051 révisée.* Paris, France: AFNOR.
- Alvarez, E.A., Mochon, M.C., Sanchez, J.C.J. et Rodriguez, M.T. 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47(7): 765-775.
- Andreas Hettich GmbH & Co. KG 2009. *Universal 320/320 R - Mode d'emploi.* Hettich Zentrifugen.
- Antonelli, M.L., Calace, N., Centioli, D., Petronio, B. M. et Pietroletti, M. 2001. Complexing capacity of different molecular weight fractions of sedimentary humic substances. *Anal. Lett.* 34(6): 989-1002.
- APHA, AWWA et WPCF 1989. *Standard methods for the examination of water and wastewater.* 17th Edition, Washington, États-Unis: American Public Health Association, 150 p.
- Asakura, Y., Nishida, T., Matsuoka, T. et Koda, S. 2008. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. *Ultrason. Sonochem.* 15(3): 244-250.
- Asakura, Y., Yasuda, K., Kato, D., Kojima, Y. et Koda, S. 2008. Development of a large sonochemical reactor at a high frequency. *Chem. Eng. J.* 139(2): 339-343.
- Ashokkumar, M. et Grieser, F. 1999. Ultrasound assisted chemical processes. *Rev. Chem. Eng.* 15(1): 41-83.

- Atmaca, E. 2009. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.* 163(1): 109-114.
- Avvaru, B., Roy, S.B., Chowdhury, S., Hareendran, K.N. et Pandit, A.B. 2006. Enhancement of the leaching rate of uranium in the presence of ultrasound. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(22): 7639-7648.
- Avvaru, B., Roy, S.B., Ladola, Y., Chowdhury, S., Hareendran, K.N. et Pandit, A.B. 2007. Sono-chemical leaching of uranium. *Chem. Eng. Proc.* 47(12): 2107-2113.
- Balkanski, M. et Sébenne, C. 1969. *Physique - 2. Ondes et phénomènes vibratoires*, éd. Paris, France: Dunod, 310p.
- Barraoui D., M. Labrecque et J.F. Blais (2010) Effect of decontamination of spiked sewage sludge on maize growth, bioaccumulation and leaching of metals. *J. Environ. Eng.* (submitted paper)
- Barraoui, D., Labrecque, M. et Blais, J.F. 2008. Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part I: Effects on sludge quality and leaching of chemicals. *Bioresour. Technol.* 99(5): 1433-1449.
- Barraoui, D., Labrecque, M. et Blais, J.F. 2008. Decontamination of sludge by the METIX-AC process. Part II: Effects on maize growth and bioaccumulation of metals. *Bioresour. Technol.* 99(5): 1450-1464.
- Baratto, G., Caligaris, M. et Guibelin, E. 2005. Procédé SAPHIR : Retour d'expérience d'un an d'exploitation. in: *Conférence de l'Office International de l'eau*, Septembre 2005
- Beauchesne, I. 2003. *Procédé de décontamination des boues d'épuration municipales: analyse de l'effet des conditions opératoires sur la performance du procédé*. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau Terre et Environnement, Université du Québec, Québec, Québec, Canada, 171 p.
- Beauchesne, I., Cheikh, R.B., Mercier, G., Blais, J.F. et Ouarda, T. 2007. Chemical treatment of sludge: In-depth study on toxic metal removal efficiency, dewatering ability and fertilizing property preservation. *Water Res.* 41(9): 2028-2038.
- Benmoussa, H., Blais, J.F., Meunier, N., Tyagi, R.D. et Sasseville, J.L. 1997. Conditioning and dewatering of sewage sludge treated by a toxic metal removal process. *Can. J. Civil Eng.* 24: 716-722.
- Berlan, J. et Mason, T.J. 1992. Sonochemistry: from research laboratories to industrial plants. *Ultrasonics* 30(4): 203-212.

- Bien, J. et Wolny, L. 1997. Changes of some sewage sludge parameters prepared with an ultrasonic field. *Water Sci. Technol.* 36(11): 101-106.
- Blais, J.F., Dufresne, S. et Mercier, G. 1999. État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau* 12(4): 687-711.
- Blais, J.F., Meunier, N., Mercier, G., Drogui, P. et Tyagi, R.D. 2004. Pilot plant study of simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching. *J. Environ. Eng.* 130(5): 516-525.
- Blais, J.F., Meunier, N., Sasseville, J.L., Tyagi, R.D., Mercier, G. et Hammy, F. 2005. *Hybrid chemical and biological process for decontaminating sludge from municipal sewage*. Brevet No. US 6 855 256 B2, déposé le 1^{er} Février 2002, délivré le 15 Février 2005.
- Blais, J.F., Meunier, N. et Mercier, G. 2010. New technologies for toxic metals removal from contaminated sites. *Recent Patents Eng.* 4(1): 1-6.
- Blais, J.F. et J.L. Sasseville 1997. Analyse technico-économique des procédés de décontamination des boues d'épuration municipales. *Vecteur Environ.*, 30(3): 25-39.
- Bougrier, C., Carrère, H. et Delgenès, J.P. 2005. Solubilization of waste-activated sludge by ultrasonic treatment. *Chem. Eng. J.* 106(2): 163-169.
- Bougrier, C., Albasi, C., Delgenès, J. P. et Carrère, H. 2006. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilization and anaerobic biodegradability. *Chem. Eng. Proc.* 45(8): 711-718.
- Bradl, H. B. 2005. *Heavy Metal in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, éd. Amsterdam, Pays-Bas : Elsevier, 269 p.
- Brisset, J.L., Roussy, J., Pétrier, C., Gondrexon, N. et Evstratov, A. 2002. "Procédés d'oxydation avancée et procédés émergents pour la dépollution". In: *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*, Hnatiuc, E., 191-200. Paris, France: Lavoisier.
- Brotchie, A., Ashokkumar, M. et Grieser, F. 2008. Sonochemistry and Sonoluminescence under Simultaneous High- and Low-Frequency Irradiation. *J. Phys. Chem.* 112(22): 8343-8348.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2): 309-319.

- Cai, Q.-Y., Mo, C.-H., Wu, Q.-T., Zeng, Q.-Y. et Katsoyiannis, A. 2007. Concentration and speciation of heavy metals in six different sewage sludge-composts. *J. Hazard. Mater.* 147(3): 1063-1072.
- Carbonell, G., Pro, J., Gomez, B. M. M., Fernandez, C., Alonso, E. et Tarazona, J. V. 2009. Sewage sludge applied to agricultural soil : Ecotoxicological effects on representative soil organisms. *Ecotox. Environ. Saf.* 72: 1309-1319.
- CEMAGREF - Centre de Lyon 2010. *Communication avec Jean-Marc Choubert, CEMAGREF (Thème de recherche: Systèmes intensifs: Biofiltration, biologie des boues activées, prétraitements (traitement des graisses, dégrillages), clarification, modélisation)) sur les teneurs de DCO en boues d'épuration, France*
- Chan, L.C., Gu, X. Y. et Wong, J. W. C. 2003. Comparison of bioleaching of heavy metals from sewage sludge using iron- and sulfur-oxidizing bacteria: Sludge Management Entering the 3rd. Millennium. *Adv. Environ. Res.* 7(3): 603-607.
- Chang, Z., Ambe, S., Takahashi, K. et Ambe, F. 2006. A study on the metal binding of humic acid by multitracer technique. *Radiochim. Acta* 94: 37-46.
- Charbonneau, H., Hébert, M. et Jaouich, A. 2001. Portrait de la valorisation agricole des matières résiduelles fertilisantes au Québec partie 2: Contenu en éléments fertilisants et qualité environnementale. *Vecteur environnement* 34(1): 56-60.
- Chipasa, K.B. 2003. Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manag.* 23(2): 135-143.
- Choi, H.-J., Choi, C.-H. et Lee, sec.-M. 2009. Analyses of phosphorus in sewage by fraction method. *J. Hazard. Mater.* 167(1-3): 345-350.
- Choi, S.B. et Yun, Y.-S. 2006. Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium study and investigation of mechanisms. *J. Hazard. Mater.* 138(2): 378-383.
- Chu, C.P., Chang, B.-V., Liao, G. sec., Jean, D. sec. et Lee, D. J. 2001. Observations on changes in ultrasonically treated waste-activated sludge. *Water Res.* 35(4): 1038-1046.
- Chung, H.Y. et Lee, D. J. 2003. Porosity and interior structure of flocculated activated sludge floc. *J. Colloid Interface Sci.* 267(1): 136-143.
- Commenges-Bernole, N. et Marguerie, J. 2009. Adsorption of heavy metals on sonicated activated sludge. *Ultrason. Sonochem.* 16(1): 83-87.

- Conseil Général du Bas-Rhin 2009. *Traitement des boues d'épuration sur lits plantés de roseaux - Dispositif de suivi de 3 installations dans le Bas-Rhin*. Bas-Rhin, France : Conseil Général du Bas-Rhin
- Contamine, R.F., Wilhelm, A. M., Berlan, J. et Delmas, H. 1995. Power measurement in sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* 2(1): S43-S47.
- Crum, L.A. 1995. Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist. *Ultrason. Sonochem.* 2(2): S147-S152.
- Degrémont 1989. *Mémento technique de l'eau*, éd. Paris, France : Degrémont, 592 p.
- de La Rochebrochard d'Auzay, S., Blais, J.-F. et Naffrechoux, E. 2010. Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations. *Ultrason. Sonochem.* 17: 547-554.
- de La Rochebrochard, S., Chiha, M., Hamdaoui, O., Suptil, J., Blais, J.F. et Naffrechoux, E. 2008. *A new insight in cavitation yield of high frequency ultrasound reactors*. Poster, 11th Meeting of the European Society of Sonochemistry, La Grande Motte, France, 1 p.
- Del Campo, F.J., Coles, B. A., Marken, F., Compton, R. G. et Cordemans, E. 1999. High-frequency sonoelectrochemical processes: mass transport, thermal and surface effects induced by cavitation in a 500 kHz reactor. *Ultrason. Sonochem.* 6(4): 189-197.
- Desjardins, M.A. et Brière, F. G. 1994. Caractérisation de boues d'étangs aérés facultatifs. *Sci. Tech. Eau* 27(4): 45-56.
- Dewil, R., Baeyens, J. et Appels, L. 2007. Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content. *J. Hazard. Mater.* 144(3): 703-707.
- Dewil, R., Baeyens, J. et Goutvrind, R. 2006. Ultrasonic treatment of waste activated sludge. *Environ. Progr.* 25(2): 121-128.
- Dion, J.-L. 2009. Contamination-free high capacity converging waves sonoreactors for the chemical industry. *Ultrason. Sonochem.* 16(2): 212-220.
- DRIRE. 2004. *Eléments techniques concernant les odeurs (source Sources INERIS et industries et techniques n° 725)*
http://www.drire.gouv.fr/picardie/environnementV2/PAGE_ODEURS.HTML
 (consultation le 23/06/08).
- Duthil, J. et Henin, S. 1971. *Eléments d'écologie et d'agronomie - Tome 2 : exploitation et*

- amélioration du milieu, bases d'une nutrition efficace du végétal*. Paris, France : Baillière, 1313 p.
- Duvaud, E., Mugnier, E., Gazzo, A. et Aubain, P. 1999. *Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde*. Paris, France: ADEME Éditions, 134 p.
- Eder, B. et Günthert, F. W. 2002. Practical experience of sewage sludge disintegration by ultrasound. *Ultrasound in Environmental Engineering*. TUHH Reports on Sanitary Engineering. 173-188.
- Ensminger, D. *Ultrasonic: The Low and High-Intensity-Applications*. New York, United-States : Marcel Dekker, 600 p.
- Entezari, M.H. et Kruus, P. 1994. Effect of frequency on sonochemical reactions I. Oxidation of iodide. *Ultrason. Sonochem.* 1(2): S75-S79.
- Entezari, M.H. et Kruus, P. 1996. Effect of frequency on sonochemical reactions II. Temperature and intensity effects. *Ultrason. Sonochem.* 3(1): 19-24.
- Environnement Québec 2004. *Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes: critères de référence et normes réglementaires*, Québec, Québec, Canada: Direction du milieu rural, 127 p.
- Environnement Québec. 2000. *Politique québécoise de gestion des matières résiduelles 1998-2008*. http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/mat_res/politique-mat-res-98-08.pdf (consultation le 07/06/01).
- Erden, G. et Filibeli, A. 2010. Ultrasonic Pre-Treatment of Biological Sludge: Consequences for Disintegration, Anaerobic Biodegradability, and Filterability. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85(1): 145-150.
- Euzéby, J.P. 1998. *Dictionnaire de Bactériologie Vétérinaire*. <http://www.bacterio.cict.fr/bacdico/> (consultation le 01/02/2010).
- Fachinger, C. 2005. *Quelques notions pour l'utilisation des générateurs et des réacteurs à ultrasons*, Rapport interne, Laboratoire Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie, France : LCME, 21 p.
- Feng, X., Deng, J., Lei, H., Bai, T., Fan, Q. et Li, Z. 2009. Dewaterability of waste activated sludge with ultrasound conditioning. *Bioresour. Technol.* 100(3): 1074-1081.

- Fischer, C.H., Hart, E. J. et Henglein, A. 1986. Ultrasonic irradiation of water in the presence of oxygen $^{18}O_2$: isotope exchange and isotopic distribution of hydrogen peroxide. *J.Phys. Chem.* 90: 1954-1956.
- Flint, E.B. et Suslick, K. sec. 1991. The Temperature of Cavitation. *Science* (253): 1397-1398.
- Forstner, U., Calmano, W., Conradt, K., Jaksh, H., Schimkus, C. et Schoer, J. 1981. "Chemical speciation of heavy metals in solid waste materials (sewage sludge, mining wastes, dredged materials, polluted sediments) by sequential extraction". In: *Heavy metals in the environment.*, Commission of the European Communities and World Health Organisation, 698-704. Edinburgh, United Kingdom: Cep Consultants Ltd.
- Fuentes, A., Llorens, M., Saez, J., Aguilar, M. I., Ortuno, J. F. et Meseguer, V. F. 2004. Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilized sewage sludges. *J. Hazard. Mater.* 108(3): 161-169.
- García-Miragaya, J. et Sosa, A. M. 1994. Trace metals in Valencia lake (Venezuela) sediments. *Water, Air, & Soil Pollution* 77(1): 141-150.
- Gauthier, R. et Jalbert, J. M. 1991. Les coûts de gestion des boues de stations d'épuration. *Sci. Tech. Eau* 24: 269-276.
- Gielen, G.J.H.P., Heuvel, M. R. v. d., Clinton, P. W. et Greenfield, L. G. 2009. Factors impacting on pharmaceutical leaching following sewage application to land. *Chemosphere* 74(4): 537-542.
- Gobbels, F.-J. et Puttmann, W. 1997. Structural investigation of isolated aquatic fulvic and humic acids in seepage water of waste deposits by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Res.* 31(7): 1609-1618.
- Gómez-Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D. et Morales, E. 1999. Metal readsorption and redistribution during the analytical fractionation of trace elements in oxic estuarine sediments. *Anal. Chim. Acta* 399(3): 295-307.
- Graczyk, T.K., Kacprzak, M., Neczaj, E., Tamang, L., Graczyk, H., Lucy, F. E. et Girouard, A. sec. 2008. Occurrence of *Cryptosporidium* and *Giardia* in sewage sludge and solid waste landfill leachate and quantitative comparative analysis of sanitization treatments on pathogen inactivation. *Environ. Res.* 106(1): 27-33.
- Gronroos, A., Kyllonen, H., Korpijarvi, K., Pirkonen, P., Paavola, T., Jokela, J. et Rintala, J. 2005. Ultrasound assisted method to increase soluble chemical oxygen demand

- (SCOD) of sewage sludge for digestion: Ninth Conference of the European Society of Sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* 12(1-2): 115-120.
- Hamdaoui, O., Djeribi, R. et Naffrechoux, E. 2005. Desorption of Metal Ions from Activated Carbon in the Presence of Ultrasound. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(13): 4737-4744.
- Harter, R.D. et Naidu, R. 1995. Role of Metal-Organic Complexation in Metal Sorption by Soils. *Adv. Agron.* 55: 219-263.
- Hernandez, T., Moreno, J. I. et Costa, F. 1988. Characterization of Sewage Sludge Humic Substances. *Biol. Waste* 26: 167-174.
- Hoffmann, M.R., Hua, I. et Hochemer, R. 1996. Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water: Proceedings of the Symposium on the Chemical Effects of Ultrasound in the 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. *Ultrason. Sonochem.* 3(3): S163-S172.
- Horst, C. et Hoffmann, U. 1999. Design, operation and characterization of ultrasound reactors. *Ultrasound in Environmental Engineering. TUHH Reports on Sanitary Engineering.* 25: 77-90.
- Hristozov, D., Domini, C. E., Kmetov, V., Stefanova, V., Georgieva, D. et Canals, A. 2004. Direct ultrasound-assisted extraction of heavy metals from sewage sludge samples for ICP-OES analysis. *Anal. Chim. Acta* 516(1-2): 187-196.
- Hua, I. et Hoffmann, M. R. 1997. Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology. *Environ. Sci. Technol.* 31(8): 2237-2243.
- Huan, L., Yiyang, J., Mahar, R. B., Zhiyu, W. et Yongfeng, N. 2009. Effects of ultrasonic disintegration on sludge microbial activity and dewaterability. *J. Hazard. Mater.* 161(2-3): 1421-1426.
- Huber 2004. *Minichiller - Notice d'utilisation* . Huber, Essex, Great-Britain, 10 p.
- Iida, Y., Yasui, K., Tuziuti, T. et Sivakumar, M. 2005. Sonochemistry and its dosimetry: *Microchem. J.* 80(2): 159-164.
- Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A. et Sakakibara, M. 2006. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13(4): 313-320.
- Ionescu, sec.G. et Popa, N. 2002. *On the mechanism of potassium iodide sonolytic oxidation in deoxygenated aqueous solutions. [ii] kinetic model of the saturation effect.* Department of Inorganic Chemistry, University of Bucharest, Romania

- Ji, J., Lu, X., Cai, M. et Xu, Z. 2006. Improvement of leaching process of Geniposide with ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 13(5): 455-462.
- Jorand, F., Zartarian, F., Thomas, F., Block, J. C., Bottero, J. Y., Villemin, G., Urbain, V. et Manem, J. 1995. Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs. *Water Res.* 29(7): 1639-1647.
- Joyce, E., Phull, S. S., Lorimer, J. P. et Mason, T. J. 2003. The development and evaluation of ultrasound for the treatment of bacterial suspensions. A study of frequency, power and sonication time on cultured *Bacillus* species. *Ultrason. Sonochem.* 10(6): 315-318.
- Kang, Y.W., Cho, M.-J. et Hwang, K.-Y. 1999. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Res.* 33(5): 1247-1251.
- Kar, R.N., Sukla, K. M., Swamy, K. M., Panchanadikar, V. V. et Narayana, K. L. 1996. Bioleaching of Lateritic Nickel Ore by Ultrasound. *Metall. Mater. Trans. B Process. Metall. Mater. Process. Sci.* 27B: 351-354.
- Katsiris, N. et Kouzeli-katsir, A. 1987. Bound water content of biological sludges in relation to filtration and dewatering. *Water Res.* 21 (11): 1319-1327.
- Kazi, T.G., Jamali, M. K., Siddiqui, A., Kazi, G. H., Arain, M. B. et Afridi, H. I. 2006. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples. *Chemosphere* 63(3): 411-420.
- Kimura, T., Sakamoto, T., Leveque, J.-M., Sohmiya, H., Fujita, M., Ikeda, sec. et Ando, T. 1996. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction: Proceedings of the Symposium on the Chemical Effects of Ultrasound in the 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. *Ultrason. Sonochem.* 3(3): S157-S161.
- Kinniburgh, D.G., Milne, C. J., Benedetti, M. F. , Pinheiro, J. P., Filius, J., Koopal, L. K. et Van Riemsdijk, W. H. 1996. Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* 30(5): 1687-1698.
- Kirpalani, D.M. et McQuinn, K. J. 2006. Experimental quantification of cavitation yield revisited: focus on high frequency ultrasound reactors. *Ultrason. Sonochem.* 13(1): 1-5.
- Koda, S., Kimura, T., Kondo, T. et Mitome, H. 2003. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. *Ultrason. Sonochem.* 10(3): 149-156.

- Kojima, Y., Koda, sec. et Nomura, H. 1998. Effects of Sample Volume and Frequency on Ultrasonic Power in Solutions on Sonication. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37: 2992-2995.
- Kondo, T., Misik, V. et Riesz, P. 1996. Sonochemistry of cytochrome c. Evidence for superoxide formation by ultrasound in argon-saturated aqueous solution: Proceedings of the Symposium on the Chemical Effects of Ultrasound in the 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. *Ultrason. Sonochem.* 3(3): S193-S199.
- Kopp, J., Dichtl, N. 2000 Prediction of full-scale dewatering results by determining the water distribution of sewage sludges. *Water Sci. Technol.* 42(9): 141-149.
- Kuijpers, M.W.A., Kemmere, M. F. et Keurentjes, J. T. F. 2002. Calorimetric study of the energy efficiency for ultrasound-induced radical formation. *Ultrasonics* 40(1-8): 675-678.
- Kumar, L., Ranjan, R. et Sabumon, P. C. 2008. Development of an ecologically sustainable wastewater treatment system. *Water Sci.Tech.* 58 (1): 7-12.
- Laborde, J.L., Bouyer, C., Caltagirone, J. P. et Gerard, A. 1998. Acoustic cavitation field prediction at low and high frequency ultrasounds: Ultrasonics International 1997. *Ultrasonics* 36(1-5): 581-587.
- Lambert, A., Pralus, Y. et Rivenez, J. 1997. *Ultrasons propagation des ondes ultrasonores niveau 1*, 2^{ème} éd. Senlis, France : Centre Technique des Industries Mécaniques, 43 p.
- La Mer, V. K. et Healy, Y. W. 1966. Solid-liquid separation, H.M.S.O.
- Laurent, J., Casellas, M. et Dagot, C. 2009. Heavy metals uptake by sonicated activated sludge: Relation with floc surface properties. *J. Hazard. Mater.* 162(2-3): 652-660.
- Laurent, J., Pierra, M., Casellas, M., Pons, M. N. et Dagot, C. 2009. Activated Sludge Properties After Ultrasonic and Thermal Treatments and Their Potential Influence on Dewaterability . *J. Resid. Sci. Tech.* 6(1): 19-25.
- Leighton, T.G. 2007. What is ultrasound ? : Effects of ultrasound and infrasound relevant to human health. *Progr. Biophys. Mol. Bio.* 93(1-3): 3-83.
- Little, C., El-Sharif, M. et Hopher, M. J. 2007. The effect of solution level on calorific and dosimetric results in a 70 kHz tower type sonochemical reactor. *Ultrason. Sonochem.* 14(3): 375-379.
- Liu, Y., Ma, L., Li, Y. et Zheng, L. 2007. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere* 67(5): 1025-1032.

