

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira-Bejaia



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option

Génie Chimique

Présenté par

M^{elle} AIT JAUD Yasmine

M^{elle} DEHOUCHE Chadia

Thème

**Etude d'un procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une
électrode à base de films de dioxyde de manganèse**

Soutenu le 06/07/2018

Devant le jury composé de

M^{me} H. TIGHIDET

Maître de Conférences B à l'Université de Bejaia

Présidente

M^{me} K. AOUDIA

Maître de Conférences A à l'Université de Bejaia

Examinatrice

M^{me} N. CHERCHOUR

Maître de Conférences A à l'Université de Bejaia

Encadreur

2018-2019

REMERCIEMENTS

A NOTRE PROMOTRICE

MADAME N. CHERCHOUR, MAITRE DE CONFERENCES A L'UNIVERSITE DE BEJAIA

Vous nous avez fait l'honneur de diriger ce travail. Nous vous remercions pour vos précieux conseils, votre disponibilité, le partage de votre expérience et nous en sommes profondément reconnaissantes.

Nous vous adressons toute notre considération pour votre soutien, vos compétences et vos valeurs humaines qui nous ont guidés tout au long de ce travail.

Veillez trouver ici l'expression de notre haute estime et de notre profond respect.

A MADAME H. TIGHIDET, MAITRE DE CONFERENCES A L'UNIVERSITE DE BEJAIA

Vous nous avez fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de soutenance de Master. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de notre vive reconnaissance pour votre implication, votre temps, vos talents ainsi que de notre profond respect.

A MADAME K. AOUDIA, MAITRE DE CONFERENCES A L'UNIVERSITE DE BEJAIA

Nous sommes très honorées que vous ayez accepté de siéger dans ce jury. Veuillez trouver ici l'assurance de notre profond respect et de notre estime.

Nous tenant aussi à remercier tous les techniciens des laboratoires qui nous ont permis d'effectuer notre recherche dans de très bonnes conditions.



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère et mon père qui m'ont indiqué la bonne voie en me rappelant que le secret de la réussite est la présence et que la volonté fait les grands hommes et femmes.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

Mes chères sœurs Romaissa et malak et mon chers frère Taher,

Ma collègue Yasmine et sa famille et à mes chères amis Lamia, Katia, Nawal, Wissam, Djamila, Imane, Sonia, Younes, Yasser, Yacine.

Toute ma famille et à toute personne que j'estime.

Chadia

A mon très cher papa :

Papa, tu es genre de perfectionniste qui s'applique à faire rimer, chaque jour de l'année le mot «père» avec «expert» de mille et une manières. Tu es un véritable homme de cœur et de raison qui sait combiner le sens des responsabilités avec la capacité de donner, de mille et une façon. Nous sommes les fruits d'un arbre qui doivent leurs douceurs, leurs beautés à la force des racines. Et ces racines c'est toi papa !

A ma très chère maman :

Maman, mon étoile, ma vie. Tu es ma force, mon courage celle qui fait de moi une bonne personne dans ce monde. Je te remercie pour tout ce que tu as fait pour moi. Maman, chaque soir je puise ma force dans ton regard. Pour moi tu es la fleur du pouvoir.

J'ai de la chance d'avoir une mère aussi dévouée que toi, c'est un privilège plus rare qu'on ne le croit, et je ne cesserai de te remercier pour ça. Maman, tu ne plies face à aucune difficulté. Ton amour me ravit, ta force me rend fier et c'est un privilège que de t'avoir dans ma vie. Tu as planté en moi l'amour, l'harmonie et la paix. Tu as su m'enseigner à être quelqu'un avant d'avoir quelque chose. Tu m'as toujours montré comment aimer et pardonner. Je remercie Dieu que tu sois ma mère.

A mon adorable sœur :

Merci d'être une sœur si merveilleuse et d'ensoleiller tous les jours de ton sourire. Merci pour les petits plaisirs, les rires et pour les fois où nous avons partagé nos rêves ou nous avons pris le temps de vivre simplement, merci pour l'amour que tu m'as donné au fil des années et pour les petites choses que tu fais si souvent et qui nous gardent si proche, merci de ton dévouement toujours constant, merci de donner et de faire tant, merci d'être si spéciale.

A ma très chère mamie :

La vie nous offre des personnes merveilleuses comme toi, qui enseignent la sagesse, l'exemplarité et l'amour inconditionnel. Merci de prendre si bien soin de moi. Vraiment généreuse, si courageuse, tu adores donner, et tu sais pardonner, tu es pour moi le plus beau des trésors.

A mes tantes et oncles ainsi que mes cousins :

Merci pour votre appui et vos encouragements.

À la mémoire de mes grands-parents paternels et mon grand-père maternel :

J'aurais tant aimée que vous soyez présent. Que dieu vous accorde sa miséricorde.

A ma Co équipière, binôme et amie Chadia :

Henry Ward Beecher disait « la reconnaissance est la plus belle fleur qui jaillit de l'âme ». C'est de tout mon cœur que je te remercie. Merci d'avoir pensé à moi et d'avoir pris le temps d'être si gentil. Tu as un grand cœur.

A mes meilleurs amis du monde : Sarah, Fatima, Mira, Bilal, Nassim Koukou et Hocine :

Merci d'être toujours là pour moi.