- Löning, J.-M., Horst, C. et Hoffmann, U. 2002. Investigations on the energy conversion in sonochemical processes. *Ultrason. Sonochem.* 9(3): 169-179.
- Lu, M.C., Lin, C. J., Liao, C. H., Ting, W. P. et Huang, R. Y. 2001. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. *Water Sci. Tech.* 44 (10): 327-332.
- Luche, J. L. 1998. *Synthetic Organic Sonochemistry*, éd. New York, États Unis: Plenum Press, 431 p.
- Luque de Castro, M.D. et Capote, F. P. 2007. "Ultrasound-assisted leaching". In: *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry: Analytical Applications of Ultrasound*, Volume 26, éd., 99-142. : Elsevier.
- Luque-Garcia, J.L. et Luque de Castro, M. D. 2003. Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends Anal Chem* 22(1): 41-47.
- Mamba, sec. et Kratochvil, B. 1994. Application of ultrasound of environmental dissolution of environmental samples for elemental analysis. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 60(60): 295-302.
- Margulis, M.A. et Margulis, I. M. 2003. Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid. *Ultrason. Sonochem.* 10(6): 343-345.
- Mark, G., Schuchmann, H.-P. et von Sonntag, C. 2000. Formation of Peroxynitrite by Sonication of Aerated Water. *J. Am. Chem. Soc.* 122: 3781-3782.
- Mason, T. J. 1991. *Practical sonochemistry: user's guide to applications in chemistry and chemical engineering*, éd. New York, United States: Elis Horwood, 186 p.
- Mason, T. J. et Lorimer, J. P. 2002a. *Applied sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing*, éd. Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 314 p.
- Mason, T.J. et Lorimer, J. P. 2002. "General Principles". In: *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Mason, T.J. et Lorimer, J.P., 25-74. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Mason, T.J. et Lorimer, J. P. 2002. "Sonochemistry in Environmental Protection and Remediation". In: *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Mason, T.J. et Lorimer, J.P., 131-156. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Mason, T.J., Lorimer, J. P., Bates, D. M. et Zhao, Y. 1994. Dosimetry in sonochemistry: the use of aqueous terephthalate ion as a fluorescence monitor. *Ultrason. Sonochem.* 1(2): S91-S95.
- McLaren, R.G. et Clucas, L. M. 2001. Fractionation of Copper, Nickel, and Zinc in Metal-Spiked Sewage Sludge. *J. Environ Qual.* 30(6): 1968-1975.
- Meegoda, J.N. et Perera, R. 2001. Ultrasound to decontaminate heavy metals in dredged sediments. *J. Hazard. Mater.* 85(1-2): 73-89.
- Mercier, G., Blais, J. F., Hammy, F., Lounès, M. et Sasseville, J. L. 2002. A decontamination process to remove metals and stabilize Montreal sewage sludge. *The Scientific World Journal* 2: 1121-1126.
- Mercier, G., Drogui, P., Blais, J. F. et Chartier, M. 2006. Pilot plant study of wastewater sludge decontamination using a ferrous sulfate bioleaching process. *Water Environ. Res.* 78(8): 872-879
- Meunier, N., Mercier, G. et Blais, J.F. 2007. *Actualisation des connaissances associées au développement des procédés de décontamination des boues d'épuration (METIX-AC, METIX BF, METIX-BC et ELECDEC)*, INRS-Eau Terre et Environnement, Université du Québec, Québec, Québec, Canada, 730 p.
- Mikkelsen, L.H. 2001. The shear sensitivity of activated sludge: Relations to filterability, rheology and surface chemistry. *Colloid. Surface Physicochem. Eng. Aspect.* 182(1-3): 1-14.
- Müller, J.A. 2003. Conditioning, Thickening, and Dewatering of Mechanically Disintegrated Excess Sludge. *Separ. Sci. Tech.* 38(4): 889-901.
- Müller, J.A., Winter, A. et Strümkmann, G. 2004. Investigation and assessment of sludge pre-treatment processes. *Water Sci. Tech.* 49(10): 97-104.
- Nair, A., Juwarkar, A. A. et Devotta, sec. 2008. Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal. *J. Hazard. Mater.* 152(2): 545-553.
- Narayana, K.L., Swamy, K. M., Rao, K. S. et Murthy, J. S. 1997. Leaching of metals from ores with ultrasound. *Min. Proc. & Extr. Metal. Rev.* 16: 239-259.
- Neppiras, E.A. et Noltingk, B. E. 1951. Cavitation Produced by Ultrasonics: Theoretical Conditions for the Onset of Cavitation. *Proc. Phys. Soc. B* 63B: 1032-1038.

- Neyens, E. et Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98(1-3): 33-50.
- Neyens, E. et Baeyens, J. 2003. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *J. Hazard. Mater.* 98(1-3): 51-67.
- Neyens, E., Baeyens, J., Dewil, R. et De Heyder, B. 2004. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering. *J. Hazard. Mater.* 106(2-3): 83-92.
- Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M. et De Heyder, B. 2003. Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *J. Hazard. Mater.* 98(1-3): 91-106.
- Nicholson, F.A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C. et Chambers, B. J. 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311(1-3): 205-219.
- Nickel, K. 2002. Ultrasonic disintegration of biosolids - benefits, consequences and new strategies. *Ultrasound in Environmental Engineering. TUHH Reports on Sanitary Engineering.* 189-199.
- Nickel, K. et Neis, U. 2007. Ultrasonic disintegration of biosolids for improved biodegradation: Selected papers from the Tenth Meeting of the European Society of Sonochemistry, 10th Meeting of the European Society of Sonochemistry. *Ultrason. Sonochem.* 14(4): 450-455.
- Noltingk, B.E. et Neppiras, E. A. 1950. Cavitation produced by Ultrasonics. *Proc. Phys. Soc. B* 63B: 674-685.
- Obushenko, T. I., Astrelin, I. M., Tolstopalova, N. M., Varbanets, M. A. et Kondratenko, T. A. 2008. Wastewater Treatment From Toxic Metals by Flotoextraction. *J. Water Chem. Tech.* 30(4): 241-245.
- Pearson, R.G. 1963. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 85(22): 3533-3539.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I. et Bendicho, C. 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta* 360(1-3): 35-41.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I. et Bendicho, C. 1999. Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresen. J. Anal. Chem.* 363(7): 667-672.

- Pétrier, C. et Francony, A. 1995. Incidence of wave-frequency on the reaction rates during ultrasonic wastewater treatment. *Water Sci. Tech.* 35(4): 175-180.
- Pétrier, C., Jeunet, A., Luche, J.-L. et Reverdy, G. 1992. Unexpected frequency effects on the rate of oxidative processes induced by ultrasound. *J. Am. Chem. Soc.* 114: 3148-3150.
- Pétrier, C., Jiang, Y., Francony, A. et Lamy, M.-F. 1999. Aromatics and chloroaromatics sonochemical degradation: yields and byproducts. *Ultrasound in Environmental Engineering. TUHH Reports on Sanitary Engineering.* 25: 23-38.
- Pétrier, C., Lamy, M. F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V. et Gondrexon, N. 1994. Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reaction Rates at 20 and 487 kHz. *J. Phys. Chem.* 98: 10514-10520.
- Pham, T.T.H., Brar, S.K., Tyagi, R. D. et Surampalli, R. Y. 2009. Ultrasonication of wastewater sludge--Consequences on biodegradability and flowability. *J. Hazard. Mater.* 163(2-3): 891-898.
- Pham, T.T.H., Brar, S.K., Tyagi, R. D. et Surampalli, R. Y. 2010. Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge. *Ultrason. Sonochem.* 17(1): 38-45.
- PI Ceramic 2009. *Piezoelectric Ceramic Product*, PI Ceramic, Germany
- Pillet, M. 1997. *Les plans d'expérience par la méthode Taguchi*. Paris, France : Les Éditions d'Organisation
- Potel, C. et Bruneau, M. 2006. *Acoustique générale: Équations différentielles et intégrales, solutions en milieux fluides et solides, applications*, éd. Paris, France : Ellipses, 353 p.
- Prabhu, A.V., Gogate, P. R. et Pandit, A. B. 2004. Optimization of multiple-frequency sonochemical reactors: ISCRE18. *Chem. Eng. Sci.* 59(22-23): 4991-4998.
- Priego-Capote, F. et Luque-de-Castro, M. D. 2004. Dynamic ultrasound-assisted leaching of essential macro and micronutrient metal elements from animal feeds prior to flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 378(5): 1376-1381.
- Rao, K., Narayana, K., Swamy, K. et Murty, J. 1997. Influence of ultrasound in ammoniacal leaching of a copper oxide ore. *Metall. Mater. Trans. B* 28(4): 721-723.
- Ratoarinoro, Contamine, F., Wilhelm, A. M., Berlan, J. et Delmas, H. 1995. Activation of a solid-liquid chemical reaction by ultrasound. *Chem. Eng. Sci.* 50(3): 554-558.

- Ravishankar, B.R., Auclair, J.-C. et Tyagi, R. D. 1994. Partitioning of Heavy Metals in Some Quebec Municipal Sludges. *Water Pollut. Res. J. Can.* 29(4): 457-470.
- Renaudin, V. 1994. *Étude et caractérisation de la zone réactionnelle et de la répartition énergétique dans un réacteur à ultrasons*. Thèse de doctorat, Université de Savoie, 216 p.
- Riesz, P., Berdahl, D. et Christman, CL. 1985. Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions. *Environ. Health Perspect.* 64: 233-252.
- Saint Gobain Quartz *Céramiques Piézoélectriques*, Saint Gobain, Nemours, France, 32 p.
- Saveyn, H., Curvers, D., Thas, O. et Van der Meeren, P. 2008. Optimization of sewage sludge conditioning and pressure dewatering by statistical modelling. *Water Res.* 42(4-5): 1061-1074.
- Saveyn, H., Meersseman, sec., Thas, O. et Van der Meeren, P. 2005. Influence of polyelectrolyte characteristics on pressure-driven activated sludge dewatering. *Colloid. Surface Physicochem. Eng. Aspect* 262(1-3): 40-51.
- Show, K.-Y., Mao, T. et Lee, D.-J. 2007. Optimization of sludge disruption by sonication. *Water Res.* 41(20): 4741-4747.
- Shrivastava, S.K. et Banerjee, D. K. 2004. Speciation of Metals in Sewage Sludge and Sludge-amended Soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 152(1): 219-232.
- Singh, R.P. et Agrawal, M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag.* 28(2): 347-358.
- Smith, P.G. et Coackley, P. 1984. Diffusivity, tortuosity and pore structure of activated sludge. *Water Res.* 18(1): 117-122.
- Spengler, J. et Jekel, M. 1999. Ultrasound assisted solid-liquid separation in environmental and water technology - large scale processing performance enhancement and small scale analytical applications. *Ultrasound in Environmental Engineering. TUHH Reports on Sanitary Engineering.* 25: 189-204.
- Spengler, J. et Jekel, M. 2000. Ultrasound conditioning of suspensions - studies of streaming influence on particle aggregation on a lab- and pilot-plant scale. *Ultrasonics* 38(1-8): 624-628.
- Spinosa, L. et Wichmann, K. 2004. Sludge characterization: the rôle of physical consistency. *Water Sci. Tech.* 49(10): 59-65.

- Stephenson, T. et Lester, J. N. 1987. Heavy metal behaviour during the activated sludge process I. Extent of soluble and insoluble metal removal. *Sci. Total Environ.* 63: 199-214.
- Stephenson, T. et Lester, J. N. 1987. Heavy metal behaviour during the activated sludge process II. Insoluble metal removal mechanisms. *Sci. Total Environ.* 63: 215-230.
- Stevenson, F.J. 1976. Stability Constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} Complexes with Humic Acids. *Soil Sci. Am. J.* 40: 665-682.
- Supeno et Kruus, P. 2000. Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water. *Ultrason. Sonochem.* 7(3): 109-113.
- Surampalli, R.Y., Banerji, S. K. et Chen, J. C. 1993. Microbiological Stabilization of Sludge by Aerobic Digestion and Storage. *J. Environ. Eng.* 119(3): 493-505.
- Suslick, K.S. 1989. The Chemical effects of Ultrasound. *Scientific American* 260: 80-87.
- Suslick, K.S., Hammerton, D. A. et Cline, J. R. E. 1986. The Sonochemical Hot Spot. *J. Am. Chem. Soc.* 108: 5641-5642.
- Swamy, K.M. et Narayana, K. L. 2001. Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 8(4): 341-346.
- Swamy, K.M. et Narayana, K. L. 2001. Ultrasonically assisted leaching. *Adv. Sonochem.* 6: 141-179.
- Swamy, K.M., Narayana, K. L. et Misra, V. N. 2005. Bioleaching with ultrasound. *Ultrason. Sonochem.* 12(4): 301-306.
- Swamy, K.M., Sukla, L. B., Narayana, K. L., Kar, R. N. et Panchanadikar, V. V. 1995. Use of ultrasound in microbial leaching of nickel from laterites. *Ultrason. Sonochem.* 2(1): S5-S9.
- Swierk, K., Bielicka, A., Bojanowska, I. et Mackiewicz, Z. 2007. Investigation of Heavy Metals Leaching From Industrial Wastewater Sludge. *Pol. J. Environ. Stud.* 16(3): 447-451.
- Tang, P., Zhao, Y. C., Chen, D. Z. et Xia, F. Y. 2008. Volatility of heavy metals during incineration of tannery sludge in the presence of chlorides and phosphoric acid. *Waste Manag. Res.* 26(4): 369-376.
- Tarr, M.A. 2003. "Fenton and Modified Fenton Methods for Pollutant Degradation". In: *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants*, Tarr, M.A., 165-200. New York, United States : Marcel Dekker.

- Tatake, P.A. et Pandit, A. B. 2002. Modelling and experimental investigation into cavity dynamics and cavitation yield: influence of dual frequency ultrasound sources. *Chem. Eng. Sci.* 57(22-23): 4987-4995.
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P. et Lobinski. R. 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 72 (8): 1453-1470.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. et Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7): 844-851.
- Thompson, L.H. et Doraiswamy, L. K. 1999. Sonochemistry: Science and Engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(4): 1215-1249.
- Tiehm, A., Nickel, K., Zellhorn, M. et Neis, U. 2001. Ultrasonic waste activated sludge disintegration for improving anaerobic stabilization. *Water Res.* 35(8): 2003-2009.
- Tipping, E. et Hurley, M. A. 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 3627-3641.
- Trabelsi, F., Ait-lyazidi, H., Berlan, J., Fabre, P. L., Delmas, H. et Wilhelm, A. M. 1996. Electrochemical determination of the active zones in a high-frequency ultrasonic reactor. *Ultrason. Sonochem.* 3(2): S125-S130.
- Tremblay, J. 2006. *Stockage et stabilité à long terme de boues d'épuration municipales décontaminées et stabilisées par voie chimique ou biologique*, INRS-Eau Terre et Environnement, Université du Québec, Québec, Québec, Canada, 231 p.
- Tremblay, J., Blais, J. F., Drogui, P. et Mercier, G. 2008 . *Stockage et stabilité à long terme de boues d'épuration municipales décontaminées et stabilisées par voie chimique ou biologique*. *J. Environ. Eng. Sci.* 7(4): 357-368.
- Turovskij, I. S., Ljubarskij, V. M. 1970. Effect of freezing and thawing on the properties of waste water sludges. *Vodosnab. sanit. Tekh.* 7, 7.
- Union Européenne 2000. *Document de travail sur les boues, 3^{ème} projet de résolution*. ENV. E. 3/LM. Bruxelles, Belgique : Union Européenne.
- Union Européenne 2006 . *Directive du parlement européen et du conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/ce*. Belgique, Bruxelles : Union Européenne.

- Urbain, V., Block, J. C. et Manem, J. 1993. Biofloculation in activated sludge: an analytic approach. *Water Res.* 27(5): 829-838.
- USEPA 1999. *Biosolids Generation, Use, and Disposal in The United States*. Washington, États-Unis: Municipal and Industrial Solid Waste Division, Office of Solid Waste, United States Environmental Protection Agency, EPA530-R-99-009, 81 p.
- Vesilind, P.A. et Hsu, C. C. 1997. Limits of sludge dewaterability. *Water Sci. Tech.* 36(11): 87-91.
- Vichare, N.P., Senthilkumar, P., Moholkar, V.S., Gogate, P. R. et Pandit, A. B. 2000. Energy Analysis in Acoustic Cavitation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39(5): 1480-1486.
- Ville de Québec 2004. *Reglement sur la quantité et la qualité des eaux usées*, Québec, Québec, Canada, 19 p.
- Virtanen, A.I. et Ellfolk, N. 1950. Nitrogen fixation in an ultrasonic field. *J. Am. Chem. Soc.* 72(2): 1046-1047.
- Wang, F., Lu, sec. et Ji, M. 2006. Components of released liquid from ultrasonic waste activated sludge disintegration. *Ultrason. Sonochem.* (4): 334-338.
- Wayment, D.G. et Casadonte, D. J. 2002. Design and calibration of a single-transducer variable-frequency sonication system. *Ultrason. Sonochem.* 9(4): 189-195.
- Weemaes, M.P.J. et Verstraete, W. H. 1998. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques. *Journal of Chem. Tech. & Biotechnol.* 73(2): 83-92.
- Weissler, A., Cooper, H. et Snyder, sec. 1950. Chemical Effect of Ultrasonic Waves: Oxidation of Potassium Iodide Solution by Carbon Tetrachloride. *J. Am. Chem. Soc.* 72: 1769-1775.
- Wells, P. N. T. 1977. *Biomedical ultrasonics*, éd. Londres, Angleterre: Academic Press, 294 p.
- Wen, Q., Tutuka, C., Keegan, A. et Jin, B. 2009. Fate of pathogenic microorganisms and indicators in secondary activated sludge wastewater treatment plants. *J. Environ Manag.* 90(3): 1442-1447.
- Westrell, T., Schönning, C., Stenström, T. A. et Ashbolt, N. J. 2004. QMRA (quantitative microbial risk assessment) and HACCP (hazard analysis and critical control points) for management of pathogens in wastewater and sewage sludge treatment and reuse. *Water Sci. Tech.* 50(2): 23-30.

- Wood, R.W. et Loomis, A. L. 1927. The Physical and Biological Effects of High Frequency Sound-waves of Great Intensity. *Philosophical magazine* 4: 417-436.
- Xie, F., Cai, T., Ma, Y., Li, H., Li, C., Huang, Z. et Yuan, G. 2009. Recovery of Cu and Fe from Printed Circuit Board waste sludge by ultrasound: Evaluation of industrial application. *Journal of Cleaner Production* 17(16): 1494-1498.
- Xie, F., Li, H., Ma, Y., Li, C., Cai, T., Huang, Z. et Yuan, G. 2009. The ultrasonically assisted metals recovery treatment of printed circuit board waste sludge by leaching separation. *J. Hazard. Mater.* 170(1): 430-435.
- Yin, X., Han, P., Lu, X. et Wang, Y. 2004. A review on the dewaterability of bio-sludge and ultrasound pretreatment. *Ultrason. Sonochem.* 11(6): 337-348.
- Yin, X., Lu, X., Han, P. et Wang, Y. 2006. Ultrasonic treatment on activated sewage sludge from petro-plant for reduction: Proceedings of Ultrasonics International (UI'05) and World Congress on Ultrasonics (WCU). *Ultrasonics* 44(Supplement 1): e397-e399.
- Yoshizaki, S. et Tomida, T. 2000. Principle and Process of Heavy Metal Removal from Sewage Sludge. *Environ. Sci. Technol.* 34(8): 1572-1575.
- Zhang, G., Zhang, P. et Chen, Y. 2006. Ultrasonic enhancement of industrial sludge settling ability and dewatering ability. *Tsinghua Sci. Technol.* 11(3): 374-378.
- Zhang, G., Zhang, P., Yang, J. et Liu, H. 2008. Energy-efficient sludge sonication: Power and sludge characteristics. *Biores. Technol.* 99(18): 9029-9031.
- Zhang, P., Zhang, G. et Wang, W. 2007. Ultrasonic treatment of biological sludge: Floc disintegration, cell lysis and inactivation. *Biores. Technol.* 98(1): 207-210.
- Zufiaurrea, R., Olivara, A., Chamorroa, P., Nerin, C. et Callizoa, A. 1998. Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses. *The Analyst* 123: 255-259.