A. Yasmine

Liste des symboles et abréviations

Caractères grecs

Symbole	Signification	Unité
φ	Déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$	rad
Φ	Diamètre de l'électrode de travail	mm
λ	Longueur d'onde	nm
ω	Pulsation	rad.s ⁻¹
ε	Coefficient d'extinction molaire de La substance absorbante en solution	m ³ .mol ⁻¹ .cm ⁻¹

Caractères latins

Symbole	Signification	Unité
A_0	Absorbance initial	-
A	Absorbance au temps t	-
C	Concentration de la substance	mol.m ⁻³
C_{dc}	Capacité de double couche	F.cm ⁻²
e^-	Electron	-
E	Potentiel de l'électrode mesuré	V
f	Fréquence	Hz
i	Densité de courant	mA.cm ⁻²
i_a	Densité de courant anodique	mA.cm ⁻²
i_c	Densité de courant cathodique	mA.cm ⁻²
I	Intensité de courant	A
I_0	Densité optique de la solution	A
K_{app}	Constante de la vitesse apparente	h ⁻¹
K_{oc}	Coefficient de la quantité absorbée d'un composé Par unité de poids de carbone	
l	La longueur du trajet optique	cm
pK_a	Constante de d'acidité	-
R^2	Coefficient de corrélation	-

R_e	Résistance d'électrolyte	Ω
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω
t	Temps	s
T	Température	C°
T_{amb}	Température ambiante	C°
V_b	Vitesse de balayage	$V.s^{-1}$
Z	Impédance	Ω ou $\Omega.cm^{-2}$
Z_j	Partie imaginaire de Z	Ω ou $\Omega.cm^{-2}$
Z_r	Partie réelle de Z	Ω ou $\Omega.cm^{-2}$

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
AMD	Dioxyde de manganèse activé
Al_2O_3	Alumine
BF	Basse fréquence
CMD	Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique
C_6H_6O	Phénol de formule brute
CE	Contre électrode
CV	Voltamétrie cyclique
DDB	Diamant dopé au bore
DO	Densité optique
DRX	Diffraction des Rayons X
EMD	Electrolytic manganèse dioxide
ET	Electrode de travail
ESS	Electrode de référence au sulfate saturée
Fe	Fer
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogéné
HF	Haute fréquence
NMD	Natural manganèse dioxide

OH	Hydroxyle
OH [*]	Radical hydroxyle
POA	Procédés d'oxydation avancée
Pt	Platine
PbO ₂	Dioxyde de plomb
Re	Electrode de référence
SS	Acier inoxydable, Stainless steel
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SBA	Silice mésoporeuse
UV-Visible	Ultraviolet visible

Liste des figures

Figure I.1: (a) structure de la molécule de phénol et (b) sa représentation tridimensionnelle..	3
Figure I.2 : Stabilité de l'ion phénolate	6
Figure I.3: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles	10
Figure II.1: Structure cristalline de l'hausmannite Mn_3O_4	18
Figure II.2: (a) Structures cristallines de la pyrolusite β - MnO_2 et (b) de la todorokite (Ca, Na, K) $(Mn, Mg^{2+})_6O_{12}, xH_2O$	19
Figure II.3 : Structures cristallines de la birnessite δ - MnO_2	20
Figure III.1: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale	26
Figure III.2: Diagramme de Nyquist	28
Figure III.3: Diagramme de Bode.....	28
Figure III.4: Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201).....	29
Figure III.5: Diffraction des Rayons X (Rigaku(MiniFlex)).....	30
Figure III.6: Dispositif expérimental utilisé.....	31
Figure IV.1 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode d'acier inoxydable en absence et en présence d'ions M^{2+} . $MnSO_4.H_2O$ (0.3M°, pH 1.8, $V_b = 10$ mV/S et T_{amb}	33
Figure IV.2 : Courbes des voltampérométrie cyclique sur l'électrode SS dans une solution électrolytique composée de $MnSO_4.H_2O$ (0,3M) à différentes vitesse de balayage V_b , pH =1,8 et T_{amb}	34
Figure IV.3 : Tracés de la densité de courant anodique i_a en fonction de $V_b^{1/2}$ courbe déduite des voltampérogrammes de la Figure IV.2.....	35
Figure IV.4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $MnSO_4.H_2O$ à différentes concentrations à pH = 1,8, $V_b = 10$ mV.s ⁻¹ et T_{amb}	35
Figure IV.5: Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $MnSO_4.H_2O$ (0,3M) à différents pH, $V_b = 10$ mV.s ⁻¹ et T_{amb}	36
Figure IV.6 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $MnSO_4.H_2O$ (0,3M) à différents températures, pH et $V_b = 10$ mV.s ⁻¹	36
Figure IV.7 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO_2/SS . $MnSO_4.H_2O$ (0,3M), pH 1,8, $E = 0,65$ V/ESS et T_{amb}	37
Figure IV.8 : Diffractogrammes de la poudre MnO_2/SS	38
Figure IV.9 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode SS avec et sans dépôt MnO_2 en absence et en présence du phénol (20 mg/l, pH2, $V_b = 10$ mV/s et T_{amb}	38

Figure IV.10 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode MnO_2/SS dans une solution aqueuse du phénol. Même conditions expérimentales que la Figure IV.9	39
Figure IV.11 : Effet du potentiel sur la cinétique de dégradation du phénol (a) et (b) : taux de dégradation à λ_{210} et λ_{270} respectivement, $[\text{phénol}]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ et T_{amb}	40
Figure IV.12 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} . $[\text{phénol}] = 20\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$ et T_{amb} (courbes tirées de la Figure IV.11).....	41
Figure IV.13 : Effet de la concentration initiale en phénol sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à λ_{210} et λ_{270} respectivement, $\text{pH} = 2$ et $E = 0,8 \text{ V/ESS}$ et T_{amb}	42
Figure IV.14 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, $\text{pH} = 2$ et T_{amb} (courbes tirées de la Figure IV.13)	42
Figure IV.15 : Effet du pH sur la cinétique de dégradation du phénol : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $[\text{phénol}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, T_{amb}	43
Figure IV.16 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $[\text{phénol}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$ et T_{amb} (courbes tirées de la Figure IV.15)	44
Figure IV.17 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur l'électrode MnO_2/SS avant et après dégradation. $[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, T_{amb}	45
Figure IV.18 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie : (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance.....	46
Figure IV.19 : Cinétique de dégradation du phénol en fonction du nombre de solutions traitées (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} . $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}/\text{l}$, $\text{pH} = 3$ et $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, T_{amb}	47
Figure IV.20 : Effet du nombre des solutions à traitées sur la cinétique $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} . (courbes tirées de la Figure IV.19).....	47

Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriétés physicochimiques du phénol.....	5
Tableau II.1: Structures cristallines des oxydes de manganèse.....	17
Tableau IV.1 : Valeurs du taux de dégradation de phénol et la constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents potentiels ($[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, pH 2).....	41
Tableaux IV.2 : Taux de dégradation du phénol et valeur de constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents concentrations initiales en phénol (pH 2, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$)	43
Tableau IV.3 : Taux de dégradation du phénol et valeur de la constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents pH ($[phénol]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, T_{amb}).....	43
Tableau IV.4 : Taux de dégradation de phénol et valeur de K_{app} pour les quatre tests de dégradation ($[PhOH]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 3, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$).....	47

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

Etude bibliographique sur les procédés de traitement du phénol

I.1. Définition.....	3
I.2. Classification des phénols.....	4
I.2.1. Les phénols simples.....	4
I.2.2. Les polyphénols.....	4
I.3. Propriétés du phénol.....	4
I.3.1. Propriété physico-chimique.....	4
I.3.2. Propriétés oxydants.....	5
I.3.3. Propriétés acido-basique.....	5
I.4. Impact environnemental des effluents phénoliques et leur toxicité.....	6
I.4.1. Impact sur l'eau.....	6
I.4.2. Impact sur l'atmosphère.....	6
I.4.3. Impact sur le sol.....	6
I.5. Application.....	7
I.6. Traitement des solutions phénols.....	7
I.6.1. Les techniques non destructives (récupératives).....	7
I.6.1.1. L'adsorption.....	7
I.6.1.2. L'extraction liquide-liquide.....	8
I.6.2. Les techniques destructives.....	8
I.6.2.1. Traitement biologique.....	8
I.6.2.2. Procédés d'oxydation avancée.....	9
I.6.2.3. Traitement électrochimique.....	10

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1. Définition.....	13
II.2. Sources de MnO₂.....	13
II.2.1. Minerais naturels (NMD).....	13
II.2.2. Dioxyde de manganèse activé (AMD).....	14
II.2.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD).....	14
II.2.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD).....	15
II.3. Familles des oxydes de manganèse.....	17
II.3.1. Structures compactes.....	18
II.3.2. Structures «tunnel» ou tectomanganates.....	18
II.3.3. Structures lamellaires.....	19
II.4. Réactivité des oxydes.....	20
II.5. Propriétés du dioxyde de manganèse.....	20
II.5.1. Propriétés physiques.....	20
II.5.2. Propriétés chimique.....	21
II.5.3. Propriétés d'échange d'ions.....	21
II.5.4. Propriétés d'adsorption.....	22
II.5.5. Propriétés catalytique.....	22
II.5.5. Propriétés électrochimique.....	22
II.6. Domaine d'application du dioxyde de manganèse.....	23

Chapitre III

Techniques et conditions expérimentales

III.1. Techniques électrochimiques.....	24
III.1.1. Voltampérométrie cyclique.....	24
III.1.1.1. Le principe.....	24
III.1.1. 2. Avantages de la voltampérométrie.....	25
III.1.2. Chronoampérométrie.....	25
III.1.3. Chronopotentiométrie.....	25
III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	25

III.2. Méthodes d'analyse.....	28
III.2.1. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	28
III.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX).....	29
III.3. Cellule électrochimique et mode opératoire.....	30
III.3.1. Les électrodes.....	30
III.3.2. Montage et dispositif.....	30
III.3.3. Produits et réactif électrochimique utilisés.....	31
III.3.4. Mode opératoire.....	31

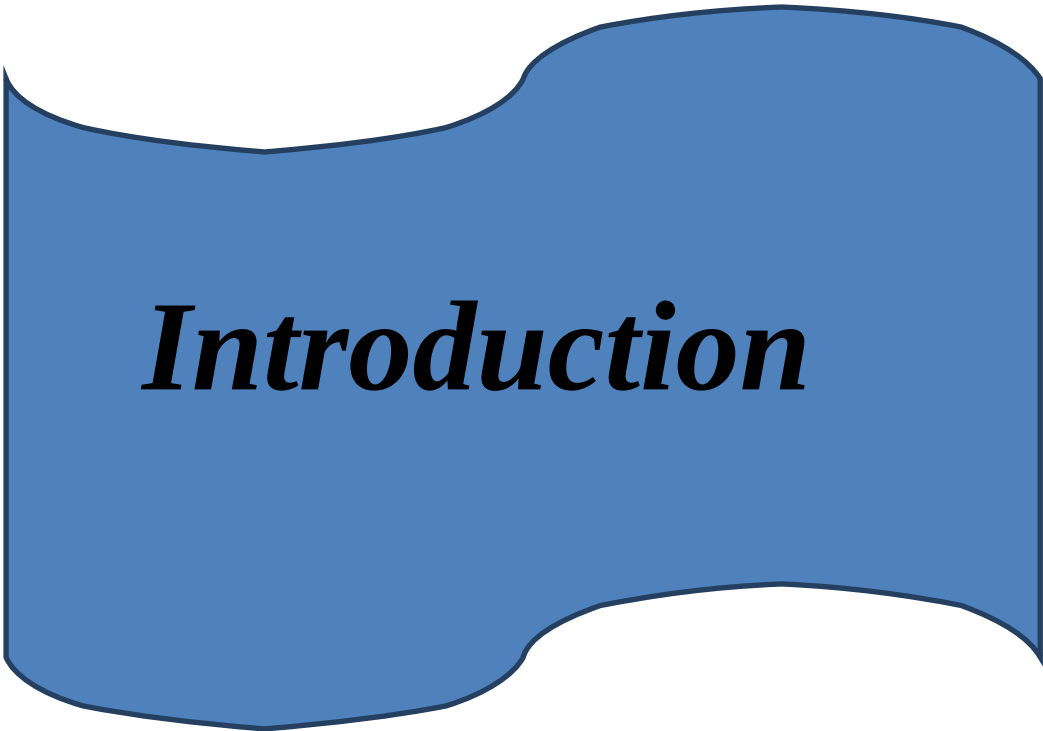
Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Electrodeposition et caractérisation de MnO₂.....	33
IV.1.1. Etude du mécanisme de formation de MnO ₂ sur une électrode d'acier inoxidable.....	33
IV.1.1. Influence de la vitesse de balayage.....	34
IV.1.2. L'influence de la concentration initiale en ions Mn ²⁺	35
IV.1.3. Influence de pH.....	36
IV.1.4. L'influence de la température.....	36
IV.1.5. Synthèse des films de MnO ₂ /SS.....	37
IV.1.6. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	37
IV.2. Traitement des solutions aqueuses de phénol.....	38
IV.2.1. Voltampérométrie cyclique.....	38
IV.2.2. Chronoampérométrie.....	39
IV.2.3. Cinétique de dégradation électrochimique de phénol.....	40
IV.2.3.1. Influence de potentiel appliqué.....	39
IV.2.3.2. Influence de concentration la concentration initiale en phénol.....	41
IV.2.3.3. Influence du pH.....	43
IV.2.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	44
IV.2.3.5. Efficacité de l'électrode MnO ₂ /SS.....	46
Conclusion.....	48