ANNEXES

1. Diagrammes tension-pH de Cu et Zn dans l'eau

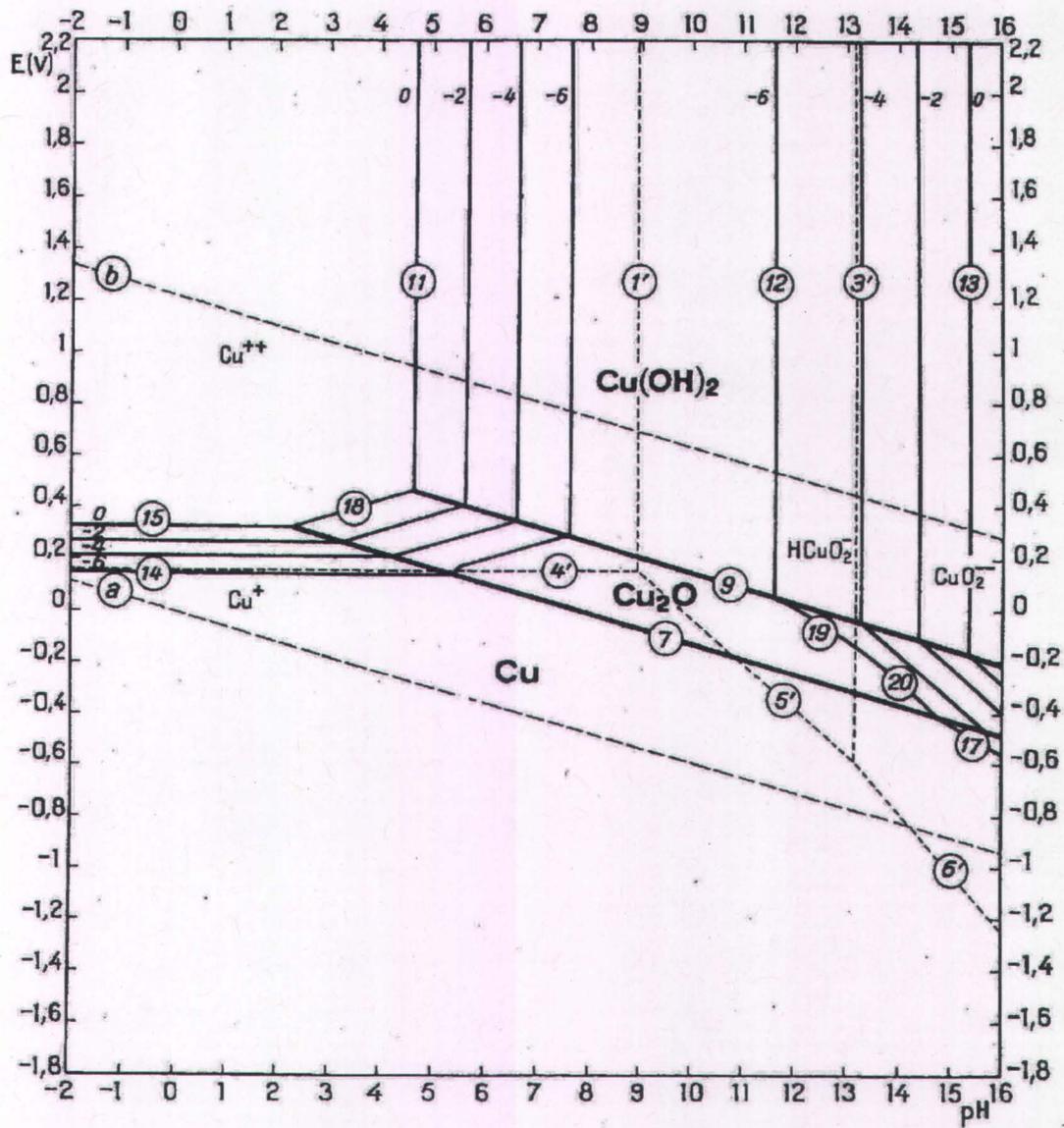


Figure 0-1

Diagramme d'équilibre tension - pH du système cuivre-eau (Figure établie en considérant comme corps solides Cu, Cu₂O, Cu(OH)₂, CuO n'est pas considéré)

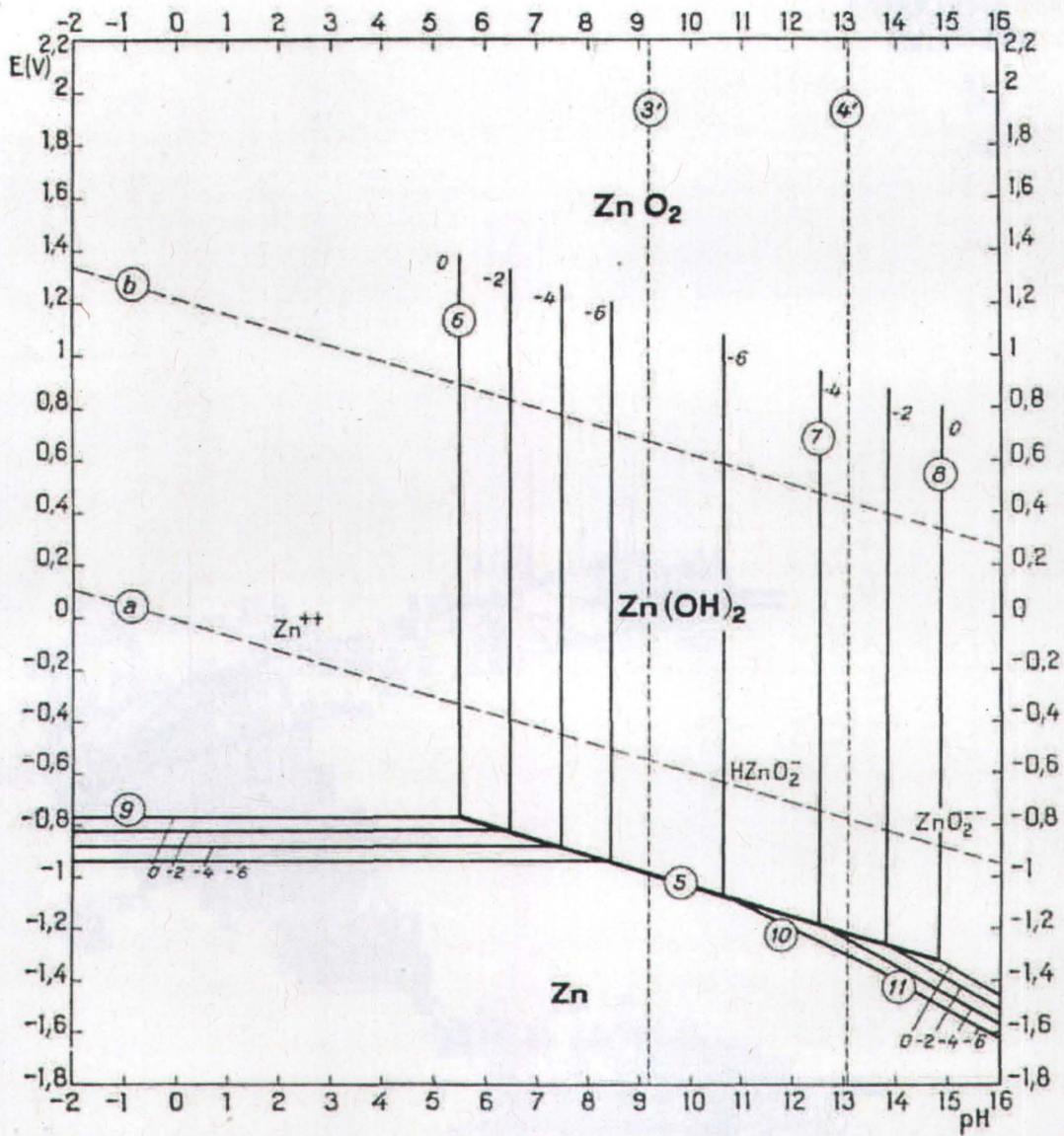


Figure 0-2 Diagramme d'équilibre tension - pH du système zinc-eau (Figure établie en considérant $Zn(OH)_2$)

2. Schémas de la station d'épuration de Chambéry

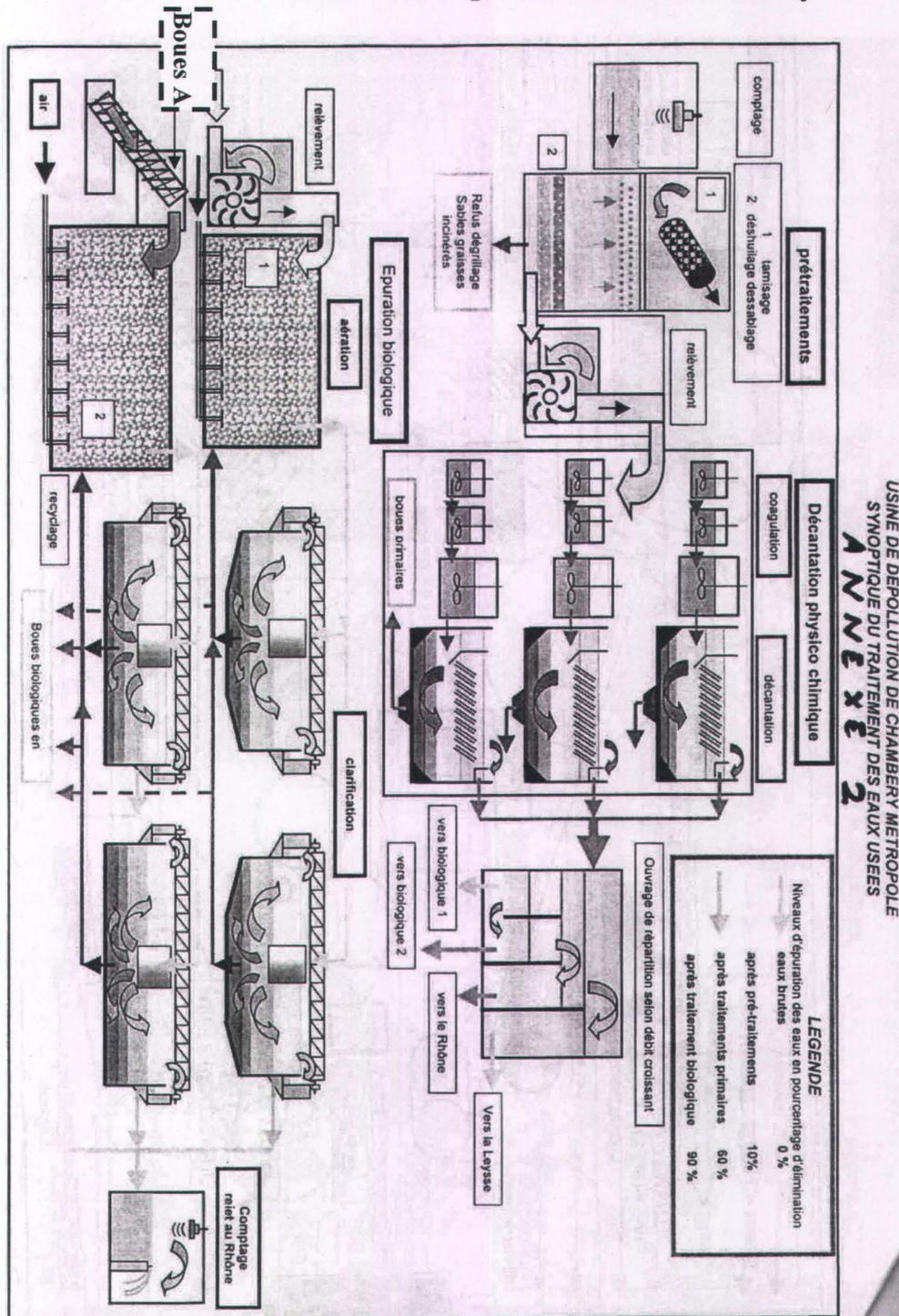


Figure 0-3 Synoptique du traitement des eaux usées de la station d'épuration de Chambéry – point d'échantillonnage des boues A

NOTICE UDEP - ANNEXE 6 USINE DE DEPOLLUTION DE CHAMBERY METROPOLE
TRAITEMENT DES BOUES

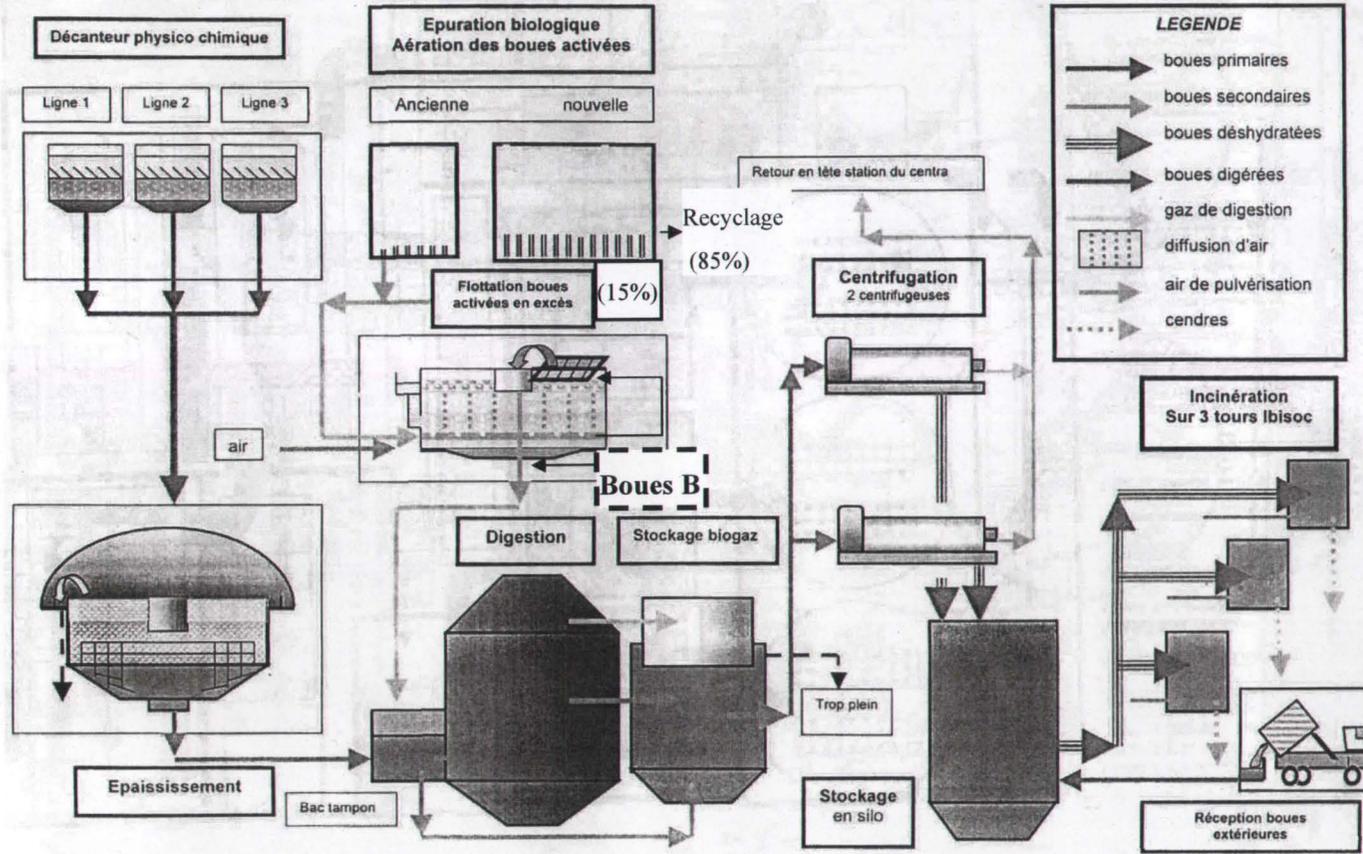


Figure 0-4 Synthétique du traitement des boues de la station d'épuration de Chambéry - point d'échantillonnage des boues B

3. Faisceau acoustique spatial des transducteurs plans

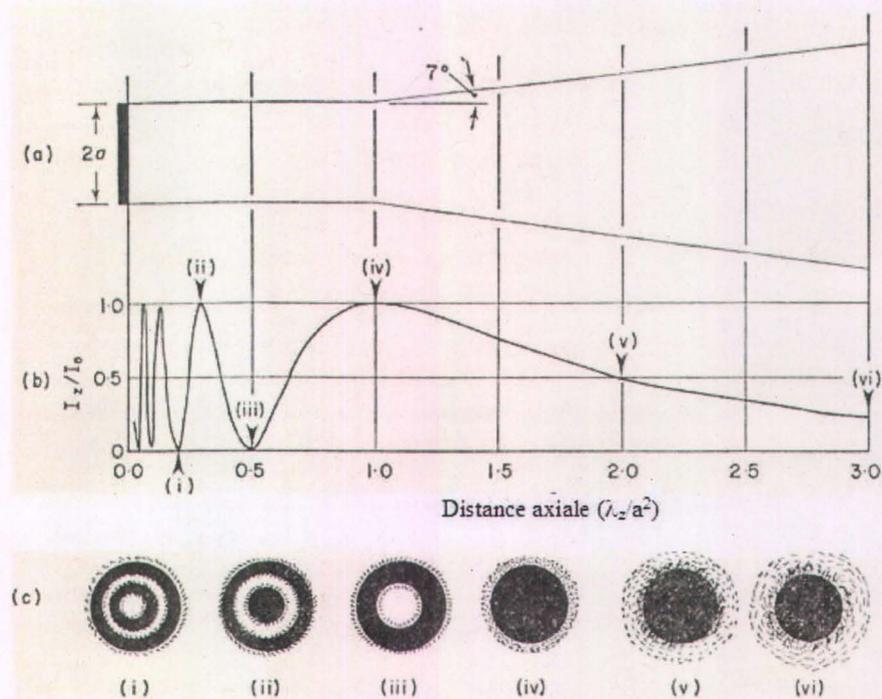


Figure 0-5 Le champ ultrasonore d'un transducteur plan en forme de disque de rayon a , $a/\lambda=5,0$ (à 3MHz dans l'eau $a= 2,5$ mm). (a) Représentation conventionnelle « scolaire » du champ ultrasonore; (b) distribution d'intensité relative le long de l'axe; (c) diagrammes en formes d'anneaux montrant la distribution d'énergie des sections de faisceau à des positions indiquées en (b) (Wells 1977)

À mesure que la distance au transducteur augmente (Figure 0-5), la distorsion peut évoluer en la formation d'ondes de choc (I.3.5.1.1) avec l'apparition simultanée davantage de fréquences harmoniques. Une fois la distance l_0 (Figure 0-5) franchie, toute compression additionnelle se traduit par une dissipation d'énergie et résulte en une diminution monotone de l'amplitude de pression du choc. En effet, la distorsion de l'onde correspond alors à un transfert d'énergie de l'onde initiale aux ondes de fréquence plus élevées, davantage absorbées mais le transfert est insuffisant pour maintenir l'onde de choc (Leighton 2007) (Figure 0-5).

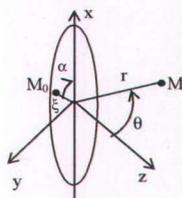


Figure 0-6 Schéma de la céramique circulaire émettrice

L'intensité maximale du champ de pression temporel (Figure 0-5) généré par une surface circulaire de rayon a (piston vibrant) et de vitesse vibratoire W_0 (Figure 0-6) est exprimée en fonction de la distance z séparant le point $M(r, \theta)$ où est étudié le champ et le centre de la surface circulaire dans le repère (Oxz) , et de la longueur d'onde selon l'Équation 0-1 (Potel & Bruneau 2006).

$$\text{Équation 0-1} \quad \left| \frac{\hat{P}(z)}{\rho_0 c_0 \hat{W}_0} \right| = 2 \left| \sin \left(\Pi \frac{\sqrt{z^2 + a^2} - z}{\lambda} \right) \right| = 2 \left| \sin \left(\Pi \frac{a}{\lambda} (\sqrt{\zeta^2 + 1} - \zeta) \right) \right| \text{ avec } \zeta = z/a$$

Le module de la pression:

S'annule à chaque valeur de z telle que $\sqrt{z^2 + a^2} - z$ vaut un nombre entier de longueur d'onde

$$(\Leftrightarrow z = \frac{a^2 - k^2 \lambda^2}{2k\lambda}; z = k'' \lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{a}{\sqrt{k^2 + 2kk''}}$$

$$z = (k'' + 1/2) \lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{a}{\sqrt{k^2 + 2k(k'' + 1/2)}}).$$

- Admet un maximum $2\rho_0 c_0 \hat{W}_0$ à chaque valeur de z telle que $\sqrt{z^2 + a^2} - z$ vaut un nombre demi-entier de fois la longueur d'onde des calculs de λ telles que z corresponde à une valeur entière ou demi-entière de fois la longueur d'onde, il apparaît que λ ne dépend alors que du diamètre de la céramique. La valeur nulle ou maximale du module de pression est définie par la relation linéaire entre $\sqrt{z^2 + a^2} - z$ et λ , sans équivalent linéaire avec la relation de z à λ .

$$(\Leftrightarrow z = \frac{4a^2 - \lambda^2(2k'+1)}{\lambda(2k'+1)}; z = k''' \lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{a}{\sqrt{(k' + 1/2)^2 + 2k'''(k' + 1/2)}};$$

$$z = (k''' + 1/2) \lambda \Leftrightarrow \lambda = \frac{a}{\sqrt{(k' + 1/2)^2 + 2(k''' + 1/2)(k' + 1/2)}});$$

- Devient monotone décroissant hyperbolique de la variable z ($z > a$) (Potel & Bruneau 2006):

$$\text{Équation 0-2} \quad \left| \frac{\hat{P}(z)}{\rho_0 c_0 \hat{W}_0} \right| = 2 \Pi \frac{a^2}{2z\lambda} = \frac{ka^2}{2z}$$

Le champ de pression est dépendant de a/λ :

$$\text{Équation 0-3} \quad P(r, \theta) \approx i 2 \Pi a^2 \hat{W}_0 k_0 c_0 \frac{e^{-ikr}}{4 \Pi r} \frac{2J_1(ka \sin \theta)}{ka \sin \theta} :$$

$\frac{e^{-ikr}}{4 \Pi r}$: caractère monopolaire du champ de pression rayonné ;

$\frac{2J_1(ka \sin \theta)}{ka \sin \theta}$: facteur de directivité: si ka est petit (basses fréquences): le champ est indépendant de θ (omnidirectionnel); si ka est grand: le facteur de directivité est d'autant plus variable de θ que ka est élevé (Potel & Bruneau 2006).

Un élargissement continu du lobe central est constaté en fonction de l'éloignement au transducteur et est exprimé par la relation $d = 2z\theta$. Le champ de pression forme un angle de divergence θ avec la direction de propagation, calculable par l'Équation 0-4.

$$\text{Équation 0-4} \quad \sin \theta = k \frac{\lambda}{D}$$

$k=1,22$ correspond au premier zéro de la pression acoustique, à z fixé (Potel & Bruneau 2006). La valeur de k dépend de la perte d'intensité acoustique, qui augmente avec θ ($k=0,5$ à -6dB , $0,9$ à -20 dB).