Références bibliographiques

Annexe



Introduction

Introduction

La croissante alarmante de la pollution des eaux par matières diverses, organique ou non : pesticides, détergents, métaux lourds et d'autres substances toxiques, représente un réel danger pour la flore et la faune aquatique et cause de sérieux problèmes à l'humanité [1]. Elle est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette différents polluants toxiques dans l'environnement. Comme la plus part des polluants, les polluants phénoliques sont très nocifs. Ils se trouvent dans les effluents de nombreuses industries, telle que l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique, celle des pesticides, du textile, du papier et beaucoup d'autres secteurs [2].

Le phénol est très répandu dans de nombreux effluents industriels. Il se trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon et des raffineries du pétrole. Le phénol est un composé chimique aromatique de formule chimique C_6H_5OH portant une fonction hydroxyle $-OH$ lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Ce polluant est une substance toxique à un effet mortel sur la faune et la flore [3]. Il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans la nature.

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, c'est-à-dire de la propriété physico-chimique des polluants contenus dans l'effluent à traiter et de leur concentration [4]. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA) [5].

Les procédés électrochimiques d'oxydation sont des procédés modernes de dépollution et qui font partie des «technologie propres» car le principe de l'électrochimie est basé sur un transfert d'électrons, et cela la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. Ces procédés sont promoteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tous types d'effluents grâce à la génération des radicaux hydroxyles, ils sont compatibles avec des applications environnementales [6].

Dans ce présent travail, nous avons choisi le phénol comme polluant pour étudier sa dégradation par un procédé électrochimique en utilisant une électrode à base de film de

dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique sur une électrode d'acier inoxydable (MnO_2/SS).

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du phénol et de ces procédés de traitement. Le deuxième chapitre présente des généralités sur le dioxyde de manganèse, ses propriétés, ses procédés de synthèse et domaine d'application. Les méthodes, les conditions et la mise en œuvre expérimentale sont présentées dans le troisième chapitre. Le dernier chapitre expose les résultats de la synthèse électrochimique des films de MnO_2 ainsi que la cinétique de dégradation du phénol par voie électrochimique. Enfin, une conclusion résumera l'essentiel des résultats obtenus.



Chapitre I

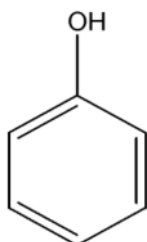
Chapitre I

Etude bibliographique sur les procédés de traitement du phénol

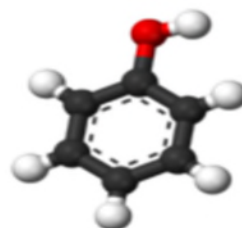
I.1. Définition

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries. En 1650 Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Le phénol sous le nom d'acide carbolique a été isolé environ deux siècles plus tard par son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge [7].

Le phénol de formule brute C_6H_6O a une structure moléculaire simple (Figure I.1) avec un groupement hydroxyle $-OH$ lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Il est de la famille des alcools aromatiques et il est présent dans de nombreux végétaux. Le phénol porte les noms d'hydroxyl-benzène, acide phénique ou acide carbonique. Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool [8].



(a)



(b)

Figure I.1: (a) structure de la molécule de phénol et (b) sa représentation tridimensionnelle [7,8]

Les composés phénoliques définissent un ensemble de substances appelées (tannin). Ce sont des alcools aromatiques qui proviennent de végétaux, ils sont souvent des constituants très odoriférants, tels que la vanilline, le thymol, l'eugénol, ...etc. L'eugénol est présent à l'état naturel dans le clou de girofle auquel il donne son goût et son odeur caractéristique. Il est utilisé comme antiseptique par les chirurgiens dentistes. La vanilline se rencontre à l'état naturel dans la gousse de vanille et le benjoin de siam. Son parfum et son goût délicat en font le composé le plus utilisé comme arôme [8].

I.2. Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols dont les principaux groupes sont les phénols simples et les polyphénols [9].

I.2.1. Les phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols, ...etc... [9].

I.2.2. Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol [9].

I.3. Propriétés du phénol

I.3.1. Propriété physico-chimique

De formule chimique C_6H_6O , le phénol a une masse moléculaire égale à $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$, il se présente sous forme de cristaux transparents à la température ambiante, mais il devient liquide à $40,80^\circ\text{C}$, sa solubilité dans l'eau est limitée à 82 g.L^{-1} à température ambiante. Le rapport de pression $P_{H_2O}/P_{\text{phénol}} = 81$, et sa pression de vapeur saturante est égale à $28,7 \text{ Pa}$ à 20°C , ce qui implique que le phénol est très peu volatil par rapport à l'eau. En revanche ses vapeurs à l'état gaz sont très toxiques [10]. Le tableau I.1 regroupe les propriétés physicochimiques du phénol.

- **Comportement du phénol dans l'eau :** Au dessus de $68,4^\circ\text{C}$, le phénol est complètement miscible à l'eau.
- **Comportement du phénol dans les sols :** D'après les différentes valeurs de Koc qui est le rapport entre la quantité adsorbée d'un composé par unité de poids de carbone organique du sol ou du sédiment et la concentration en ce même composé en solution

aqueuse à l'équilibre [11] retrouvés dans la littérature (7-710 L.Kg⁻¹), le phénol serait mobile à moyennement mobile dans les sols [11].

Tableau I.1: Propriétés physicochimiques du phénol [9]

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pK _a à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible
Limite d'explosivité	1,3% - 8,6%Volume

I.3.2. Propriétés oxydants

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium, ...etc. et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [12].

I.3.3. Propriétés acido-basique

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance comme indiqué sur la Figure I.2 et il est plus stable qu'un ion alcoolate. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après [13].

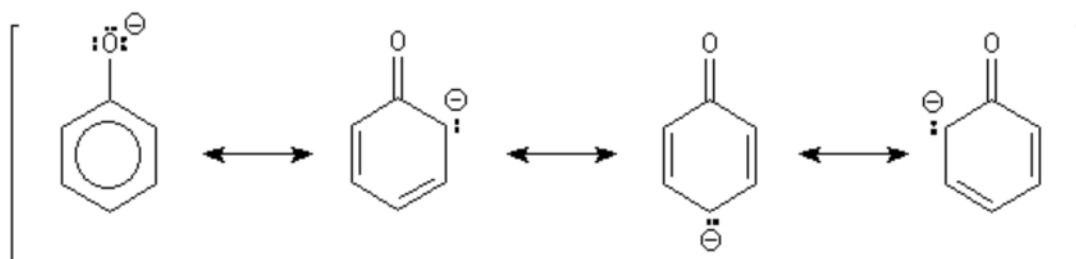


Figure I.2 : Stabilité de l'ion phénolate [7]

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Le pKa du couple phénol/phénolate est 9,9 à 25°C selon la relation (I.1) suivante [8]

$$\frac{C_{\text{phénolate}} \times C_{\text{H}^+}}{C_{\text{phénol}}} = 10^{-9,9} \quad (\text{I.1})$$

I.4. Impact environnemental des effluents phénoliques et leur toxicité

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits [14].

I.4.1. Impact sur l'eau

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau [14].

I.4.2. Impact sur l'atmosphère

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [14].

I.4.3. Impact sur le sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [14].

I.5. Application

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires afin de synthétiser des résines. La communauté européenne a utilisé en 2006 environ deux millions de tonnes du phénol. Il est utilisé pour produire du Bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines epoxy et polycarbonate), des résines phénoliques (matériaux composites) des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone). Le phénol est utilisé dans des domaines très variés, tels que la fabrication de médicaments, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles.

Les phénols sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels. Chaque année 1,3 tonnes de composés phénoliques sont rejetées par les pays européens. La concentration de phénol dans les eaux résiduaires de l'industrie est importante. Elle est égale à 4 g.L^{-1} dans les effluents d'usines à gaz, à $1-2 \text{ g.L}^{-1}$ dans les eaux de gaz à four à coke et à plus de $10-15 \text{ g.L}^{-1}$ dans les eaux d'extinction d'ateliers de transformation du lignite. Il est donc primordial de traiter les eaux phénolées [7].

I.6. Traitement des solutions phénols

D'après la littérature, actuellement les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Les techniques non destructives et les techniques destructives [13]. Dans ce qui va suivre, nous allons décrire quelques techniques de ces deux types de procédés.

I.6.1. Les techniques non destructives (récupératives)

I.6.1.1. L'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant telle que alumine (Al_2O_3), gel de silice, terre de Fuller, terre à diatomées, tamis moléculaire, résines à micropores, résines à micropores échangeuses d'ions, dioxyde de manganèse et même « floccs de sulfate d'aluminium » et silice activée. Cependant, plus que toutes ces matières, c'est le charbon actif qui est le plus adsorbant [15]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [16].

On distingue deux types d'adsorption : L'adsorption chimique ou chimisorption, met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons et des interactions faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses

[7]. Beaucoup de travaux sont réalisés sur l'adsorption, on cite : l'adsorption sur le charbon actif [17], par un mélange d'absorbants (bentonite-charbon actif) [18], sur des mésoporeux $\text{LaNiO}_3/\text{SBA-15}$ [8].

I.6.1.2. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques. Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction. Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50. Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium, ...etc. contenus dans des solutions aqueuses. Elle joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du phénol. Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques : elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à $3 \cdot 10^3 \text{ mg.L}^{-1}$. Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à 10^4 mg.L^{-1} [7].

I.6.2. Les techniques destructives

I.6.2.1. Traitement biologique

Le traitement biologique consiste en l'utilisation de microorganismes d'origine animale ou végétale pour la destruction de polluants organiques dans l'eau. Les matières organiques biodégradables sont éliminées par les microorganismes auxquels elles servent de nutriments. Il peut être opéré en la présence de dioxygène (voie de dégradation aérobie) ou en son absence (voie de dégradation anaérobie), chacune de ces deux alternatives présentant des avantages et des inconvénients. Selon la nature et la concentration des effluents à traiter, différents procédés biologiques de traitement d'effluents existent, qu'ils soient discontinus ou continus. Généralement les procédés de biotraitement sont longs et une surveillance de certains paramètres comme, la concentration d'oxygène dissous, le pH, la température, l'interaction entre espèces est requise. De plus, la durée du traitement et la surface de l'installation sont considérables et le procédé génère des "boues" qu'il est nécessaire d'extraire puis d'éliminer, par enfouissement ou par incinération. D'autre part, les bactéries

sont sensibles aux variations brutales de température et de concentration. Le traitement biologique présente aussi l'inconvénient de ne pas pouvoir traiter les produits non biodégradables et les produits toxiques comme les chlorophénols [19].

I.6.2.2. Procédés d'oxydation avancée

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. Ces méthodes de traitement sont des procédés destructifs qui ont pour but la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques.