4. Exemple de détermination des fréquences de résonance

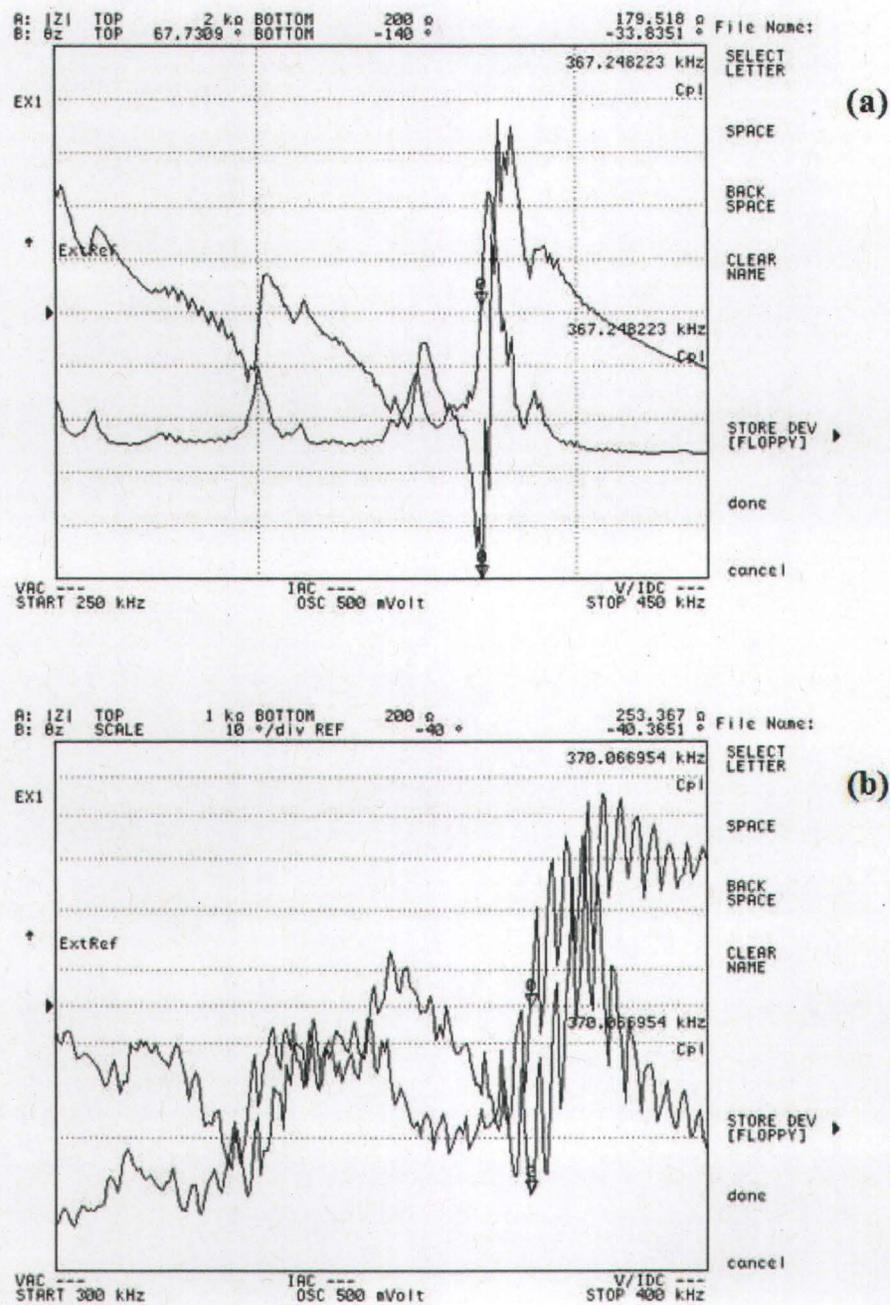


Figure 0-7 Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence - réacteur 2, transducteur P1-89 (a), transducteur PIC-181 (b), $V_S=2,0$ L d'eau

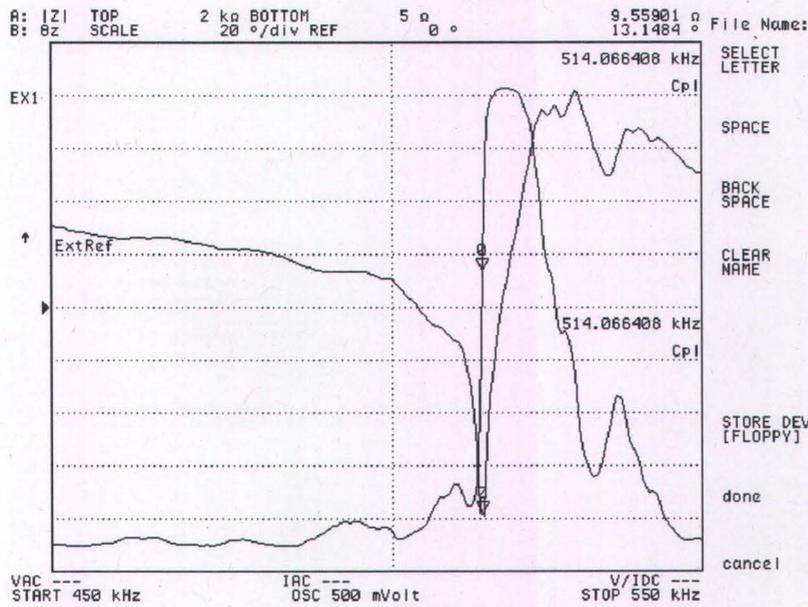


Figure 0-8 Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence - réacteur 2 vide, $f \approx 500$ kHz

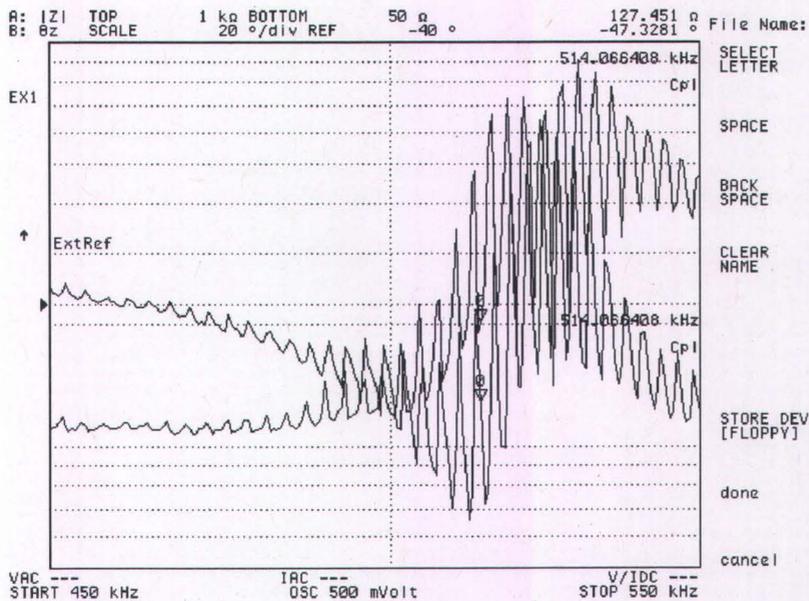


Figure 0-9 Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence - réacteur 2, $f \approx 500$ kHz, $V_S = 2,0$ L d'eau

La présence d'eau induit de nombreuses fréquences harmoniques, tel qu'illustré vers 514 kHz.

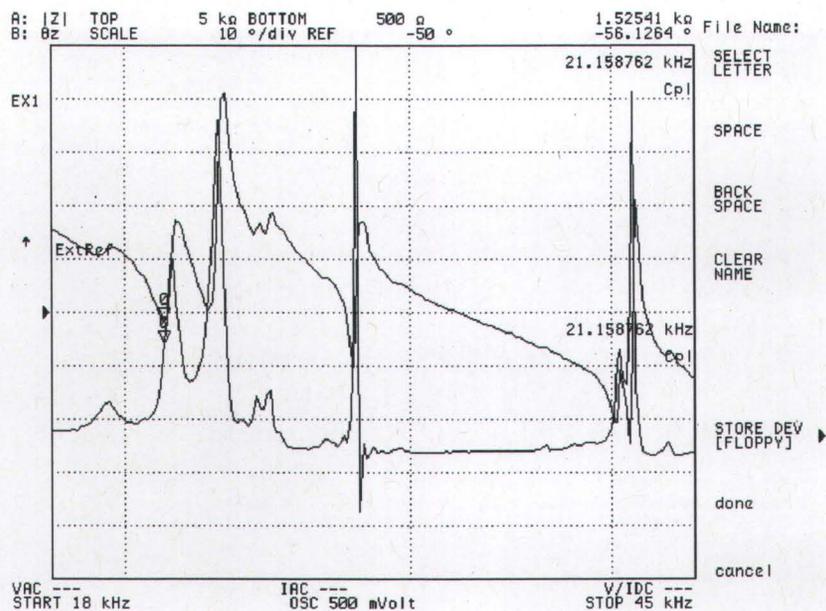


Figure 0-10 Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence en réacteur 2 ($V_{eau}=2,0 L$). La fréquence correspondant à la première harmonique est de 40,69 kHz

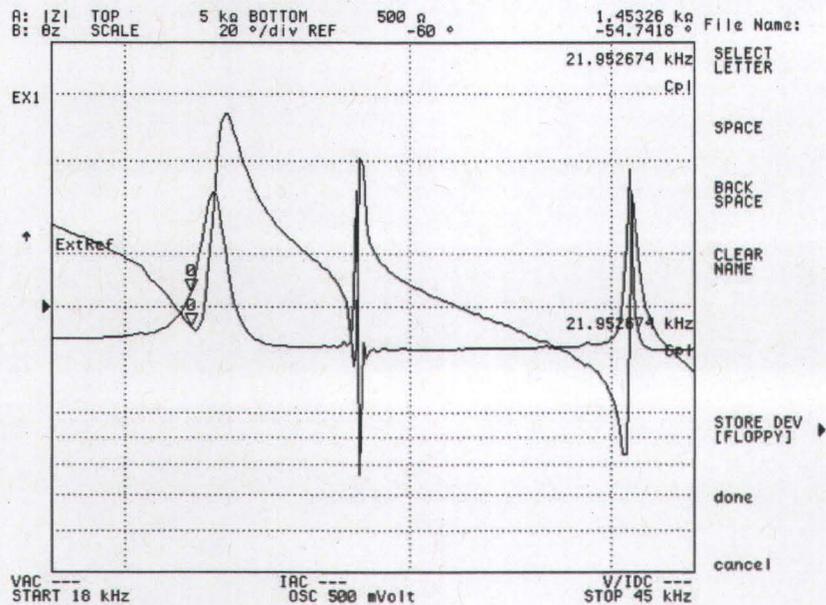


Figure 0-11 Variation de l'impédance et du déphasage en fonction de la fréquence en réacteur 2 ($V_{boues}=2,0L$ — Solides Totaux: $4,26\pm 2,02 g.kg^{-1} b.h.$). La fréquence correspondant à la première harmonique est de 40,76 kHz

La différence de fréquence de résonance n'est pas significative entre eau et boues ST :0,4%.

5. Propriétés des céramiques P1-89 et PIC 181

5.1. Fiche technique de la céramique P1-89 (Saint Gobain Quartz, Nemours, France)

Paramètres <i>Parameters</i>	Symbole <i>Symbol</i>	Unités <i>Units</i>	Valeurs type <i>Typical values</i>
Masse volumique <i>Density</i>	ρ	10^3 kg.m^{-3}	7.65
Coefficient de Poisson <i>Poisson's constant</i>	σ		0.31
Température de Curie <i>Curie point</i>	T_c	$^{\circ}\text{C}$	320
Constantes diélectriques relatives <i>Relative dielectric constants</i>	$\epsilon^{T_{33}} / \epsilon_0$	-	1 150
	$\epsilon^{S_{33}} / \epsilon_0$	-	668
	$\epsilon^{T_{11}} / \epsilon_0$	-	1 550
	$\epsilon^{S_{11}} / \epsilon_0$	-	1 142
Tangente de l'angle de pertes à 1 kHz <i>Dielectric dissipation factor at 1 kHz</i>	$\text{tg } \delta$	%	≤ 0.05
Propriétés piézoélectriques <i>Piezoelectric properties</i>			
Coefficient de charge <i>Charge coefficient</i>	d_{31} d_{32} d_{15} $d_n = d_{33} + 2 d_{31}$	$10^{-12} \text{ m.V}^{-1}$	- 108 240 280 24
Coefficient de tension <i>Voltage coefficient</i>	g_{31} g_{32} g_{15} $g_n = g_{33} + 2 g_{31}$	$10^{-3} \text{ V.m.N}^{-1}$	- 10.5 23.4 20.4 2.4
	e_{31} e_{32} e_{15}	C.m^{-2}	- 6.18 12.79 12.88
	h_{31} h_{32} h_{15}	10^8 V/m^{-1}	- 10.46 21.64 12.74
Constantes de couplage <i>Coupling factors</i>	k_{31} k_p k_{33} k_t k_{15}	-	- 0.32 0.51 0.65 0.46 0.51
Constantes de fréquence <i>Frequency constants</i>	Longitudinal <i>Longitudinal</i> N_{33} En épaisseur <i>Along thickness</i> N_{31} Transversale <i>Transversal</i> N_t Radiale <i>Radial</i> N_r Circonférentielle <i>Circular</i> N_c	kHz.mm	2 060 2 150 1 750 2 350 1 200
Vieillessement <i>Ageing rates</i>	$\Delta \epsilon^{T_{33}} / \epsilon^{T_{33}}$ $\Delta k_p / k_p$ $\Delta N_p / N_p$	% par décade % per time decade	- 3.3 - 1

5.2. Fiche technique de la céramique PIC-181 (société PI Ceramic, Allemagne)

Physical and dielectric properties			
Density	ρ (g/cm ³)	7.80	
Curie temperature	T _c (°C)	330	
Permittivity	in the polarization direction $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	1200	
	perpendicular to the polarity $\epsilon \quad \epsilon$	1500	
Dielectric loss factor	$\tan \delta$	3	
Electromechanical properties			
Coupling factors	k _p	0.56	
	k _t	0.46	
	k ₃₁	0.32	
	k ₃₃	0.66	
	k ₁₅	0.63	
Piezoelectric charge constants	d ₃₁	-120	
	d ₃₃	(10 ⁻¹² C/N) 265	
	d ₁₅	475	
Piezoelectric voltage constants	g ₃₁	(10 ⁻³ Vm/N) -11.2	
	g ₃₃	25	
Acousto-mechanical properties			
Frequency constants	N _p	2270	
	N ₁	(Hzm)	
	N ₃		1640
	N _t		2010
Elastic constants (compliance)	S ₁₁ ^F	(10 ⁻¹² m ² /N)	
	S ₃₃ ^F		11.8
Elastic constants (stiffness)	C ₃₃ ^D	(10 ¹⁰ N/m ²)	
		16.6	
Mechanical quality factor	Q _m	2000	
Temperature stability			
Temperature coefficient of ϵ_3 (in the range -20°C up to +125°C)	TK ϵ_3 (x10 ⁻³ /K)	3	
Aging stability (relative change of the parameter per decade in %)			
Relative dielectric constant	C	(%)	
Coupling factor	C _K		

6. Détails des composantes du montage ultrasonore

Le montage ultrasonore (Figure II-1) est constitué des éléments suivants:

Un générateur de tension sinusoïdale (Hewlett Packard 33120A, LU2I, Les Ulis, France). La fréquence de résonance est déterminée par recherche à l'analyseur d'impédance de l'impédance acoustique et du déphasage entre tension et intensité minimaux à puissance électrique nulle (I.1 Annexe 2). La valeur trouvée est ajustée dans les conditions propres à chaque expérience par la recherche du minimum de puissance électrique réfléchi sur une étendue maximale de 1 kHz avant et pendant la période de sonification.

Un amplificateur de puissance et d'impédance de sortie de 50 Ω (AG 1016 LF Amplifier/Generator T&C Power Conversion, New York, États-Unis) (de gain de 57 dB @ 500 W à 0,75 MHz \pm 1,5 dB de 20 kHz à 6 MHz). Les puissances électriques nominale (P_{Ae}) et transférée (P_F), qui est la somme des puissances électriques active (P_L) et réfléchi (P_R), sont indiquées avec une précision de lecture à 1 W près (Tableau 0-1). La puissance réfléchi est due au fait que l'impédance du transducteur ait une composante selfique et capacitive non nulle. Il en résulte un déphasage entre tension et intensité et des fréquences harmoniques apparaissent. La puissance électrique effectivement consommée (médiane) est également mesurée grâce à l'instrument ENERGY MONITOR 3000 (Eneritech, Feliness/Rimandoule, France). La puissance électrique effectivement consommée par l'ensemble ultrasons-agitateur-refroidissement, P_C^T , est définie à l'Équation 0-5.

Équation 0-5

$$P_C^T = P_C^{US} + P_C^{AG} + P_C^{Ref}$$

P_C^{US} est associée aux ultrasons. La puissance P_C^{US} ne prend donc pas en compte la puissance requise par le générateur de fréquence, puisque les fonctions du générateur, utilisées pour commodité, sont également données par l'amplificateur;

P_C^{AG} est associée à l'agitation mécanique à une vitesse de 402 \pm 136 tours.min⁻¹

($P_C^{AG} = 32 \pm 2$ W);

P_C^{Ref} est associée au refroidissement à 20°C ($P_C^{Ref} = 180 \pm 20$ W).

Tableau 0-1 Correspondance entre puissances électrique nominale (P_{Ac}), active (P_L) et transférée (P_F) (valeurs médianes et étendues)= $f=22, 368\pm 3$ kHz, 504 kHz

Puissance électrique nominale (P_{Ac}) (W)	Puissance électrique transférée (P_F) (W)	Puissance électrique active (P_L) (W)
60±1	63±2	54±2
45±1	49±3	43±2
30±1	28±2	24±2
15±1	18±2	14±2

L'incertitude des puissances électriques nominales et transférées dépendent de:

- La précision de l'affichage par l'amplificateur (1 W près) et la fréquence à laquelle les mesures de puissance sont actualisées;
- L'incertitude de l'impédance du transducteur, à l'origine de la puissance électrique réfléchie.

Le signal de tension et d'intensité n'étant pas sinusoïdal, l'incertitude repose dans la méthode suivie par l'amplificateur de puissance pour traiter les signaux et déterminer la puissance électrique réfléchie. Par contre, l'incertitude sur la puissance électrique active et réfléchie est la même, car le mode de mesure est le même. En effet, le courant circule entre A et B, au travers d'une bobine ou Tore L1, dont les deux composantes sont symétriques.

Un adaptateur d'impédance ULV200, de type selfique-capacitif, qui comporte un transformateur d'impédance. L'impédance est adaptée pour chaque fréquence choisie, avec une impédance d'entrée de 50 Ω .

Des réacteurs de type cup-horn dont les caractéristiques sont présentées dans la Figure II-2. Une caisse est utilisée à basse fréquence pour limiter les nuisances sonores.

À 366±1 kHz (transducteur P1-89) et 504 kHz, un disque de pyrex, d'épaisseur de 4,7 et 2,8 mm, est respectivement accordé en quart et demi longueur d'onde et collé sur la céramique (Saint Gobain Quartz, Nemours, France) (Annexe 5). La fréquence de résonance de la céramique seule est de 300 kHz pour le transducteur à 366±1 kHz. La plaque de pyrex a une résistance chimique et mécanique suffisante pour assurer respectivement la transmission de l'onde tout en n'étant pas accordée avec la céramique (société Quartz et Silice) et pour protéger la céramique d'attaques corrosives. La colle utilisée Torr Seal (Varian, Lexington, Etats-Unis) est une résine époxyde à basse pression de vapeur (dont du diéthylènetriamine)

apte à polymériser après séchage de 1-2 h à 25°C ou 30 min à 60°C (fiche technique Hysol 1c). L'épaisseur de colle permet d'allier une bonne transmission acoustique du fait d'une impédance acoustique faible de la colle et une résistance mécanique suffisante du système (Renaudin 1994). Le contact électrique avec la céramique est assuré par six languettes de cuivre de 35 µm d'épaisseur. Une troisième céramique, de fréquence de résonance de 359 kHz (PIC-181) (38x6 mm), est utilisée en réacteurs 1 et 2. Cette céramique (société PI Ceramic, Allemagne), a été choisie pour ses propriétés (facteur de forme entre autres) (Annexe 5) les plus proches de la céramique de la société Quartz et Silice. La céramique PIC-181 est montée sur une plaque d'inox AISI 304 de 0,1 mm d'épaisseur rigidifiée par un anneau d'inox AISI 316; la fréquence du transducteur est de 371 kHz. À 22 kHz, le refroidissement du transducteur (société Synaptec (Lezennes, France)) est assuré par la circulation d'air comprimé dans le boîtier contenant le transducteur sous une pression de 3 bars. P1-89 présente des pertes mécaniques et diélectriques très faibles et est utilisable en puissance (Saint Gobain Quartz 1997). La céramique PIC 181 présente une température de Curie (330°C) et un facteur de qualité mécanique (1500) élevés. La température au-delà de laquelle des effets irréversibles sur la capacité (donc l'impédance), la fréquence de résonance, le facteur de couplage k_{31} et la constante de charge piézoélectrique apparaissent sur la céramique est au-delà de la moitié de la température de Curie (PI Technology).

Les céramiques piézoélectriques sont formées d'un mélange de titanate et de zirconate de plomb (PZT), de formule générale $PbTi_{(1-x)}Zr_xO_3$, avec x voisin de 0,5. Les trois transducteurs sont dotés d'un système de ventilation systématiquement en fonctionnement. Le transducteur est inséré dans un anneau d'inox AISI 316.

Une sonde de température à résistance de Pt précise à 0,1°C près (Pt 100) (100 Ω à 0°C; 119 Ω à 50°C) de 6 mm de diamètre, gainée inox et avec un enrobage de silice permettant le contact électrique entre le platine et le fil électrique. La sonde de température est préférée au thermocouple pour sa précision et sa stabilité pendant la sonification. La sonde est laissée environ au quart du diamètre du réacteur pour éviter ou limiter l'interférence avec le champ acoustique et la zone de mesure est plongée au moins à mi-hauteur dans le milieu.

Un refroidisseur Minichiller Huber (Offenburgh, Allemagne) fonctionnant avec un mélange eau-glycol sur une gamme (-20°C;40°C) (Huber 2004). Le refroidissement permet de s'affranchir de l'effet potentiel de la variation de la température sur l'évolution chimique du milieu sonifié et limite indirectement l'échauffement du transducteur. Le mouvement turbulent de la boue sous agitation assure un transfert de chaleur efficace à l'intérieur du réacteur (Dewil et al. 2006).

Un agitateur mécanique en inox (longueur axe principal (inox AISI 316): 308 mm) à doubles pales (inox AISI 303) (25 x 21 mm, inclinaison par rapport à l'horizontal: 15°, distance centre-pales: 88 mm, diamètre du mobile d'agitation: 68 mm) (distance du centre du mobile d'agitation par rapport au fond de la cuve: 90 mm), apte à améliorer les transferts de masse et de chaleur. Cet agitateur n'est utilisé que pour les essais en boues. Il est vérifié que dans les boues à pH et POR du procédé METIX-AC, la perte de masse est négligeable sur 14 h.

7. Expériences préliminaires méthodologiques: effet du temps de sonification et du temps de mesure

7.1. Exemples de graphiques de calorimétrie

Des pertes ou gains thermiques peuvent influencer des quantités de puissance analysées et les efficacités calculées, principalement dans le cas de grandes amplitudes thermiques (Löning *et al.* 2002). La variation de la température pendant et après la sonification est illustrée dans un exemple représentatif à la Figure 0-12.

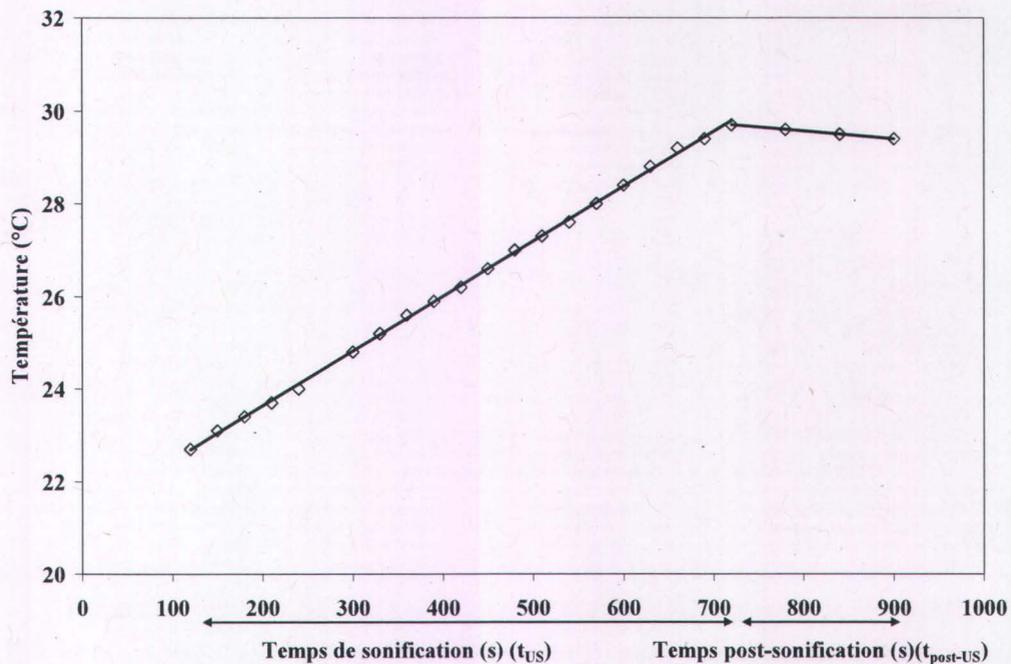


Figure 0-12 Variation de la température en fonction du temps de sonification – réacteur 1, transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $P_L=53\pm 1$ W, $V_S=0,4$ L, eau osmosée

La variation de température en phase de sonification (R^2_{US}) et de post-sonification ($R^2_{post-US}\geq 0,98$) est prise en compte selon la valeur de R^2 pour les essais à 22 kHz ($R^2_{US}\geq 0,87$ (eau)-0,98), 500 kHz ($R^2_{US}\geq 0,7$) et PIC-181(-3) ($R^2_{US}\geq 0,92$)).

La réduction significative de la température après arrêt de la sonification ($t_{post-US}$) est attribuée à des pertes de chaleur au niveau des parois et de l'air atmosphérique.

Des pertes thermiques sont moins observées lorsque l'amplitude thermique en période de sonification diminue, c'est-à-dire lorsque la puissance acoustique volumique diminue en réacteur 1 ou que le réacteur 2 est utilisé. En effet, l'amplitude thermique est d'environ 7°C à

13°C en réacteur 1 pour 4°C en réacteur 2, quelle que soit la puissance acoustique. L'hypothèse d'adiabaticité du réacteur n'est donc pas complètement vérifiée.

Concernant la prise en compte de la variation de température en phase post-ultrasons, une prise en compte systématique de la variation de température ou du calcul de la pente par le rapport de la variation finale de température par la durée de la période de post-ultrasons serait possible. Une prise en compte selon une valeur seuil de R^2 est considérée comme la plus représentative et est la méthode retenue sur l'ensemble des rendements acoustiques en eau et en boues de ces travaux.

7.2. Exemples de graphiques de dosimétrie par oxydation de l'iodure de potassium

La formation des ions tri-iodure a été suivie dans toutes les expériences sur une période de $16,1 \pm 1,4$ min. Cependant, l'effet de la durée de sonification (15 min, 60 min) sur la linéarité de la courbe $[I_3^-]=f(t)$ a été étudié en étape préliminaire en duplicata (réacteur 1, $f=365$ kHz, $P_{US}=17,0 \pm 0,3$ W, $V_S=0,3$ L) et est représenté à la Figure 0-13.

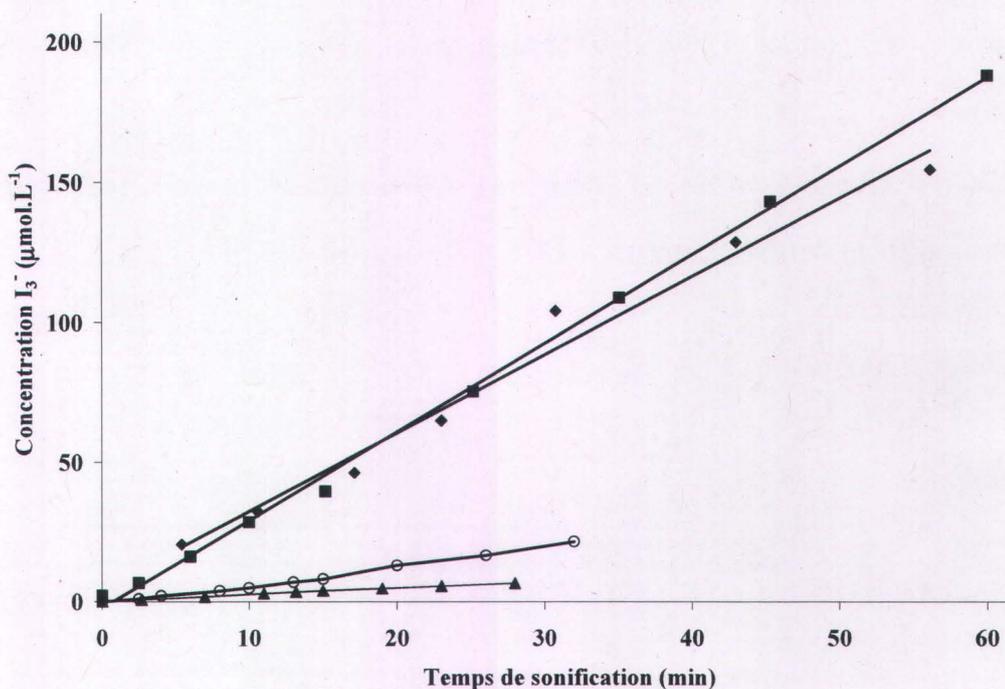


Figure 0-13 Variation de la concentration en I_3^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) en fonction du temps de sonification (min) à différentes fréquences: réacteur 1, transducteur P1-89, $f=365$ kHz, $P_{US}=18,9\pm 2,5$ W, $V_S=0,3$ L (■,◆); réacteur 2, $f=22$ kHz, $P_{US}=41,0\pm 5,6$ W, $V_S=2,0$ L (▲); réacteur 2, $f=504$ kHz, $P_{US}=33,7\pm 2,2$ W, $V_S=2,0$ L (○)

L'évolution de la concentration de tri-iodure en fonction du temps de sonification est linéaire ($R^2 > 0,98$) quel que soit le temps de sonification à 365 kHz, 22 et 504 kHz (Figure 0-13). La vitesse de formation de I_3^- n'est pas significativement différente selon que le temps de sonification est de 15 ou 60 min. En effet, la vitesse de formation de I_3^- est de $3,00\pm 0,33 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($t_{US}=60$ min) et de $3,18\pm 0,39 \mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($t_{US}=15$ min). De ce fait, l'étude de la formation des ions tri-iodure a été réalisée sur une période de 15 min environ. D'ailleurs, une évolution linéaire est observée sur 30 min (400kHz) (Koda *et al.* 2003) et 70 min de sonification (900 kHz) (Entezari & Kruus 1994). L'étude n'est réalisée sur 30 min que pour les essais à $f=22$ kHz, $P_{US}=9,7\pm 2,3$ W ($h=132\text{mm}$) et $P_{US}=12,6\pm 4,5$ W ($h=252\text{mm}$) pour que la quantité de I_3^- formée soit suffisamment significative.

La vitesse de formation de I_3^- est retenue sur l'ensemble des expérimentations présentées dans cette étude pour des valeurs de coefficients de détermination $R^2 > 0,95$ (voire $> 0,85$ pour les essais à 500 kHz). La valeur de R^2 semble augmenter lorsque la puissance diminue ou que le volume d'eau augmente. À 500 kHz, les R^2 ne sont pas significativement différents sur les

configurations étudiées ($h_{\text{eau}}=252, 132, 29 \text{ mm}$, $P_{\text{Ac}}=11 \text{ W}, 45 \text{ W}$), selon que l'étude porte sur 15 min ($R^2=0,92\pm 0,07$) ou 30 min ($R^2=0,96\pm 0,03$).

7.3. Exemples de graphiques de dosimétrie par formation des ions nitrite, nitrate et de l'évolution du pH

La variation de l'absorbance des ions NO_2^- et NO_3^- analysés par chromatographie ionique ou spectrophotométrie en fonction du temps de sonification est représentée à la Figure 0-14.

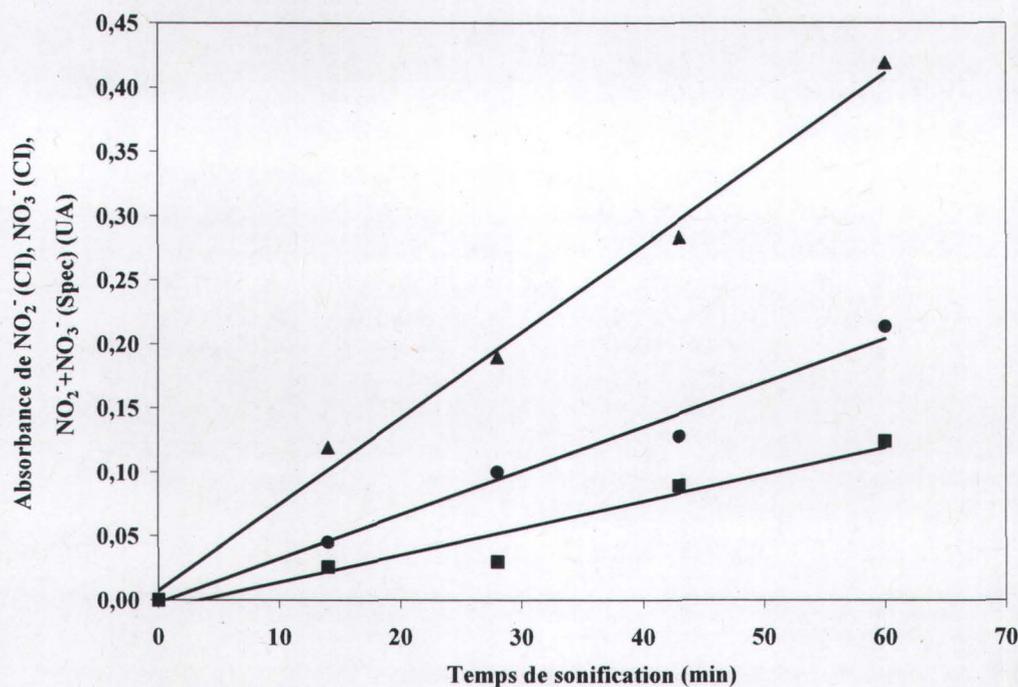


Figure 0-14 Variation de l'absorbance ($\text{UA}\cdot\text{min}^{-1}$) mesurée de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (analyse par spectrophotométrie (Spec)) (\blacktriangle), calculée de NO_2^- (analyse par chromatographie ionique (CI)) (\bullet) et NO_3^- (analyse par chromatographie ionique (CI)) (\blacksquare), en fonction du temps de sonification –réacteur 2, $f=367 \text{ kHz}$, $P_{\text{US}}=27,8\pm 1,9 \text{ W}$, $V_{\text{S}}=2,0 \text{ L}$

Les vitesses de formation de NO_2^- , NO_3^- et H^+ (non représentée) sont retenues, quelle que soit la méthode d'analyse, pour des valeurs de coefficient de détermination $R^2 > 0,7$ en raison d'une dispersion des valeurs de part et d'autre de la droite en réacteur 2 alors que $R^2 > 0,9$ en réacteur 1 (Figure 0-14). Sur l'ensemble des mesures, les courbes d'évolution temporelle des concentrations ne présentent pas pour autant l'allure d'une fonction polynomiale avec apparition d'un plateau.

La variation de la concentration des ions nitrate est linéaire sur une période de 10 h de sonification à 404 kHz à une puissance acoustique variant de 11,4 W à 41,5 W (Inoue *et al.* 2006). En revanche, la variation est exponentielle et parabolique respectivement pour NO_3^- et NO_2^- sur une période de 5 h à une puissance acoustique de 30 W (Pétrier *et al.* 1999).

En raison de conclusions divergentes sur la linéarité, les efficacités sonochimiques ($\text{SE}_{\text{NO}_2^-}$, $\text{SE}_{\text{NO}_3^-}$) sont comparées dans cette étude à temps de sonification égaux dans le cas d'évolutions non linéaires. Il est alors nécessaire de connaître les vitesses à temps de sonification égaux et non seulement de procéder à une proportionnalité car les évolutions ne sont pas linéaires. Comme l'efficacité sonochimique peut dépendre de la puissance électrique, il faut les comparer à puissance électrique constante.

L'INRS ne détient pas les droits pour diffuser cette version de l'article. Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante :

De La Rochebrochard, S., Blais, J.F. et Naffrechoux, E. (2010). Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations. *Ultrason. Sonochem.* 17(3): 547-554.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.10.024>

9. Conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteurs 1 et 2 à 366, 371, 504 et 22 kHz en eau

Tableau 0-2 Conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 1 avec les transducteurs P1-89 (365 kHz) et PIC-181 (371 kHz) en fonction de la hauteur d'eau

Hauteur d'eau (mm)	65	65	97	106	114	122	132	132	163
Transducteur	P1-89 365 kHz	PIC-181 371 kHz	P1-89 365 kHz	PIC-181 371 kHz	P1-89 365 kHz				
V_S (L)	0,20	0,18	0,30	0,32	0,35	0,37	0,40	0,38	0,50
P_C^{US} (W)		355±26							
P_L (W)	53±1	32±1	53±1	54±1	54±1	54±1	53±1	32±1	54±1
P_{US}/P_L (%)	77±2	49±5	32±5	32±5	37±6	48±6	36±5	71±7	35±2
P_{US} (W)	14,9±0,3	15,3±0,2	17,0±2,8	17,2±2,8	19,8±3,2	17,8±2,3	18,9±2,5	22,3±0,4	18,9±0,9
$D_{reactor} / P_{USv}$ (mm.(W.L ⁻¹) ⁻¹)	2,19±0,03	0,77±0,06	0,85±0,02	0,85±0,02	1,13±0,18	1,13±0,18	1,36±0,18	1,09±0,02	1,69±0,18
v_{13-} (μmol.min ⁻¹)	0,89±0,04	1,21±0,07	0,94±0,11	0,91±0,01	0,92±0,04	0,93±0,01	0,99±0,08	1,05±0,07	0,94±0,01
SE_{KI} (10 ⁻¹⁰ mol.J ⁻¹)	9,9± 0,5	13,1±0,2	9,0±1,8	8,8±1,4	7,7±1,3	8,7±1,1	8,8±1,4	7,8±0,5	8,2±0,4
SE_{KI} (10 ⁻¹¹ UA.J ⁻¹)	67,0±3,2	94,3±6,0	40,2±8,1	36,1±5,8	29,4±4,9	30,9±4,0	29,2±4,6	27,5±1,8	21,8±1,0
SE_{KI}^{el} (10 ⁻¹¹ mol.J ⁻¹)		5,7±0,5						4,7±0,3	
$SE_{NO_2^-+NO_3^-}$ (10 ⁻¹¹ UA.J ⁻¹)	13,0±0,4				4,9±0,8		5,0±1,8		

Tableau 0-3

Variation des conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 2 avec les transducteurs P1-89 (367 kHz) et PIC-181 (371 kHz) et à 504 kHz en fonction de la hauteur d'eau

Hauteur d'eau (mm)	252	252	252	29	97	132	163	252	348	252	29	132	252
Transducteur	PIC-181 371 kHz	PIC-181 371 kHz	PIC-181 371 kHz	PIC-181 371kHz	PIC-181 371 kHz	504 kHz	504 kHz	504 kHz	504 kHz				
V_S (L)	2,0	2,0	2,0	0,2	0,8	1,0	1,3	2,0	2,8	2,0	0,2	1,1	2,0
P_L (W)	9±1	19±1	26±1	44±1	45±2	45±2	45±1	44±2	44±1	9±1	45±1	46±2	46±2
P_C^{US} (W)	413±20	312±10	342±15	406±17	406±21	390±33	413±16	413±20	408±10	275±15	457±2	456±16	458±17
P_{US}/P_L (%)	130±15	105±12	98±12	58±3	78±4	77±4	84±4	84±3	93±4	56±5	62±3	69±4	75±4
P_{US} (W)	11,0±1,5	20,5±2,5	25,4±3,2	25,4±0,6	35,0±1,4	33,9±2,0	37,5±0,4	36,6±1,8	41,0±2,2	9,0±4,2	27,4±1,8	30,7±2,0	34,7±2,2
$D_{réacteur} / P_{USv}$ (mm.(W.L ⁻¹) ⁻¹)	18,74±2,48	10,05±1,22	8,12±1,01	0,95±0,01	2,26±0,13	3,19±0,18	3,53±0,05	5,60±0,25	6,80±0,27	38,62±4,08	0,86±0,05	3,55±0,20	6,18±0,35
v_{13} ($\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,06±0,01	0,19±0,02	0,29±0,02	5,77±0,48	1,91±0,16	1,17±0,14	0,83±0,07	0,33±0,03	0,16±0,01	0,05±0,02	1,20±0,01	1,24±0,01	1,11±0,01
SE_{KI} ($10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)	0,9±0,1	1,6±0,2	1,9±0,3	9,0±1,2	7,0±0,9	6,1±0,8	4,8±0,1	3,0±0,3	0,8±0,1	1,5±0,6	7,2±0,4	6,8±0,4	5,5±0,3
SE_{KI} ($10^{-11}\text{ UA}\cdot\text{J}^{-1}$)	0,6±0,1	1,0±0,1	1,3±0,2	50,3±6,7	11,9±1,6	7,6±1,0	4,8±0,1	2,0±0,2	0,4±0,1	1,0±0,4	40,9±2,3	8,4±0,5	3,6±0,2
SE_{KI}^{el} ($10^{-11}\text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}$)	0,39±0,03	1,0±0,1	1,4±0,1	5,5±0,7	6,1±0,8	5,3±0,8	4,3±0,2	2,7±0,3	0,8±0,1	0,3±0,1	4,4±0,1	4,5±0,2	4,0±0,2
$SE_{NO_2+NO_3^-}$ ($10^{-11}\text{ UA}\cdot\text{J}^{-1}$)				8,2±0,5	0,35±0,01	1,5±0,1	0,36±0,01	0,42±0,02					

Tableau 0-4 Variation des conditions de sonification et efficacités sonochimiques en réacteur 2 à 22 kHz en fonction de la hauteur d'eau

Hauteur d'eau (mm)	132	252	132	252	132	252	29	55	97	132	191	252	300	348
V_S (L)	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0	0,2	0,4	0,7	1,0	1,5	2,0	2,4	2,8
P_L (W)	13±3	13±3	23±2	23±2	44±1	44±3	54±3	53±2	53±1	54±3	54±3	50±6	55±1	55±1
P_C^{US} (W)	267±51	272±47	305±54	291±36	418±17	384±16	451±35	492±12	458±33	452±28	425±33	391±60	409±13	414±17
P_{US}/P_L (%)	75±4	101±28	75±4	85±8	67±2	81±4	24±1	47±2	57±2	65±3	55±1	82±5	76±3	73±3
P_{US} (W)	9,7±2,3	12,6±4,5	17,1±2,0	18,8±2,8	29,5±1,3	34,2±2,8	12,1±0,9	25,1±0,9	30,4±0,6	34,7±2,6	39,3±0,7	41,0±5,6	42,0±0,8	39,5±0,4
v_{13} (μmol. min ⁻¹)	0,03±0,01	0,02±0,01	0,13±0,01	0,23±0,01	0,22±0,01	0,31±0,04	0,14±0,01	0,14±0,01	0,23±0,01	0,29±0,01	0,25±0,03	0,51±0,03	0,35±0,05	0,39±0,05
SE_{KI} (10 ⁻¹⁰ mol.J ⁻¹)	0,5±0,2	0,2±0,2	1,3±0,1	2,1±0,3	1,3±0,1	1,5±0,2	1,8±0,1	0,9±0,1	1,3±0,1	1,5±0,1	1,1±0,1	2,1±0,2	1,4±0,2	1,6±0,2
SE_{KI}^{el} (10 ⁻¹¹ mol.J ⁻¹)	0,2±0,1	0,1±0,1	0,7±0,1	1,3±0,2	0,9±0,1	1,3±0,2	0,5±0,1	0,9±0,1	0,8±0,1	1,1±0,1	1,0±0,2	2,2±0,4	1,4±0,2	1,6±0,2

10. Détermination des conditions d'analyse granulométrique

L'objectif est que les floccs soient le mieux homogénéisés avant analyse tout en limitant leur érosion sous l'effet des conditions d'analyse. De ce fait, le pourcentage de grosses particules de 755 µm est mesuré (réponse Y2). De plus, la présence de bulles, apparaissant à 104 µm, est limitée (réponse Y1) (Tableau 0-5).

Tableau 0-5 Facteurs et niveaux choisis pour l'étude de l'effet du dégazage sur les mesures granulométriques

Effet étudié	Facteurs	vitesse pompe	vitesse agitation	Dégazage
	Variable centrée réduite	A	B	C
	Niveaux	(vitesse pompe-6)/4	(vitesse agitation-6)/4	
Effet du dégazage	-1	"2"	"2"	NON
	1	"10"	"6"	OUI
Effet de la vitesse de pompage et d'agitation avec des boues dégazées	-1	"2"	"10"	
	1	"2"	"10"	

Les niveaux minimaux de facteurs ne sont pas nuls puisqu'un pompage nul ne permettrait pas d'acheminer l'échantillon à la cellule et une agitation nulle conduirait au dépôt des solides sans homogénéisation.

10.1. Principe

Pour une réponse donnée, l'effet du facteur A au niveau i correspond à la différence de la moyenne des essais pour lesquels le facteur A est au niveau i (\bar{y}_{A_i}) soustrait de la moyenne

générale de la réponse (\bar{y}): $E_{A_i} = \bar{y}_{A_i} - \bar{y}$ (Pillet 1997).

10.2. Effet du dégazage en boues non traitées sur les mesures granulométriques

Les bulles observées sur la cellule sont en partie attribuables à la présence de gaz issu de la fermentation des boues. L'effet du dégazage est étudié sur les réponses Y1 et Y2 (Tableau 0-6 à Tableau 0-11).

Tableau 0-6 Conditions expérimentales et réponses pour l'étude de l'effet du dégazage

A	B	C	Y1	Y2
10	2	NON	3,5	4,7
10	6	NON	1,3	12,1
10	2	OUI	2,6	14,3
			1,1	8,9
			1,8±1,5	11,6±5,3
			79,9	45,6
10	6	OUI	2,5	7,8

Tableau 0-7 Tableau des moyennes pour l'étude de l'effet du dégazage

Réponse		B	C	Moyenne
Y1	-1	2,7	2,395	2,3
	1	1,87	2,151	
Y2	-1	8,2	8,420	9,1
	1	9,94	9,692	

Tableau 0-8 Tableau des interactions pour l'étude de l'effet du dégazage

Réponse	Facteurs	C		
		-1	1	
Y1		Niveaux		
	B	-1	3,5	1,8
		1	1,3	2,5
Y2		Niveaux		
	B	-1	4,7	11,6
		1	12,1	7,8

Tableau 0-9 Calcul des effets pour l'étude de l'effet du dégazage

Réponse	niveaux\ facteurs	B	C
Y1	-1	0,4	0,1
	1	-0,4	-0,1
Y2	-1	-0,9	-0,6
	1	0,9	0,6

Tableau 0-10 Calcul des interactions pour l'étude de l'effet du dégazage

Réponse	Facteurs		C	
Y1		Niveaux	-1	1
	B	-1	0,7	-0,7
		1	-0,7	0,7
Y2		Niveaux	-1	1
	B	-1	-2,8	2,8
		1	2,8	-2,8

Tableau 0-11 Équation des modèles linéaires par réponse pour l'étude de l'effet du dégazage

Réponse	Équation	MOYENNE	B	C	BC
Y1	$2,3-0,4B-0,1C+0,7BC$	2,3	-0,4	-0,1	0,7
Y2	$9,1+0,9B+0,6C-2,8BC$	9,1	0,9	0,6	-2,8

La vitesse de pompage est choisie au maximum en raison de l'effet positif du pompage sur la réduction du pourcentage de bulles (Tableau 0-17).