Le principe de base de ce type de procédés est représenté par un mécanisme radicalaire où l'entité radicalaire centrale est le radical hydroxyle $\text{OH}^\bullet$ (Figure I.3); cette dernière est l'espèce oxydante la plus réactive, après le fluorure, en milieu aqueux et peut réagir sur les molécules organiques soit par substitution d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison éthylénique, soit encore, par transfert d'électron. Ces radicaux hydroxyles peuvent être générés dans le milieu lors de la photolyse dans l'ultraviolet ($\lambda < 300 \text{ nm}$) du peroxyde d'hydrogène, de l'ozone ou de certains oxydes (TiO_2 , ZnO), ainsi que lors de la combinaison d'entités chimiques comme $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Ces procédés peuvent être subdivisés en quatre groupes [20]

- ❖ les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;
- ❖ les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$; TiO_2/UV) ;
- ❖ les procédés d'oxydation sonochimique ;
- ❖ les procédés d'oxydation électrochimique.

D'après la littérature de nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés [5].

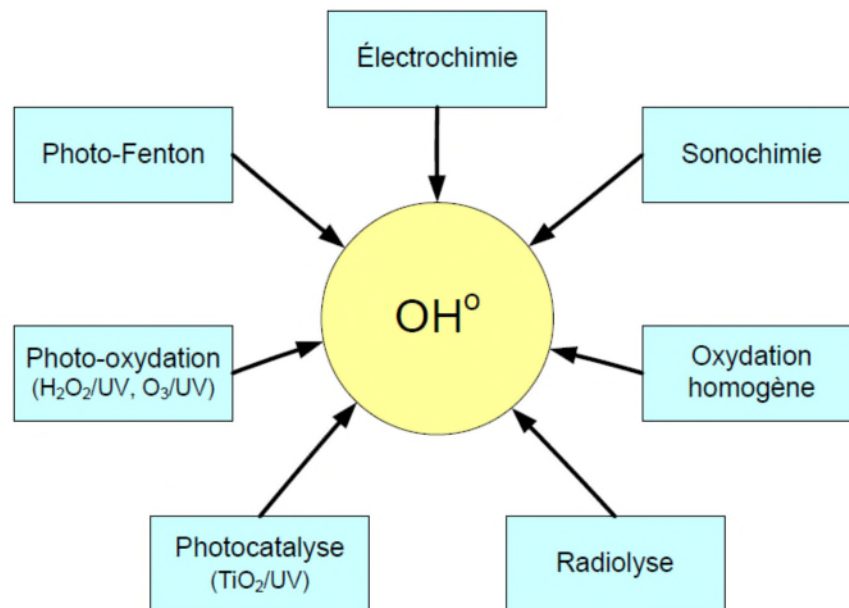


Figure I.3: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [20]

I.6.2.3. Traitement électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [6,20,21].

Dans ces procédés, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO₂, SnO₂ ou film de diamant dopé au bore (DDB) [6].

❖ Oxydation indirecte

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles ont été développées durant ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Le procédé électro-Fenton qui se distingue des autres procédés d'oxydation avancée (POA) par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des

radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$ en milieu homogène est considéré comme une oxydation indirecte. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène selon la réaction (I.2). Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration et du pH du milieu [6,20-23].



Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électrogénérés par réduction des ions ferriques initialement introduite à la solution à traiter en quantité catalytique.

- Le dioxygène dissous et réduit en ion superoxyde :



- L'ion superoxyde réagit rapidement avec les ions H^+ en milieu acide pour générer les radicaux hydroxydes :



- Les radicaux hydroxydes sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène :



Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine (électro-fenton classique), se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Ce processus est entièrement contrôlé par l'électrochimie [6,20-23].



❖ Oxydation directe

L'électrochimie, par oxydation anodique directe sur un matériau d'électrode convenable est une technique alternative qui comporte d'importants avantages dans certaines conditions expérimentales. Cette méthode peut apporter sa contribution dans le domaine du traitement des eaux chargées en matières organiques sous forme :

- ✓ d'un prétraitement de détoxification, permettant de transformer les molécules bioréfractaires en composés biodégradables, suivi d'un traitement biologique.
- ✓ ou d'un traitement final par oxydation totale de tous les produits organiques en dioxyde decarbone et eau. Des opérations de recyclage peuvent donc, dans ce cas, être envisagées dans le procédé et ainsi réduire la quantité et la toxicité des effluents.

L'oxydation électrochimique des composés organiques est donc une méthode comportant d'importants avantages, comme prétraitement ou comme traitement, lorsque le recyclage de l'eau polluée est envisagé. Cette méthode est plus avantageuse que les méthodes conventionnelles parce que la décomposition des matières organiques dissoutes par les réactions d'oxydoréduction s'effectue à la surface de l'électrode sans addition de réactifs chimiques, ce qui évite la formation de sous produits. Cette technique de traitement de la pollution est considérée comme propre au sens environnemental et c'est pourquoi, les efforts des industriels et des chercheurs s'orientent de plus en plus vers ces processus de traitement [24].

A blue, irregularly shaped graphic element with rounded corners and a central notch, resembling a stylized letter 'C' or a decorative frame. It is centered on the page.

Chapitre II

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1. Définition

Le dioxyde de manganèse est l'un des composés les plus importants du manganèse (IV) en raison de sa valeur pratique et de son pouvoir oxydant. Environ une trentaine de phases naturelles ou synthétiques a été identifiée, la différence fondamentale d'une variété à une autre réside dans :

- ❖ Le rapport O/M
- ❖ La présence d'autres éléments comme des cations alcalins, alcalino-terreux et parfois des cations lourds.
- ❖ La présence d'hydroxydes et de molécules d'eau libres.

Ces caractéristiques compliquent énormément la classification des MnO_2 dans les nombreuses modifications allotropiques désignées α , β , γ , ϵ , δ , ρ et leur sous-groupe. L'identification et la classification de ces variétés sont rendus complexes par leur faible cristallinité (à l'exception de la pyrolusite), une classification systématique n'a pu être effectuée qu'en combinant les résultats de nombreuses méthodes physiques d'analyse. Parmi les classifications de MnO_2 , nous pouvons citer celle de Glemser et *al.* Où les variétés sont réparties en quatre groupes de base : pyrolusite, cryptomélane, birnessite et ramsdellite.