Une réduction de la vitesse d'agitation avec dégazage des boues ou une augmentation de la vitesse d'agitation et l'absence de dégazage (Tableau 0-11) réduisent le pourcentage de particules de 100 microns et augmentent le pourcentage de particules de 755 µm. La première possibilité est envisagée, en raison de l'effet négatif de l'agitation sur la taille des particules mis en évidence de manière plus fiable sur plus de réplicas en partie suivante (Tableau 0-17).

10.3. Effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

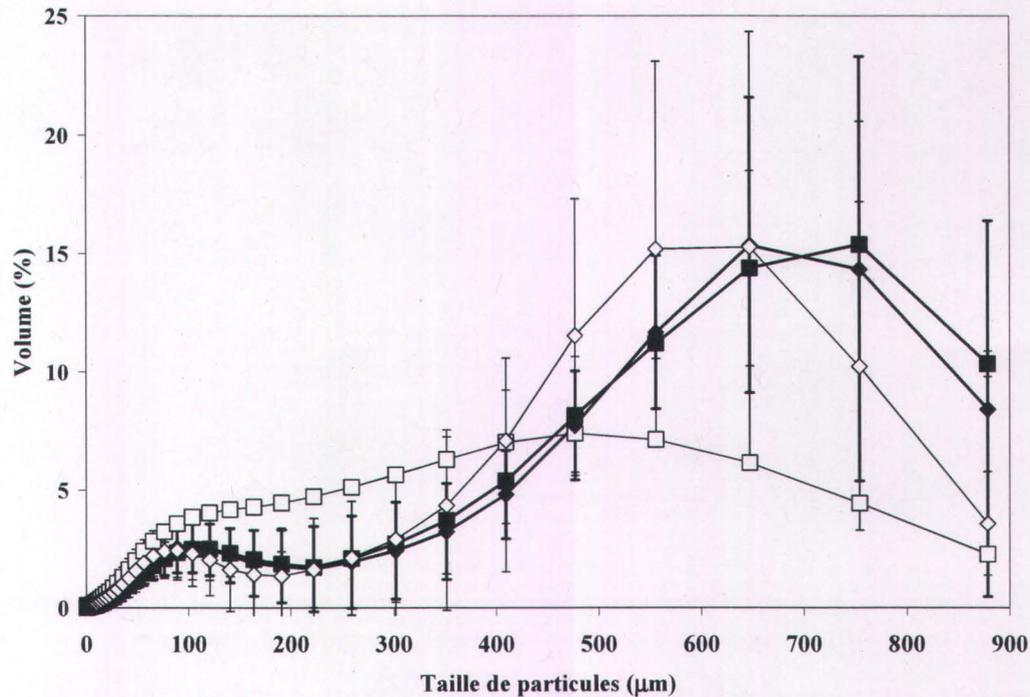


Figure 0-15 Effet de la vitesse d'agitation (1^{er} motif) et de pompage (2^{ème} motif) sur la taille des particules en boues non traitées B – (2,2) (■), (2,10) (□), (10,2) (◆), (10,10) (◇)

D'un point de vue graphique seul, l'évolution de la proportion des particules selon leur taille (0-900 µm) est similaire entre les conditions ("2", "2") et ("10", "10"). La mesure à ("2", "10") n'a été faite qu'une fois; une répétition de la mesure serait nécessaire. Il est aussi possible de déduire que l'évolution de la taille des particules n'est pas significativement différente en appliquant la variabilité des trois autres expériences à l'expérience en conditions ("2", "10").

Une analyse plus fine est réalisée par le calcul.

L'effet de l'agitation est étudié sur les réponses Y1 et Y2 (Tableau 0-12 à Tableau 0-17).

Tableau 0-12 Conditions expérimentales et réponses pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Facteur	A	B	Y1	Y2
Niveaux	2	2	3,2	18,0
	2	2	1,8	12,7
	2	2	2,5±1,4	15,4±5,2
			54,3	33,8
Niveaux	2	10	3,9	4,4
Niveaux	10	2	3,3	5,4
Niveaux	10	2	3,2	12,6
	10	2	3,0	12,2
	10	2	0,9	27,0
	10	2	2,6±1,1	14,3±8,9
			42,1	62,3
Niveaux	10	10	2,3	16,5
	10	10	2,3	4,2
	10	10	1,1	10,0
	10	10	1,9±0,8	10,2±6,9
			41,5	67,9

Tableau 0-13 Tableau des moyennes pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Réponse	Niveaux	A	B	Moyenne
Y1	-1	3,17	2,535	2,7
	1	2,235	2,87	
Y2	-1	9,895	14,825	11,1
	1	12,265	7,335	

Tableau 0-14 Tableau des interactions pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Réponse	Facteurs	B		
Y1		Niveaux	-1	1
	A	-1	2,5	3,9
		1	2,6	1,9
Y2		Niveaux	B	
			-1	1
	A	-1	15,4	4,4
		1	14,3	10,2

Tableau 0-15 Calcul des effets pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Réponse	Niveaux	A	B
Y1	-1	0,5	-0,2
	1	-0,5	0,2
Y2	-1	-1,2	3,7
	1	1,2	-3,7

Tableau 0-16 Calcul des interactions pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Réponse	Facteurs		B	
Y1		Niveaux	-1	1
	A	-1	-0,5	0,5
		1	0,5	-0,5
Y2		Niveaux	-1	1
	A	-1	1,7	-1,7
		1	-1,7	1,7

Tableau 0-17 Équation des modèles linéaires par réponse pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues non traitées

Réponse	Équation	MOYENNE	A	B	AB
Y1	$2,7 - 0,5 A + 0,2 B - 0,5 AB$	2,7	-0,5	0,2	-0,5
Y2	$11,1 + 1,2 A - 3,7 B + 1,7 AB$	11,1	1,2	-3,7	1,7

Une augmentation de la vitesse de pompage et une réduction de la vitesse d'agitation réduisent le pourcentage de particules de 104 µm (dont les bulles) et augmentent le pourcentage de particules de 755 µm (grosses particules) (Tableau 0-17).

Les réplicas ont permis d'obtenir des conclusions probablement plus fiables que celles qui auraient été déduites sur la base d'un essai par couples de niveaux de facteurs.

Les conditions retenues en boues non traitées sont donc: vitesse de pompage à "10" et vitesse d'agitation à "2".

10.4. Mesures en boues lixiviées (METIX-AC, METIX-AC-US)

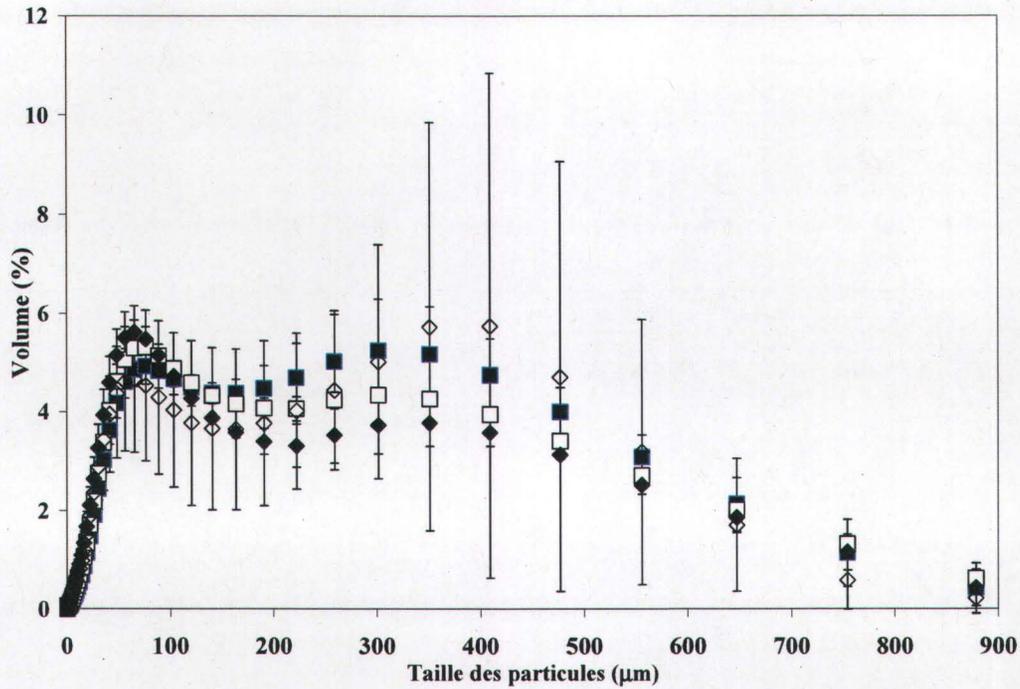


Figure 0-16 Effet de la vitesse d'agitation (1^{er} motif) et de pompage (2^{ème} motif) sur la taille des particules en boues traitées B traitées par METIX-AC – (2,2) (■), (2,10) (□), (10,2) (◆), (10,10) (◇)

Tableau 0-18 Conditions expérimentales et réponses pour l'effet de la vitesse de pompage et d'agitation en boues traitées par METIX-AC

Facteur	A	B	Y1	Y2
Niveaux	2	2	4.8	1.3
	2	2	4.2	0.6
	2	2	4.9	2.1
	2	2	4.8	0.6
	2	2	4.7	3.1
	2	2	5.2	3.1
	2	2	4.7	3.1
	2	2	4.8±0.2	2.0±0.9
		4.6	43.5	
Niveaux	2	10	4.8	1.3
	2	10	4.9	1.3
	2	10	4.9±0,1	1.3±0,0
		1.4	3.0	
Niveaux	10	2	4.6	1.2
	10	2	4.7	0.8
	10	2	4.9	1.5
	10	2	4.7±0,2	1.2±0,4
		4.4	31.2	
Niveaux	10	10	5.0	0.0
	10	10	4.6	0.9
	10	10	4.1	0.0
	10	10	5.5	1.6
	10	10	1.0	0.4
	10	10	4.8±0,6	0.6±0,8
		12.6	120.6	

Observations:

Sur la gamme de taille de particules 0-900 µm, l'évolution de la proportion des particules selon leur taille est similaire entre les différentes conditions expérimentales (Figure 0-16). De plus, le pourcentage de particules de 104 µm (bulles) et 755 µm n'est pas significativement différent par porosité entre les conditions d'agitation et de pompage. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer la méthodologie des plans d'expérience.

Dans ces conditions, les conditions de vitesse d'agitation et de pompage à "2" sont choisies.

Un pic à 80 microns est observé même après nettoyage et à obscuration initiale de 0%. La reproductibilité est indépendante de l'obscuration et le pic à 755 microns est indépendant du nettoyage de la cellule.

11. Protocole d'extractions séquentielles de métaux sur sédiments humides et oxiques (issu de la publication (Tessier et al. 1979))

11.1. Matériel

- éprouvettes à bouchons vissants de 50 mL en téflon ou en polypropylène

Téflon	Polypropylène
Se conserve plus longtemps	Utilisable au maximum 2 fois
Refroidir avant centrifugation	Déformation au chauffage
Adhérence moindre de la paraffine aux parois	

- porte-éprouvettes en polystyrène et en plastique
- centrifugeuse (10 000 RPM)
- balance au 1000ème de g
- agitateur (Burrell Wrist Action) ou autre (oscillant ou rotatif) pour les éprouvettes
- bain chauffant thermostaté 85°C et 96°C contenant de la paraffine liquide avec support éprouvettes ou un bain de sable dans un contenant en porcelaine ou en métal selon les spécifications de la plaque.
- étuve à 70°C
- spatule de plastique
- béchers en téflon de 100 mL et verres de montre en téflon
- contenants en plastique opaque à bouchon vissant : 6*(1 L) + 6*(0,5 L)
- micropipettes
- diluants

11.2. Réactifs

Vérifier la contamination en Zn de NaOAc avant de procéder aux extractions.

Matériau de référence certifié PACS-2 Sédiment marin Conseil National de Recherche
Canada NRC CNRC Canada

NB: Consulter le protocole d'extraction pour connaître les réactifs nécessaires.

11.3. Poids sec

Au moins 24 heures avant de débiter l'extraction,

Enlever l'excès d'eau du sédiment en le centrifugeant. Décantier.

Bien mélanger le culot à l'aide de la spatule en plastique. Retirer roches, coquillages etc.
L'échantillon doit être homogène.

Utiliser un sous-échantillon pour la détermination du poids sec à 70°C pendant une nuit.

Calculer le % de poids sec et le % d'eau.

Déterminer par calcul le poids de sédiment humide équivalent à 1 g de sédiment sec.

(Si le sédiment contient plus de 70% d'eau, ajuster la concentration de la solution d'extraction pour éviter ou contourner l'effet de dilution).

Préparer entre 2 et 3 répliques de chaque solide échantillon étudié.

11.4. Préparatifs

Tous les contenants utilisés doivent être nettoyés pour travail avec métaux traces :

- HNO₃ 15% une nuit suivi de
- 6 rinçages avec eau déminéralisée
- séchage sous atmosphère «propre»

Numéroter et noter le poids de chaque éprouvette vide. Peser les éprouvettes après avoir collé un ruban sur le tube porteur du numéro et de la lettre correspondant au tube.

Ajouter aux éprouvettes les sédiments humides (équivalent à 1 g sec).

Réaliser des pesées à 10⁻³ près.

11.5. Remarques

La fraction liquide acidifiée et si besoin est la fraction solide rincée sont conservées à 4°C.

Après ajout de chaque réactif d'extraction ou d'eau pour le rinçage, agiter le contenu des éprouvettes avec le vortex, pour casser le culot formé au fond des éprouvettes lors des centrifugations. Le transfert de masse entre phase solide et liquide est alors amélioré.

Lors de l'agitation sur plaque, dans un sens hélicoïdal, disposer les éprouvettes, bien refermées, horizontalement.

11.6. Extractions

11.6.1. Fraction 1 : Métaux échangeables:

Ajouter 8mL de $MgCl_2$ 0,5M ajusté à pH 7 avec NaOH dilué. (1 goutte de 0.1N)

Agiter pendant 30 min.

Centrifuger à 10 000 RPM pendant 10 min.

Récupérer le surnageant à l'aide d'une pipette automatique et l'introduire dans une bouteille en en polyéthylène d'environ 8mL.

S'il y a des particules en solution, filtrer sur Nucléopore 0.4 μ M(ou équivalent) préalablement rincé avec de l'eau nanopure.

Acidifier les échantillons avec 50 μ L de HNO_3 conc. Aristar avec une pipette graduée.

Ajouter 8 mL d'eau nanopure aux éprouvettes.

Bien agiter pour rincer les sédiments.

Centrifuger à 10,000 RPM pendant 10 min. Jeter le surnageant.

Peser chaque éprouvette pour connaître le contenu en eau dans le sédiment. Cette donnée est nécessaire pour calculer le facteur de dilution de l'extraction # 2 (f1).

11.6.2. Fraction 2 : Métaux liés aux carbonates:

Ajouter 8 mL de NaOAc 1M ajuster à pH 5 avec HOAc (28,5 mL de HOAc sont nécessaires à l'ajustement de 1 L de solution).

Agiter pendant 5 hrs. Ajuster le pH à 5 au besoin.

Centrifuger 10 min à 10 000 RPM.

Récupérer le surnageant à l'aide d'une pipette.

(N.B. Cette fraction nécessite une filtration pour certains types d'échantillons, surtout ceux de type «ORGANIQUES».

Après filtration, acidifier en utilisant 0,5 mL de HNO₃ conc. Aristar ou Trace Metal (Fisher) ou Omnitrace (EMD Chemicals).

Ajouter 8 mL d'eau nanopure aux éprouvettes, agiter pour bien resuspendre et rincer les sédiments.

Centrifuger à 10 000 RPM pendant 10 minutes. Jeter le surnageant.

Peser les éprouvettes pour connaître le contenu en eau dans le sédiment... (f2)

11.6.3. Fraction 3 : Oxydes de manganèse et de fer:

11.6.3.1. Fraction 3a : Oxydes de manganèse:

Ajouter au résidu 20 mL de NH₂OH.HCl 0,1N dans HNO₃ (0,01 M ce qui correspond à pH 2).

Agiter pendant 30 min. à température de la pièce.

Centrifuger à 10 000 RPM pendant 10 min. Récupérer le surnageant et filtrer au besoin.

Acidifier en ajoutant 200µL HNO₃ Aristar.

Rincer le résidu avec 8 mL d'eau nanopure. Agiter et centrifuger pendant 10 min à 10 000 RPM. Jeter le surnageant.

Peser les éprouvettes pour connaître le contenu en eau dans les sédiments (f3a).

11.6.3.2. Fraction 3b : Oxydes de fer:

Préchauffer un bain thermostaté de paraffine liquide à 96°C + 3°C, de préférence depuis la veille de l'expérience.

Ajouter au résidu 20 mL de NH₂OH.HCl 0,04 M préparé dans HOAc 25% V/V (20 mL de cette solution pèsent 20.8 g) ---> peser avant extraction.

Chauffer à 96°C+3 pendant 6 hrs en agitant aux heures. Maintenir les bouchons légèrement dévissés lors du chauffage.

Refroidir, essuyer l'extérieur des éprouvettes avec l'essuie tout ou le tissu absorbant et ajuster le volume à 20 mL avec de l'eau nanopure --> ramener aux poids obtenus avant l'extraction.

Centrifuger pendant 10 min. à 10 000 RPM.

Récupérer le surnageant avec une pipette et filtrer au besoin.

Rincer le résidu comme dans les étapes précédentes (f3b).

11.6.4. Fraction 4 : Métaux liés à la matière organique:

La journée de l'extraction, chauffer dès le départ le bain à 85 °C avec les éprouvettes dans le bain.

Ajouter l'acide HNO₃ 0,02 M (3mL), agiter

Ajouter 5 mL de H₂O₂ 30% ajusté à pH 2 avec HNO₃ (conservé à l'abri de la lumière), par portion de 0,5 mL très progressivement pour éviter les débordements, sinon il faut recommencer la procédure 3b) et agiter après chaque ajout. En raison de l'effervescence potentielle, tenir un bain d'eau glacée à proximité pour ralentir la réaction si nécessaire.

Procéder au besoin à l'ajout dans le bain.

Si l'effervescence est trop vive, mettre l'éprouvette dans le bain en refermant le bouchon. Procéder à un ajout supplémentaire dès que l'effervescence est arrêtée.

Surveiller fréquemment les échantillons, il peut se produire soudainement une vive effervescence qui peut être contrôlée en plaçant les éprouvettes affectées dans un bain d'eau glacée. Agiter régulièrement les échantillons. chauffer à 85°C pendant 1 heure.

En procédant avec 1 mL à la fois et en agitant après chaque addition, ajouter 5 ml de H₂O₂ 30% ajusté à pH 2 avec HNO₃. Chauffer pendant 3 heures à 85°C + 2°C. Agiter toutes les 15 min.

Refroidir et ajouter 5 ml de NH₄Ac 3,2 m préparé avec HNO₃ 20% v/v.

Ramener le volume à 20 ml avec de l'eau nanopure. Nb: les 20 mL de solution d'extraction pèsent 21,4g.

Agiter pendant 30 min et centrifuger 10 min b 10 000 rpm.

Récupérer le surnageant. une coloration jaune doit être observée.

Rincer le résidu avec 8 ml d'eau nanopure. agiter, centrifuger et jeter le surnageant.

Peser les éprouvettes pour connaître le contenu en eau dans les sédiments (f4).

11.6.5. Fraction 5 : Métaux liés à la matière cristalline:

Préchauffer la plaque b à 200°C (~graduation 3). Contrôler la température avec un thermomètre et un bécher vide. L'objectif est de chauffer suffisamment pour avoir une reflux, sans pour autant faire fondre les béchers (ce qui est le cas à la graduation « 5 »).

Ajouter de 4 à 5 ml de HClO_4 conc. dans chacun des béchers. Couvrir avec les verres de montre et placer sur la plaque.

Laisser chauffer sous reflux pendant 1 heure. Il doit y avoir formation de «fumée blanche». Si le chauffage n'est pas assez vif, il y aura formation de carbone.

Refroidir plaque et béchers. Retirer les béchers de la plaque. Rincer les verres de montre d'un jet d'eau au-dessus du bécher correspondant pour récupérer les métaux qui pourraient avoir adhéré au verre de montre.

Ajouter 15 mL HF. Si ce niveau correspond à la fin de la première journée, il est possible de laisser la graduation à « 1 » la nuit, pour favoriser l'action de HF. Evaporer à sec à température moyenne.

Solubiliser les résidus en ajoutant aux béchers encore chauds, 10 mL de HCl 5%. Agiter doucement et remettre les béchers sur la plaque jusqu'à ce que les résidus soient complètement passés en solution (il faut agiter régulièrement). Laisser refroidir et transférer dans des ballons volumétriques de 25 ou 50 mL.

Rincer 3 fois avec l'eau déminéralisée ($1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$) et 3 fois avec l'eau nanopure ($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).

Rincer les béchers 2 à 3 fois avec de petites quantités d'HCl 5% (2x2mL) afin de récupérer tous les métaux.

Ajuster les volumes au trait de jauge avec HCl 5%.

11.7. Etalons servant à l'analyse des métaux:

Toute matrice est préparée dans l'eau nanopure ($18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$).

S'assurer de la viabilité des étalons.

Exemple de gamme : 0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 50%, 100%.

Extractions no 1, 2, 3a), 3b), les étalons doivent être préparés avec des matrices correspondant à celles des solutions d'extraction et acidifiés de la même façon que les échantillons.

Extraction no 4, les étalons sont préparés avec NH_4OAc 0.8m dans HNO_3 5% v/v.

Extraction no 5, les étalons sont préparés dans HCl 5%.