Depuis le premier symposium consacré à MnO_2 en 1975, la variété γ a été attribuée à toutes modifications isomorphes de la nsutite et il semble que globalement les différents auteurs adoptent désormais la classification suivante [25] :

- ✓ MnO_2 vrai (Pyrolusite et Ramsdellite)
- ✓ Groupe γ (Nsutite)
- ✓ Groupe δ (Birnessite)
- ✓ Groupe α (Hollandite et Cryptomélane).

II.2. Sources de MnO_2

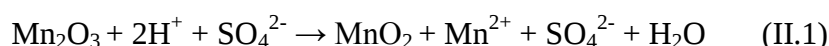
II.2.1. Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants (0,3% de l'écorce terrestre), les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO_2 (NMD : Natural Manganèse

Dioxyde) élevée existe au Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de Skalistiri), au Maroc (gisement d'Imini et Bourafa), au Mexique (Piedra Negra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de γ - MnO_2) [26].

II.2.2. Dioxyde de manganèse activé (AMD)

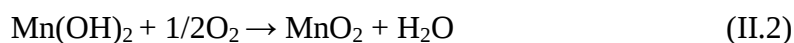
Si la teneur en Mn^{4+} du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganoux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire [26]:



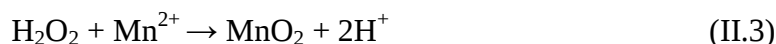
II.2.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)

Un très grand nombre d'auteurs a synthétisé des oxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont [27]:

- a) Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 : La dismutation de ces oxydes dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ; Giovanoli et *al.* ont synthétisé des oxydes par dismutation de solution de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique.
- b) Oxydation thermique du nitrate de manganèse $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$: La synthèse d'un oxyde stœchiométrique par oxydation du nitrate de manganèse est connue depuis fort longtemps. La méthode générale consiste à chauffer du $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans un four à 180°C pendant 48 heures. Du γ - MnO_2 a été synthétisé par décomposition $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ dans un courant d'air à une température située entre 150 °C et 300 °C. Le MnO_2 dopé par des cations tels que Li^+ , Cr^{3+} , V^{5+} , ...etc. peut être obtenu par la décomposition thermique des nitrates de : Li, Cr, V, Mo.
- c) Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_2$: Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO_2 par l'oxydation du $\text{Mn}(\text{OH})_2$ dans l'air en l'absence de Cl_2 ou l'oxygène gazeux. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse. Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganoux par l'oxygène en milieu basique :



En 1987, Charton a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire :



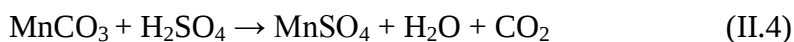
d) Oxydation des sels manganeux : L'oxydation des sels manganeux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide avec pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates.

Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse MnCO_3 . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de 300°C .

e) Réduction des permanganates : Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Des sels manganeux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl sont utilisés comme agents réducteurs. Le MnO_2 actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium (NaBH_4) en milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques.

II.2.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

Le dioxyde de manganèse électrolytique, appelé EMD (Electrolytic Manganese Dioxide), peut être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide (H_2SO_4 , HCl et HNO_3). Les sulfates de manganèse MnSO_4 sont d'abord préparés à partir d'un minerai de MnCO_3 . Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante [27] :



Les conditions de synthèse du dioxyde de manganèse sont [28]:

a) Concentration d'électrolyte : H_2SO_4 : $100 - 150 \text{ g.L}^{-1}$ et MnSO_4 : $0,1 - 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Une augmentation de la concentration de l'acide (sulfurique, nitrique et perchlorique) utilisé entraîne une augmentation de la teneur en Mn^{3+} du dioxyde de manganèse.

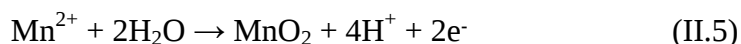
b) Température de l'électrolyte : comprise entre 80°C et 98°C . Ce facteur influe sur les propriétés du dépôt anodique, une diminution de la température conduit à un dioxyde de teneur en eau plus élevée et a un écart à la stœchiométrie plus important.

c) pH de l'électrolyte : ajusté entre 4 et 6 à l'aide d'un agent de neutralisation $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 ; Les ions se précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$; Les autres impuretés telle que (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sont aussi précipités avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et SiO_2 .

d) Nature de l'électrode : Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine et le plomb et ses alliages, [21,26, 29]. Le choix de la nature de l'anode est une affaire de compromis, il faut en effet concilier des impératifs de résistances des matériaux aux chocs reçu lors du retrait du dépôt, de résistance à la corrosion et à la passivation. Cette anode doit également permettre une bonne adhésion du dépôt, assurer un bon contact électrique et être réutilisable plusieurs fois sans pollution du dioxyde.

e) Densité de courant anodique : Elle est de l'ordre de 0,7 à 1,2 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$, ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement sur les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus. L'écart à la stoechiométrie est plus important lorsque la densité de courant utilisée plus élevés. Les réactions électrochimiques mises en jeu sont :

❖ **Réaction anodique**



❖ **Réaction cathodique**



Donc, la réaction globale de formation de MnO_2 s'écrit :

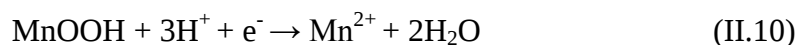


La réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncée ci-dessus, des études ont montré que la réaction d'oxydation conduit seulement à Mn^{3+} et c'est la dismutation de cet ion qui conduit à la précipitation de MnO_2 selon la réaction suivante :

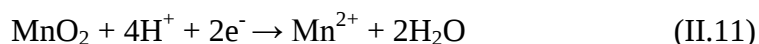


Ce mécanisme réactionnel est corroboré par Paul et Cartwright [30,31], ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn^{3+} , déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées des valences IV. L'écriture MnO_2 , désignant évidemment le produit finale contenant des ions Mn^{3+} , des hydroxydes et des molécules d'eau. Le MnO_2 obtenu par voie électrochimique (EMD) possède une haute activité chimique et électrochimique, il reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [29].