11.8. Analyse

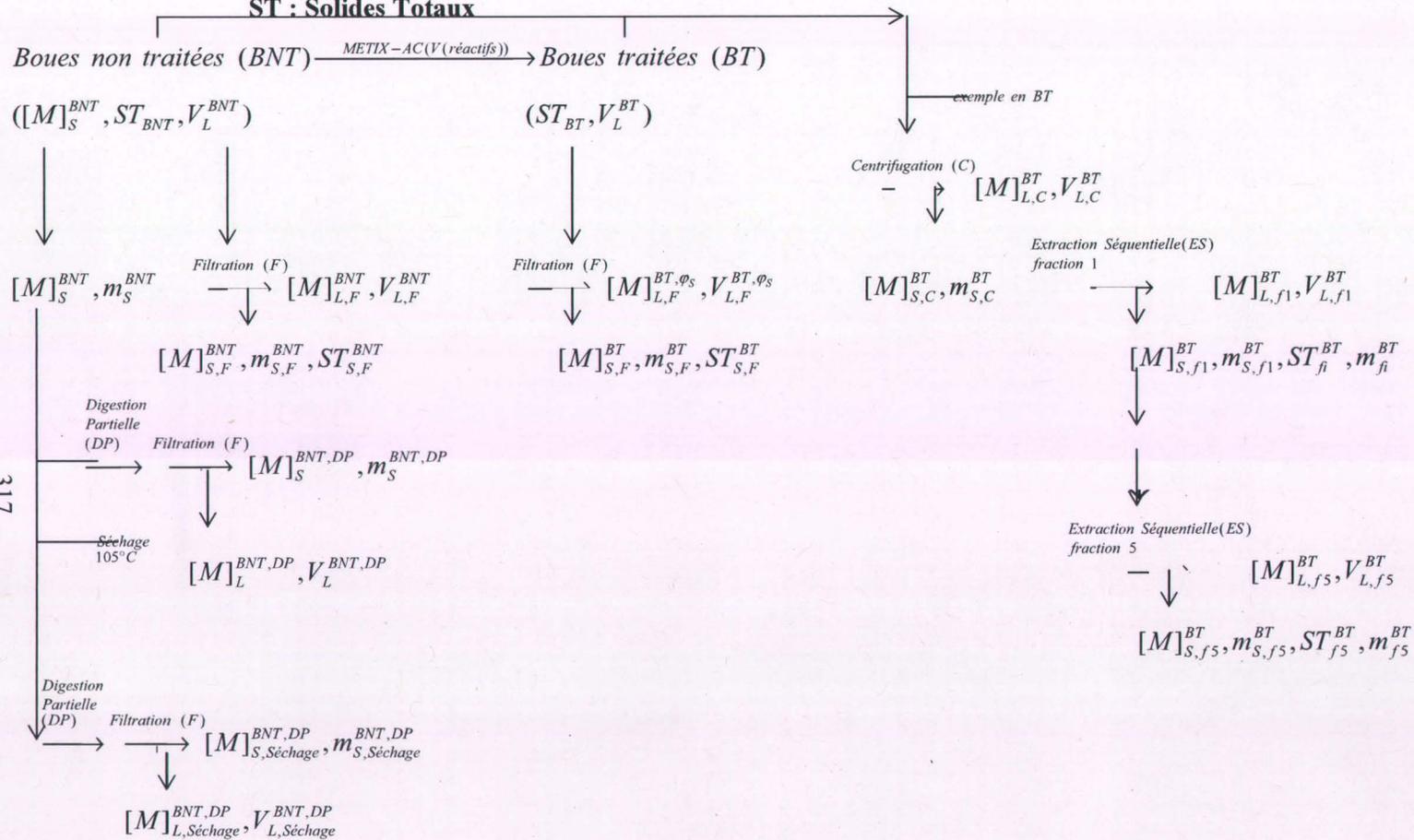
Les deux premières fractions sont riches en sels, ce qui risque de colmater le brûleur.

Déterminer une limite de détection par méthode donc par fraction.

Toute dilution d'échantillons trop concentrés peut être réalisée dans la fraction considérée ou à défaut dans HCl 5% ; le dosage est alors mené avec l'étalonnage correspondant.

12. Bilan de masse sur les métaux

Figure 0-17 Bilan de masse des métaux selon les étapes du procédé METIX-AC et les analyses - S : solide, L : Liquide, F : Filtration, BNT : boues dopées non traitées, BT : boues traitées par le procédé, DP : Digestion Partielle, fi : fraction i d'extraction séquentielle, ST : Solides Totaux



Un bilan de masse des métaux est réalisé selon les étapes du procédé METIX-AC et les analyses (Figure 0-17). Le séchage ne provoque pas de perte de matière. Les déshydratations sont réalisées sans conditionnement préalable. Il est possible d'écrire le bilan suivant :

$$\begin{aligned}
 m_{(M)_L}^{BNT} + m_{(M)_S}^{BNT} &= m_{(M)_L}^{BT} + m_{(M)_S}^{BT} \\
 (1a) \Leftrightarrow [M]_{L,F}^{BNT} \cdot V_{L,F}^{BNT} + [M]_{S,F}^{BNT} \cdot m_{S,F}^{BNT} &= [M]_{L,F}^{BT} \cdot V_{L,F}^{BT} + [M]_{S,F}^{BT} \cdot m_{S,F}^{BT} \\
 (2a) \Leftrightarrow [M]_S^{BNT} \cdot m_S^{BNT} &= [M]_S^{BT} \cdot m_S^{BT} \\
 (2b) \Leftrightarrow [M]_S^{BNT} \cdot ST^{BNT} \cdot V_L^{BNT} &= [M]_S^{BT} \cdot ST^{BT} \cdot V_L^{BT} \\
 (2c) \Leftrightarrow [M]_{L,Séchage}^{BNT,DP} \cdot V_{L,Séchage}^{BNT,DP} + [M]_{S,Séchage}^{BNT,DP} \cdot m_{S,Séchage}^{BNT,DP} &= [M]_{L,F}^{BT,\varphi_s} \cdot V_{L,F}^{BT,\varphi_s} + [M]_{S,F}^{BT} \cdot m_{S,F}^{BT} \\
 (3a) \Leftrightarrow [M]_{L,C}^{BNTT} \cdot V_{L,C}^{BNTT} + \sum_{i=1}^5 \frac{[M]_{L,fi}^{BNT} \cdot V_{L,fi}^{BNT,ES}}{ST_{fi}^{BNT} \cdot m_{fi}^{BNT}} + [M]_{S,f5}^{BNT} \cdot m_{S,f5}^{BNT} &= [M]_{L,C}^{BTT} \cdot V_{L,C}^{BTT} + \sum_{i=1}^5 \frac{[M]_{L,fi}^{BT} \cdot V_{L,fi}^{BT,ES}}{ST_{fi}^{BT} \cdot m_{fi}^{BT}} + [M]_{S,f5}^{BT} \cdot m_{S,f5}^{BT} \\
 (3b) \Leftrightarrow [M]_{L,C}^{BNTT} \cdot V_{L,C}^{BNTT} + \sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT} + [M]_{S,f5}^{BNT} \cdot m_{S,f5}^{BNT} &= [M]_{L,C}^{BTT} \cdot V_{L,C}^{BTT} + \sum_{i=1}^5 \bar{[M]}_{fi}^{BT} + [M]_{S,f5}^{BT} \cdot m_{S,f5}^{BT} \\
 (4a) \Leftrightarrow [M]_{L,F}^{BNT} \cdot V_{L,F}^{BNT} + \sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT} \cdot ST_{S,F}^{BNT} \cdot V_{L,F}^{BNT} &= [M]_{L,F}^{BT} \cdot V_{L,F}^{BT} + \sum_{i=1}^5 \bar{[M]}_{fi}^{BT} \cdot ST_{S,F}^{BT} \cdot V_{L,F}^{BT} \\
 (4b) \Leftrightarrow ([M]_{L,F}^{BT} - [M]_{L,F}^{BNT}) &= ST_{S,F}^{BNT} \cdot \left(\sum_{i=1}^5 [M]_{fi}^{BNT} - \sum_{i=1}^5 \bar{[M]}_{fi}^{BT} \right) \\
 (4c) \Leftrightarrow \text{Rendement de cinétique de solubilisation} \cdot [M]_S^{BNT} \cdot ST_{BNT} &= \\
 \text{Rendement d'extraction séquentielle} \cdot \sum_{i=1}^5 \bar{[M]}_{fi}^{BNT} \cdot ST_{S,F}^{BNT} & \\
 (4d) \Leftrightarrow \frac{\text{Rendement de cinétique de solubilisation}}{\text{Rendement d'extraction séquentielle}} &= \frac{\sum_{i=1}^5 \bar{[M]}_{fi}^{BNT} \cdot ST_{S,F}^{BNT}}{[M]_S^{BNT} \cdot ST_{BNT}}
 \end{aligned}$$

En extraction séquentielle, la quantité de métal de la fraction i non enlevé par centrifugation est négligée. Cette quantité est perdue dans la phase de rinçage.

- En (1a), les concentrations $[M]_{L,F}^{BT,\varphi_s}$ et $[M]_{L,F}^{BNT,\varphi_s}$ sont connus à partir du Rendement de cinétique de solubilisation et de $[M]_S^{BNT}$, mais les teneurs en boues déshydratées par filtration $[M]_{S,F}^{BNT}$ et $[M]_{S,F}^{BT}$ ne sont pas connues. De plus, $V_{L,F}^{BT,\varphi_s} = V_{L,F}^{BNT,\varphi_s} + V_{\text{réactifs METIX-AC}}$.
- En (2a) et (2b), $[M]_S^{BNT}$ et $[M]_S^{BT}$ représentent la teneur totale en boues non traitées et traitées. En 2c, pour une masse de boue sèche donnée, le métal non extrait par digestion partielle correspond à la teneur $[M]_{S,Séchage}^{BNT,DP}$. Les teneurs mesurées par digestion partielle en boues liquides ou sèches (boues B) ne sont pas significativement différentes pour Zn et légèrement (1,25±0,03 fois) plus élevées en boues sèches pour Cu. Il est donc possible d'écrire que $[M]_S^{BNT,DP} = [M]_{L,Séchage}^{BNT,DP}$.
- En (3a) et (3b), l'expression de la teneur en métal déterminée par extractions séquentielles néglige la teneur en boues restantes à l'issue de la fraction 5 en boues non traitées ($[M]_{S,f5}^{BNT}$) et traitées ($[M]_{S,f5}^{BT}$). Les teneurs en surnageant de la centrifugation

préalable à l'extraction séquentielle $[M]_{L,C}^{BNTT}$ et $[M]_{L,C}^{BT}$ ne sont pas connues. En effet, l'extraction séquentielle porte sur la phase solide des boues traitées par le procédé.

- La comparabilité des rendements d'extraction séquentielle et des rendements de cinétique de solubilisation est étudiée. Les métaux enlevés de la fraction solide se retrouvent en phase liquide. Sur la base de l'ensemble des considérations et simplifications précédentes, des hypothèses sont formulées pour aboutir à des expressions correspondantes :
 - $[M]_{L,C}^{BNTT} \cdot V_{L,C}^{BNTT} = [M]_{L,F}^{BNT} \cdot V_{L,F}^{BNT}$: la centrifugation et la filtration sont supposées équivalentes en termes de potentiel de déshydratation des boues. L'expression (4a) est obtenue.
 - $ST_{S,F}^{BNT} = ST_{S,F}^{BT}$, $V_{L,F}^{BNT} = V_{L,F}^{BT}$: la déshydratabilité des boues non traitées et traitées est supposée être la même, ce qui est discutable selon le procédé (. L'expression (4a) évolue en (4b).
 - Selon (4d), il est attendu que le rendement de cinétique de solubilisation soit plus élevé que le rendement d'extraction séquentielle puisque :
 - la teneur en métal en boue non traitée déterminée par digestion partielle est plus faible que la somme des teneurs par fraction en extraction séquentielle;

Tableau 0-19 Variation des teneurs en Cu et Zn selon une détermination par digestion partielle, totale ou par la somme des teneurs d'extraction séquentielle – pourcentages d'écart par rapport à la somme des teneurs d'extraction séquentielle indiqué entre parenthèses

Procédé	Cu (mg.kg ⁻¹ bs)			Zn (mg.kg ⁻¹ bs)		
	Somme des teneurs sur l'ensemble des fractions d'extraction séquentielle	Digestion Partielle	Digestion totale	Somme des teneurs sur l'ensemble des fractions d'extraction séquentielle	Digestion Partielle	Digestion totale
Boues non dopées B	451±26	112±12 (-75±8%)		997±14	804±42 (-24±13%)	
Boues B dopées	1304±148	1573±32 (+17±9%)	1656±97 (+21±11%)	5737±537	4827±116 (-19±11%)	6090±357 (+6±11%)
METIX-AC-1	211±22		273±9 (+23±9%)	714±79		942±41 (+24±9%)

- $ST_{BN} < ST_{S,F}^{BNT}$, puisque la deuxième expression donne les ST en boues non traitées déshydratées.

Or le rendement d'extraction séquentielle est systématiquement supérieur de 10 à 30% au rendement de cinétique de solubilisation, excepté en METIX-AC-US ($f=22$ kHz, $E_S=4432\pm 1416$ kJ.kg⁻¹ bs) et METIX-AC-US ($f=504$ kHz, $E_S=191\pm 51$ kJ.kg⁻¹ bs) pour Zn (Tableau IV-2, Tableau IV-4). Cette différence pourrait être expliquée par le fait que la somme des teneurs par fraction en extraction séquentielle est de 5 à 30% plus faible que la teneur de digestion totale pour Cu et Zn sur 2 échantillons. Cependant, la teneur déterminée par digestion partielle est inférieure de 10 à 30% à la somme des teneurs par fraction d'extraction séquentielle sur 2 échantillons pour Zn (Tableau 0-19). De plus, l'effet de la porosité de filtration sur la somme des teneurs en extraction séquentielle est étudié. Le pourcentage d'écart n'est pas significatif pour Cu ($5\pm 15\%$) et Zn ($-14\pm 14\%$) selon que la filtration des surnageants est réalisée sur 1,5 ou 0,45 μm (procédé METIX-AC-1).

Par ailleurs, la teneur en digestion partielle est calculée être $17\pm 9\%$ plus élevée que la somme des teneurs par extraction séquentielle, alors que la première méthode ne concerne pas la fraction résiduelle. La différence entre la somme des teneurs d'extraction séquentielle et la teneur par digestion totale n'est donc pas significative pour Cu ou l'extraction dans certaines fractions d'extraction séquentielle n'a pas été complète.

Il est supposé que les hypothèses émises en (4a) et (4b) expliquent en partie que l'expression (4d) suive la tendance inverse à celle attendue.

Pour la suite des interprétations, le raisonnement se base donc sur la comparabilité des rendements d'extraction séquentielle entre eux car ils sont issus de la même méthode.

13. Détails des conditions opératoires des procédés en boues

Tableau 0-20 Détails des conditions opératoires des procédés pour la décontamination métallique, le conditionnement et la conservation des propriétés fertilisantes - boues B (ST=2,1±0,1%), f=22 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, T°= 19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

Réplica (M: Moyenne)	METIX-AC				METIX-AC-US				METIX-AC-US-1				METIX-AC-US		
	1	2	M	US	1	2	M	US	METIX-AC-US-1	US	METIX-AC-US-1	US	1	2	M
Temps de conservation (j)	21	113		47	20	145		33	36	26	28	43	39	146	
Agitation (tours min ⁻¹) Médiane Moyenne	383	314		314	299±15 292±23	416±136 299±17	416±136	299±15 307±23	334±50 309±74	284	314	284	314	450±170 303±41	450±170
Hauteur de boues en sonification (mm)	252	252	252	245±7	245±7	177±12		245±7	247±5	249±3	249±3	249±3	249±3	180±10	
Volume de boues en sonification (L)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5±0,1		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5±0,1	
Conditions de sonification															
t _{US} (min)				60	60	60	60	15	15	60	60	15	15	15	
P _{USV} (W.L ⁻¹)				22,7± 1,3	19,9± 3,0	28,8± 11,9	24,3± 8,7	5,7± 4,5	6,1± 0,4	22,7± 1,3	19,9± 3,0	5,7± 4,5	6,1± 0,4	5,7± 2,4	5,9± 0,4
P _{Ac} (W)				60	60	60	60	60	60	10	10	10	10	10	
E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)				4062±263	3288±511	5576±2321	4432±1416	990±64	1112±84	656±42	599±93	172±11	181±14	182±76	182±45
Conditions de lixiviation	(pH=2,4±0,3, POR=490±37 mV, [H ₂ SO ₄]=159±27 kg.tbs ⁻¹ , [Fe ³⁺]=72±9 kg.tbs ⁻¹ , [H ₂ O ₂]=11±2 kg.tbs ⁻¹)														
pH	2,2±0,0	2,3±0,2	2,3±0,2	2,3±0,0				2,3±0,1	2,3±0,1	2,1±0,1			2,2±0,0	2,3±0,0	2,3±0,0
POR (mV)	512±8	474±19	488±33	513±6				519±8	517±10	509±12			503±6	509±11	497±14
[H ₂ SO ₄] (kg.tbs ⁻¹)	163±5	169±5	166±8	148±4				189±6	169±26	160±5			152±5	134±4	71±2
[Fe ³⁺] (kg.tbs ⁻¹)	64±8	72±8	69±12	59±7				83±10	72±20	68±8			63±7	57±7	50±6
[H ₂ O ₂] (kg.tbs ⁻¹)	12±1	12±1	12±1	11±1				14±1	13±2	12±1			12±1	10±1	10±1

Tableau 0-21

Détails des conditions opératoires des procédés pour la décontamination métallique, le conditionnement et la conservation des propriétés fertilisantes - boues B (ST=2,1±0,1%), f=504 kHz, temps de traitement (lixiviation et sonification): 240 min, T°= 19,7±2,6°C, hauteur d'agitateur: 10 cm

	AG	US	METIX-AC- US-1	METIX-AC- US-2	moyenne	US	METIX-AC- US-1	US	METIX-AC- US-1	US	METIX-AC- US-1	METIX-AC- US-2	Moyenne
Temps de conservation (j)	146	126	116	141		132	131	130	127	134	133	144	
Agitation (tours min ⁻¹)	284	314	345±65			284	382±102	284	382±102	284	416±136		
Médiane			298±16	382±102			292±16		306±20		290±10	450±102	
Moyenne				299±17								357±9	
Hauteur de boues en sonification (mm)		242±10	200±27	183±8		246±6	187±6	250±2	183±19	242±10	197±13	171±31	
Volume de boues en sonification (L)	0,5	2,0	1,4±0,2	1,5±0,1		2,0	1,5±0,1	2,0	1,3±0,1	2,0	1,5±0,1	1,1±0,2	
Conditions de sonification													
P _{Ac} (W)		45	45	45	45	11	11	45	45	11	11	11	10
P _{USv} (W.L ⁻¹)		20,0±	23,1±	23,1±	23,1±6,2	6,1±	6,1±	20,0±	23,1±	6,1±	6,1±	6,1±	6,1±
		2,9	6,2	6,2		0,4	1,6	2,9	6,2	0,4	1,6	1,6	1,6
t _{US} (min)		60	60	60	60	60	60	10	10	10	10	10	10
E _s (kJ.kg ⁻¹ bs)		3797±579	4277±1150	4636±1247	4457±1198	1163±85	1126±303	622±92	760±204	196±14	193±52	189±51	
Conditions de lixiviation													
pH			2,5±0,1	2,1±0,0			2,7±0,1		2,4±0,0		2,1±0,1	2,1±0,1	
POR (mV)			491±15	518±10			454±32		477±6		482±15	515±6	
[H ₂ SO ₄] (kg.tbs ⁻¹)			135±4	196±6			141±4		150±4		145±4	177±5	
[Fe ³⁺] (kg.tbs ⁻¹)			67±8	93±11			65±8		70±8		71±8	69±8	
[H ₂ O ₂] (kg.tbs ⁻¹)			9±1	14±1			9±1		10±1		10±1	12±1	

14. Nouveau Chapitre de la Thèse

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique

Amélioration de la décontamination et de l'épaississement de boues d'épuration

Valorisation de déchets en biosolides

NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE (40h)

Samuel de La Rochebrochard

Mentor : Mr Maurice Rochet

Association Bernard Grégory

Directeurs de thèse :

Pr Jean-François Blais (département Assainissement de l'Institut National
de la Recherche Scientifique- Eau Terre Environnement (INRS-ETE), Université
du Québec (Québec, Québec, Canada))

Pr Emmanuel Naffrechoux (Laboratoire Chimie Moléculaire et
Environnement (LCME), Université de Savoie (Le Bourget du Lac, France))

Co-directeur : Pr Guy Mercier (INRS ETE)

25 Juin 2009

14.1. Cadre général et enjeux de la thèse

14.1.1. Présentation succincte

La valorisation des boues d'épurations municipales et industrielles comme engrais pour l'épandage sur les terres agricoles est l'enjeu principal du projet. Or les boues comportent, outre des éléments fertilisants, des éléments traces métalliques toxiques, des odeurs nauséabondes et des microorganismes pathogènes qu'il convient d'éliminer pour protéger la santé humaine et les écosystèmes. L'enjeu scientifique du projet réside donc dans le développement de procédés aptes à enlever les composantes indésirables des boues tout en conservant leurs propriétés fertilisantes. Un procédé chimique québécois breveté existe (METIX-AC) et l'intérêt des ultrasons en couplage au procédé MÉTIX-AC a été étudié. Le projet comporte également un enjeu économique. En effet, le procédé MÉTIX-AC peut être appliqué à l'échelle de stations d'épurations et est apte à réduire le volume des boues donc les coûts de transport. L'intérêt des ultrasons est également évalué dans le sens d'une réduction du coût global du procédé.

14.1.2. La thèse dans son contexte

La thèse, débutée en Septembre 2006, est réalisée est cotutelle entre l'INRS ETE et l'Université de Savoie, définis en page de garde avec les directeurs de thèse. La thématique de développement de procédés de dépollution économiquement viables et environnementalement acceptables est commune aux deux équipes. Plusieurs procédés chimiques couplés aux ultrasons ont déjà été brevetés à l'international. Il n'y a pas à notre connaissance d'équipe ayant développé de procédés similaires au procédé MÉTIX-AC avec les mêmes objectifs. Au moins une équipe travaille sur l'aptitude des ultrasons à améliorer la réduction du volume des boues (Mrs Zhang, Liu, Université Harbin, Chine).

Plusieurs chercheurs du LCME sont membres de la Société Européenne de Sonochimie et du GRUTTEE (Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux). Mr Blais est titulaire à la chaire de recherche CRSNG (Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada) en décontamination de rejets industriels et urbains pollués par les métaux toxiques. Les directeurs et co-directeurs de thèse, les ingénieurs d'étude et techniciens de laboratoire, le personnel des ressources documentaires sont

les personnes ayant accompagné le projet par leurs compétences scientifiques, techniques, méthodologiques et leurs qualités humaines.

14.1.3. Motivations à étudier en thèse

J'ai décidé d'entreprendre une thèse comme une expérience professionnelle de recherche dans le domaine du traitement de l'eau, puisque la formation d'ingénieur chimiste spécialisé en génie de l'environnement m'a permis de développer des compétences dans le développement de procédés de traitement. J'ai choisi l'INRS-ETE (Québec) pour la qualité des recherches dans le domaine du traitement de l'eau, les moyens matériels dont dispose ce centre et l'enrichissement culturel associé à un séjour à l'étranger. La cotutelle avec l'Université de Savoie permettait également de bénéficier des compétences dans le domaine des ultrasons et de faciliter une intégration sur le marché professionnel franco-canadien par le double diplôme franco-québécois.

14.2. Déroulement, gestion et coût de votre projet

14.2.1. Préparation et cadrage du projet

Le succès du projet correspond à la mise au point d'un procédé couplé ultrasons/MÉTIX-AC répondant aux objectifs fixés. Dans le cadre de ce projet, les facteurs de succès sont :

- un projet de recherche cadré précisément;
- une familiarisation à la pratique du procédé MÉTIX-AC au Québec était prévue en Été 2007 en étape préliminaire (avant le début des essais en France) pour le doctorant. Cela devait permettre également de gagner du temps;
- des connaissances théoriques et une très bonne expérience pratique pour le procédé MÉTIX-AC appliqué aux boues (Québec), des ultrasons appliqués à la dépollution des eaux (France) par les directeurs de thèse;
- la disponibilité et qualité du matériel d'expérimentation et d'analyse, ainsi que l'expertise des techniciens et ingénieurs d'étude;
- proximité de la station d'épuration approvisionnant en boues (matrice d'étude) et stabilité des caractéristiques des boues échantillonnées.

Les facteurs de risque et stratégies de maîtrise des risques sont :

- absence d'expérience dans l'application des ultrasons en boues, ce qui demande une mise au point préalable et l'aide de la littérature scientifique;
- impossibilité de trouver une boue naturellement contaminée en éléments traces métalliques toxiques, d'où la nécessité d'un dopage modifiant les propriétés physico-chimiques et la représentativité de la boue.

Les performances du projet dépendent également de la capacité des acteurs, le doctorant et les encadrants entre autres, à mobiliser leur compétences scientifiques, méthodologiques et leurs qualités personnelles au service des objectifs du projet.

Ce projet a une part de confidentialité sur le procédé couplé. En effet, un brevet était une perspective avant le début du projet, dans la mesure où le coût du brevet était justifié par l'intérêt économique de l'innovation. En termes de financement, l'équipe de Mr Blais a sollicité et obtenu un financement FQRNT (Fonds Québécois de la Recherche de la Nature et des Technologies) et AUF (Agence Universitaire de la Francophonie), qui regroupe également plusieurs acteurs dont l'Université de Savoie). J'ai sollicité une bourse régionale Explora'doc.

14.2.2. Conduite du projet

Nous avons défini un échéancier indicatif avec les directeurs de thèse et j'ai tenu à le respecter, en me fixant des objectifs de date lorsque nous n'en avons pas discuté.

La communication se basait sur 5 moyens : une planification détaillée des essais à réaliser, des discussions en fonction des besoins et difficultés, des réunions téléphoniques à l'initiative des directeurs ou de la mienne (toutes les 3 semaines lors des séjours au Québec, tous les 3 mois environ lors des séjours en France), des rapports d'avancement dans la planification des travaux à mon initiative (tous les 1,5 mois de Septembre 2008 à Juillet 2009) et quelques rapports de résultats (Juillet 2008, Mai 2009). Les directeurs de thèse sont restés disponibles tout au long du projet.

Les principales étapes du projet sont :

- revue de la littérature (Septembre à Octobre 2006, Québec), (Janvier à Juin 2007, France);
- réalisation des essais expérimentaux et analyses (Septembre 2007 à Avril 2008, Septembre 2008 à Juillet 2009, France);

- examen doctoral (Juillet 2007, Québec) : présentation de la problématique et des objectifs de recherche. Les essais ont été réorientés en discussion avec les directeurs de thèse et à ma demande : en se recentrant sur le procédé MÉTIX-AC appliqué aux métaux traces toxiques, en abandonnant l'idée d'un brevet, en adaptant les paramètres expérimentaux à la nouvelle hiérarchie des objectifs;

- des réunions d'équipe (tous les 2 mois de Septembre 2006 à Août 2007, Québec), des séminaires de laboratoire (tous les 2 mois de Janvier 2008 à Décembre 2009, France) et des congrès (francophone en Automne 2006, anglophone en Été 2007), auxquels j'ai assisté, ont eu lieu. Enfin, je présenterai en anglais les travaux dans un congrès en Chine (International Water Association, Harbin, Été 2009).

- soutenance de thèse, prévue en Décembre 2009 (France).

Concernant les relations avec les partenaires socio-économiques, des commandes étaient régulièrement passées par l'ingénieur d'étude. En collaboration avec Mr Naffrechoux et les ingénieurs d'étude, j'ai eu des discussions techniques avec un fournisseur de matériel à ultrasons. Les relations avec l'ensemble des partenaires des labos des deux universités étaient cordiales.

Le projet a présenté plusieurs difficultés :

Un problème qui nous a préoccupés de Novembre 2008 à Juin 2009 a concerné :

- la fermeture définitive de la filiale commercialisant les céramiques utilisées de Septembre 2007 à Octobre 2008. D'autres fournisseurs ont été recherchés, avec la difficulté de trouver le matériel le plus proche de celui précédemment utilisé, d'autant plus que les quelques fournisseurs restants étaient très sollicités.

- La réalisation d'un montage fonctionnel de manière durable. En effet, la faible durabilité (70h) des nouvelles céramiques a demandé la rédaction d'un rapport technique détaillant les problèmes rencontrés, écrit en anglais, suivi d'une discussion technique que j'ai eue avec un ingénieur technico-commercial. Les ingénieurs d'étude électrique et mécanique ont ainsi réalisé suivant les préconisations un nouveau montage, qui est en cours d'utilisation.

Ce problème technique a conduit à un décalage dans la planification d'environ 2 mois, avec l'incertitude continue de ce que le système fonctionne durablement et de manière reproductible.

Les modes de fonctionnement et de communication m'ont demandé une adaptation. D'une part, la perspective de la finalisation des essais avant fin Juillet 2009, et d'autre part, le retard dans la

planification, m'ont conduit à réaliser en Mars-Avril 2009 la 1^{ère} moitié des essais prévus sans familiarisation ni prise de distance suffisantes. Cette démarche a affecté la comparabilité et la fiabilité des essais au vu d'un des objectifs principaux, tout en restant valorisable au vu d'un deuxième objectif principal. Pour la suite des essais, une prise de recul continue, une adaptation dans la planification des objectifs et une communication régulière permettront d'informer et de remettre en cause la méthodologie, les résultats et interprétations afin d'assumer viablement plusieurs objectifs en parallèle.

14.2.3. Évaluation et prise en charge du coût de votre projet

La durée de financement prévue de la thèse est de 3 ans. Le budget est présenté dans le Tableau 0-22.

Sont inclus dans les déplacements les frais correspondants au doctorant ainsi qu'aux deux directeurs de thèse. La bourse de mobilité EXPLORA DOC est répartie entre les deux composantes : doctorant et laboratoire.

Les frais de séjour sont quantifiés à hauteur de l'allocation prévue pour le doctorant à cet effet et la majeure partie des frais est incluse dans les ressources humaines du doctorant (logement, alimentation, assurances, loisirs). Une partie de la bourse EXPLORA DOC (composante laboratoire) a été utilisée pour les déplacements du doctorant.

Tableau 0-22 Estimation du coût consolidé de la thèse

	Nature de la dépense	Détails annuels		Coûts totaux (euros TTC)				
		Net	Charges salariales et patronales	Coût moyen annuel	Nombre d'unités	Coût moyen mensuel	Quote-part utilisation	Total
1	Ressources Humaines	Net	Charges salariales et patronales					
1.1	Doctorant	10819	2506	13325	36	1110	1.0	39976
1.2	Encadrant 1	40000	22000	62000	36	5167	0.04	7440
1.4	Encadrant 2	48160	26488	74648	36	6221	0.04	8958
1.6	Autre personnel (ingénieurs d'étude (4))	27103	14907	42010	144	3501	0,05	22742
	Sous-total Ressources Humaines							79116
2	Consommables							
2.1	Fournitures expérimentales	1375	335	1711	36	143	1.0	5132
2.2	Fournitures de bureau	43	10	53	36	4	1.0	160
	Sous-total Consommables							5192
3	Infrastructures	Loyer brut	Charges locatives					
3.1	Entretien, gardiennage, secrétariat	1911			36	159	0.1	1349
3.2	Loyers des locaux (électricité, eau, chauffage)	95526			36	7961	0.1	22477
	Sous-total Infrastructures							23825
4	Matériel (amortissements)	Taux d'amortissement						
4.1	Matériel d'expérimentation (dont les ordinateurs et logiciels spécialisés)		3200		1	3200	1.0	3445
4.2	Ordinateur de bureau + logiciels inclus	1	1329		1	1329	1.0	1329
	Sous-total Matériel							4774
5	Déplacements	Transport	Hébergement + autres frais					
5.1	Missions en France	1594	1313	2907	1	2907	1.0	2907
5.2	Missions à l'étranger	2814	3218	6032	2	6032	1.0	12063
5.4	Congrès à l'étranger	900	900	1800	1	1800	1.0	1800
	Sous-total Déplacements							16770
6	Formation							
6.2	Autres frais (Inscription à l'Université, Sécurité Sociale étudiante, etc.)	1443		1443	3	4328	1.0	4328
	Sous-total Formation							4328
7	Documentation et communication							
7.1	Affranchissements, Internet, téléphone				5	5	1.0	25
7.3	Documentation				30	15	1.0	450
	Sous-total Documentation et communication							475
10	TOTAL							134581

Dans le Tableau 0-23, les charges sont égales aux produits, le bilan est donc équilibré. Les dépenses de formation sont à la charge du doctorant.

Tableau 0-23 Tableau des charges et produits du budget de thèse

Nature du produit de financement de la thèse	Total (€ TTC)	Nature de la charge	Total (€ TTC)
Fonds de recherche du responsable du laboratoire de réalisation des activités de R&D + Bourse Conseil Régional Rhône Alpes EXPLORA DOC (½ composante LCME)	75306	Ressources humaines	79116
		Consommables	5292
		Infrastructures	23825
		Matériel	4774
		Documentation et communication	475
Subvention du FQRNT (Québec) : Bourses d'études de l'INRS ETE (Québec) et suppléments aux bourses pour les études de Ph.D.	44304	Formation	4328
Subvention du FQRNT (Québec) : mobilité	4628	Déplacements	16770
Agence Universitaire de la Francophonie	4628		
Bourse Conseil Régional Rhône Alpes EXPLORA DOC (composante doctorant)	3810		
Bourse Conseil Régional Rhône Alpes EXPLORA DOC (½ composante LCME)	1905		
TOTAL	134581		134581

Fonds Québécois de la Recherche de la Nature et des Technologies : FQRNT

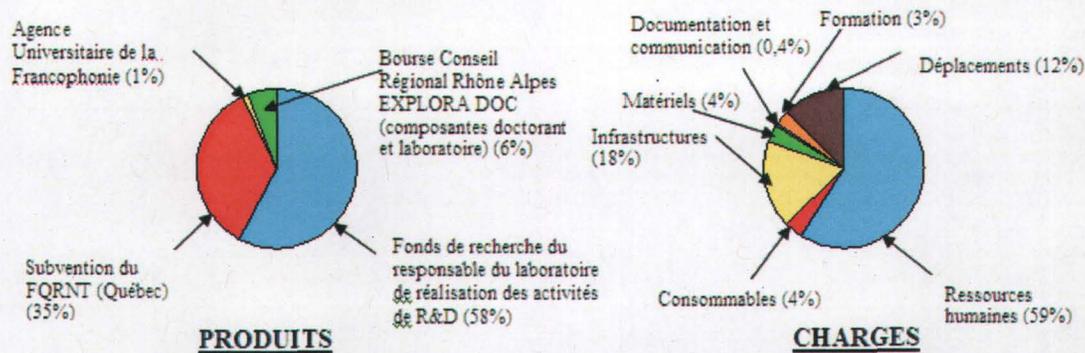


Figure 1 Secteurs représentant les produits et charges du budget de la thèse

La Figure 1 illustre que les fonds de recherche du laboratoire de recherche sont les produits principaux et que les ressources humaines représentent les charges principales, avec les infrastructures et les déplacements, ce qui est cohérent dans une thèse en cotutelle.

14.3. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles illustrées par des exemples

L'expérience professionnelle de recherche menée sur 3 ans a permis de développer plusieurs compétences.

14.3.1. Domaines d'expertise scientifique, économique et technique

J'ai développé des compétences :

- scientifiques et techniques :
 - o approfondies dans le domaine des ultrasons et du procédé MÉTIX-AC pour la valorisation de boues d'épuration. Dans ce cadre, je me suis également intéressé à comparer ces procédés à l'ensemble des procédés physiques, chimiques, électrochimiques, biologiques et couplés existants, pour la valorisation de boues d'épuration, d'eaux usées, de sols, sédiments et minerais.
 - o dans les techniques d'analyse de l'eau et des boues, ainsi qu'en écotoxicologie aquatique, portant sur les effets chimiques et biologiques des contaminants chimiques.
- économiques : dans un projet industriel (250 h) basé sur un procédé électrochimique ainsi que dans la thèse, la minimisation du coût du procédé a été visée en vue d'une application à l'échelle de stations d'épuration municipales. J'ai par ailleurs été en mesure de gérer un projet de 135 000 Euros environ.

14.3.2. Compétences méthodologiques

J'ai développé des compétences méthodologiques dans :

- la gestion de projet : à la lumière des projets précédemment réalisés dans le cadre des études d'ingénieur, j'ai pu discerner l'importance de :
 - o s'accorder sur les objectifs;
 - o anticiper les difficultés grâce à la littérature scientifique et aux discussions avec les directeurs de thèse;
 - o vérifier pendant et après la réalisation des essais que les objectifs ont été atteints;
 - o Si tel n'est pas le cas, analyser, comprendre pourquoi les objectifs n'ont pas été

atteints en remettant en cause chaque étape avant de procéder à de nouvelles expérimentations.

Je me suis également documenté sur la méthodologie de gestion de projets. J'ai coordonné des personnes à des niveaux hiérarchiques supérieurs.

- la planification d'expérience : j'ai réalisé un projet (210h) (INRS ETE) appliqué à l'optimisation de procédés par un logiciel et l'ai complété par des discussions statistiques détaillées dans des rapports régulièrement envoyés. Deux publications sont en cours dans le cadre d'une thèse et j'ai appliqué la méthodologie dans le cadre du projet de recherche de la thèse.

- La relation client, lors du projet de 210h (INRS ETE) : j'ai développé la capacité d'écoute des besoins du client, traité et modélisé ses données sous forme statistique, communiqué avec lui par la rédaction de rapports et des rendez-vous téléphoniques, ainsi que formé le client au logiciel. Les objectifs de maximisation des rendements de dégradation de pesticides, colorants par un procédé électrochimique et de minimisation de son coût sont à la base de l'optimisation.

- le respect des objectifs scientifiques de comparabilité, de représentativité en se basant sur des objectifs relatifs au besoin et de significativité des résultats par la répétition des expérimentations et l'utilisation de plusieurs méthodes de mesure d'une même réponse.

- la réalisation de plusieurs activités en parallèle, de rédactions (synthèses bibliographiques, rapport d'examen doctoral, intégration des résultats, articles, thèse), d'enseignements et d'expérimentations en raison de leur importance relative. J'ai débuté la recherche d'emploi à partir de mi-Mai 2009 pendant la troisième année. Le fait de mener plusieurs activités en parallèle est valable dans la mesure où il permet de rester efficace et d'avoir du recul dans chacune, mais demande une concentration sur une activité au stade de la finalisation et la définition de sous-objectifs dans chacune. J'ai eu tendance à gérer des activités consommatrices de temps telles que l'actualisation des publications d'intérêt par rapport à l'étude en pratiquant la lecture rapide sur la base de mots clés, ainsi qu'en procédant au fur et à mesure, de même que pour les courriels. Les différentes rédactions ont permis de développer la concision, favorisée par le respect de limites de pages, ainsi que les savoir-faire en rédaction en anglais scientifique, en observant également d'autres publications.

14.3.3. Qualités personnelles

J'ai développé les qualités de :

- **rigueur, persévérance, esprit critique et capacité d'analyse.** Ces qualités demandent à la base de prendre du recul.

- **innovation** : le couplage de 2 techniques précédemment utilisées seules et l'objectif à terme d'une application à l'échelle de stations d'épuration représentent une innovation. L'innovation réside également dans la définition d'un paramètre de mesure du rendement sonochimique incluant la puissance électrique totale consommée. J'ai proposé que soient réalisées des analyses granulométriques et de spéciation pour comprendre l'effet des phénomènes sur les boues.

- **adaptabilité**, en satisfaisant des imprévus qui étaient impératifs, tels la soumission d'un résumé pour un congrès au moment où j'avais prévu de débiter les essais sur les boues ou la réalisation d'un projet avec l'INRS ETE en s'adaptant à l'emploi du temps de réalisation des essais par le doctorant du Québec. Je me suis également adapté aux exigences et aux pratiques de chaque université et laboratoire, français et québécois, de la thèse réalisée en cotutelle.

- **curiosité** : l'échange avec des doctorants de thématiques proches ou très différentes, de différentes nationalités, a été enrichissant.

- **communication** : j'ai réalisé 3 présentations orales dans le cadre des enseignements (Québec), de l'examen doctoral (Québec) et des 3 séminaires de laboratoire (France). Je me suis familiarisé au difficile exercice de l'écoute et de la compréhension rapide de projets d'autres doctorants au quotidien au laboratoire, ainsi que lors des Doctoriales[®] et de la journée des doctorants 2009 (France). Les Doctoriales[®], destinées à créer en quelques jours une entreprise, ont sollicité l'adaptabilité, la créativité, le bon sens et l'organisation. Sur la base d'une présentation préparée par un des responsables du stand de notre laboratoire, lors de la Fête de la Science 2009, j'ai pratiqué des explications très simples valorisant les aspects visuels pour tout public. De même, les discussions avec des spécialistes de domaines différents de celui du projet, tels avec les ingénieurs d'étude électrique, mécanique, l'industriel en matériel ultrasonore ainsi que des collègues doctorants, ont demandé des explications compréhensibles dans le langage des interlocuteurs. De plus, lors des discussions avec les directeurs de thèse, j'ai appris l'importance d'explications simples, quantifiées et l'intérêt de proposer une solution face à un problème rencontré. Cette démarche demande d'avoir recherché voire expérimenté des solutions tout en respectant l'avancée du projet. J'ai également participé à la création et ai été représentant pendant un an environ du Comité étudiant Environnement et Qualité de Vie de l'INRS ETE (Québec). D'un groupe de 3 personnes, nous avons évolué à 8 en fin d'année et est le comité est toujours actif aujourd'hui. En collaboration avec les membres du groupe, j'ai identifié les orientations du Comité, réparti

les réalisations, anticipé les objections de personnes défavorables à des actions se voulant écologiques (papier recyclé, tasses durables vs styromousse, recyclage des piles), rédigé des comptes-rendus, pris en compte l'avis de chacun et décidé en accord avec la majorité. De plus, j'y ai développé la capacité d'organisation. Ce que j'aurais pu entre autres améliorer réside dans une plus grande publicité de notre activité et la création d'un système de rotation des comptes-rendus dans leur rédaction pour stimuler l'implication des membres. Une plus grande concision des comptes-rendus et des réunions aurait probablement été positive.

14.3.4. Construction d'un réseau professionnel et personnel

Cette expérience m'a permis de poursuivre la construction du réseau professionnel et personnel. J'ai gardé contact avec mes directeurs de stage de Master. Des amis m'ont transmis les coordonnées d'un responsable à la Direction Régionale de l'Environnement après avoir travaillé à l'Agence de l'eau et d'un ingénieur procédé du pôle expertise eau potable chez Degremont. Les directeurs de thèse m'ont transmis des propositions d'emploi ou des contacts universitaires et industriels. Le congrès d'Été 2009 (IWA, Harbin) sera l'occasion de rencontrer des spécialistes universitaires étrangers du traitement des boues par ultrasons. La participation à des congrès, forums ainsi que des rencontres directes avec les entreprises permettra de développer le réseau.

14.3.5. Transférabilité des compétences en dehors du domaine de recherche

Les compétences méthodologiques (projets, gestion du temps, langues, travail en équipe) sont utiles quelle que soit l'activité professionnelle. Les compétences de jeune chercheur alliées à celles d'ingénieur portent sur la recherche et le développement de procédés de traitements économiques et efficaces de l'eau, du sol, de l'air et des déchets, et plus généralement sur la chimie de l'environnement. Ces compétences en procédés de traitement seraient valorisables dans la sensibilisation du public aux questions environnementales voire dans la construction de textes législatifs propres à la protection de l'environnement, dans l'enseignement théorique et pratique de ces techniques aux étudiants et futurs techniciens, dans des missions humanitaires auprès des populations exposées à des pollutions diverses. Les compétences linguistiques en anglais et espagnol, permettront de participer à des missions à l'international,

tels des VIE (Volontariat International en Entreprise). Les compétences techniques acquises dans le domaine des ultrasons et de la chimie me permettraient de travailler comme ingénieur technico-commercial. Les compétences que j'ai pu développer restent à améliorer par de nouvelles expériences professionnelles. Les compétences managériales, indispensables en entreprise, demanderont à être approfondies.

14.4. Résultats et impact de la thèse

À ce jour, le projet a apporté une contribution dans la comparaison de méthodes de caractérisation de réacteurs sonochimiques et dans l'effet de paramètres ultrasonores (diamètre de réacteur, hauteur d'eau, fréquences ultrasonore) sur le rendement sonochimique d'un réacteur à ultrasons. Il a été montré qu'il est possible de conserver des rendements identiques en augmentant la taille du réacteur et le volume traité, ce qui présente un intérêt économique. Ce projet a visé à étudier l'effet des ultrasons dans les boues en couplage à la lixiviation chimique et de définir les conditions optimales à leur application. L'objectif de décontamination métallique est en cours, l'objectif de réduction du volume des boues reste à étudier simultanément à l'objectif de décontamination, à un coût similaire à la lixiviation chimique seule.

Ce projet est au service de la société et de l'environnement de par son objectif d'enlèvement des éléments traces métalliques et les pathogènes, potentiellement toxiques pour la santé humaine et pour les écosystèmes. La réduction des odeurs nauséabondes est en faveur d'une meilleure acceptation par les populations de l'épandage des boues. La substitution de l'incinération par la valorisation des boues produites par les stations d'épuration serait en faveur d'une réduction des coûts imposés à la société.

Par ce bilan, j'ai pu identifier que les compétences acquises dans le développement de procédés de traitements économiques et efficaces seront valorisables :

1. une expérience de VIE permettrait de mettre les compétences scientifiques et méthodologiques au profit d'une entreprise, de développer des compétences en management et pourrait déboucher sur une proposition d'emploi.
2. en tant qu'ingénieur chercheur, pour mener des projets de recherche en département R&D en industries en France ou à l'étranger.
3. en tant que chargé de recherche en laboratoires de recherche universitaire ou en centres de recherche nationaux du type de CNRS (Centre National de la Recherche

Scientifique) ou CEMAGREF (Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et Forêts);

4. en bureau d'études;
5. en tant que directeur de stations de traitement des eaux ou plus largement de directeur de réseau d'assainissement grâce aux compétences d'ingénieur chimiste, potentiellement en collectivités territoriales;