La réaction de la réduction du dépôt de MnO_2 dans l'électrolyte est selon le mécanisme suivant [31,32] :



Par conséquent, la réaction globale de réduction de MnO_2 s'écrit :



II.3. Familles des oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. Ces dernières sont répertoriées dans le tableau II.1 ci-dessous [32].

La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du $\text{Mn}(\text{II})$) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le $\text{Mn}(\text{V})$ colore fortement certains minéraux en bleu comme l'apatite. La difficulté de distinguer les différentes variétés allotropiques de MnO_2 est due aux possibilités d'intercroissance entre structures voisines, à la faible cristallinité des minéraux et aux compositions chimiques souvent variables. Une caractérisation minutieuse de ces oxydes est donc primordiale afin de distinguer ces phases les unes des autres et de les identifier [32].

La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires (phylломanganates) [28,29,33].

Tableau II.1: Structures cristallines des oxydes de manganèse [32]

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
Mn_2O_3 (bixbyite)	Cubique centrée
Mn_2O_3 (hausmannite)	Spinelle, tétragonale
$\alpha\text{-MnO}_2$ (psilomelane)	Monoclinique
$\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite)	Structure rutile

β –MnO ₂ (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ –MnO ₂ (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdellite
η –MnO ₂	Variante de γ - MnO ₂
δ –MnO ₂ (phylломanganate)	Birnessite
ε –MnO ₂	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn ⁴⁺ statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

II.3.1. Structures compactes

Les oxydes de manganèse à structure compacte répertoriés dans la littérature sont la manganosite MnO (Mn(II)), l'hausmannite Mn₃O₄ (Mn(II) - Mn(III)), la groutite α -MnOOH (Mn(III)), la manganite γ -MnOOH (Mn(III)) et la bixbyite Mn₂O₃ (Mn(III)) [35,36]. D'après la littérature, l'akhtenskite ε -MnO₂ a également une structure compacte (Figure II.1) [35,37]. L'hausmannite, identifié comme le cinquième oxyde de manganèse le plus abondant dans les sols, a une structure compacte de type spinelle (Figure I.8) dans laquelle Mn(II) est localisé dans les sites tétraédriques et Mn(III) dans les sites octaédriques. Il est typiquement retrouvé dans des dépôts hydrothermaux et métamorphiques [35].

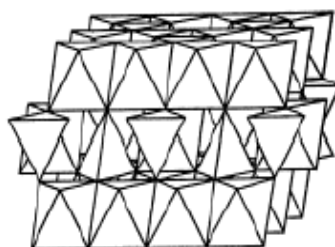


Figure II.1: Structure cristalline de l'hausmannite Mn₃O₄ [35]

II.3.2. Structures « tunnel » ou tectomanganates

Les structures « tunnel » sont constituées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres MnO₆ assemblées par les sommets ; les chaînes sont liées les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire. Les tectomanganates à chaîne simple (1x1) (exemple la pyrolusite β -MnO₂) et à chaînes doubles (2x2) comme la hollandite α -MnO₂ ou triples (3x3) comme la todorokite (Ca, Na, K) (Mn, Mg²⁺)₆O₁₂.xH₂O qui diffèrent par leur diamètre, leur surface, leur hydratation et leur capacité à l'échange cationique (Figure II.2) [35].

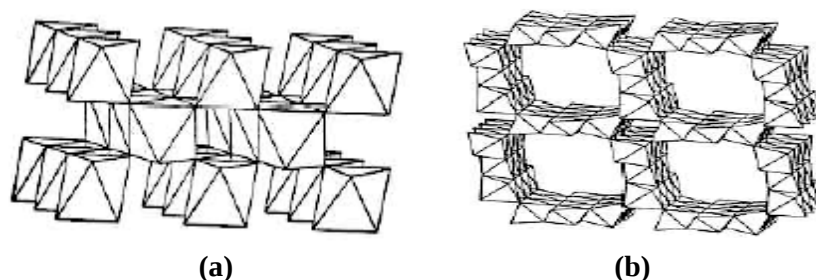


Figure II.2: (a) Structures cristallines de la pyrolusite $\beta\text{-MnO}_2$ et (b) de la todorokite $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mn}, \text{Mg}^{2+})_6\text{O}_{12,x}\text{H}_2\text{O}$ [34]

II.3.3. Structures lamellaires

Les structures lamellaires ou les phyllomanganates sont constituées de feuillets d'octaèdres assemblés par les sommets. La présence dans ces feuillets de cations manganèse hétérovalents ou de lacunes induit un déficit de charge compensé par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. La distance interfoliaire dépend de la taille des cations et du nombre de molécules d'eau insérées entre les feuillets. Ainsi, un nombre plus important de molécules d'eau entre les feuillets se traduit par une distance interfoliaire plus importante (comprise entre 7 Å et 10 Å). Par exemple, la busérite $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27},21\text{H}_2\text{O}$ est un oxyde de manganèse lamellaire dont la structure est très similaire à celle de la birnessite $\text{Mn}_7\text{O}_{13},5\text{H}_2\text{O}$, sauf qu'elle contient deux couches de molécules d'eau par rapport à la birnessite qui n'en contient qu'une. Cela se traduit par une distance interfoliaire de 10 Å pour la busérite au lieu de 7 Å pour la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) [35]. La Figure II.3 présente la structure cristalline de deux oxydes de manganèse lamellaires : la chalcophanite (phyllomanganate comportant des atomes de manganèse tétravalents et du zinc) et la birnessite.

La birnessite est le phyllomanganate le plus abondant, elle est très souvent retrouvée dans les sols et dans les déserts. Compte tenu de son abondance, elle a un impact majeur sur la mobilité ou la spéciation de polluants organiques ou de métaux lourds. La biodisponibilité de ces espèces peut ainsi être diminuée soit par piégeage à l'intérieur de la structure de ce minéral, soit par transformation en une forme moins toxique [35]. La Figure II.3 présente la structure cristalline de deux oxydes de manganèse lamellaires : la chalcophanite (phyllomanganate comportant des atomes de manganèse tétravalents et du zinc) et la birnessite.

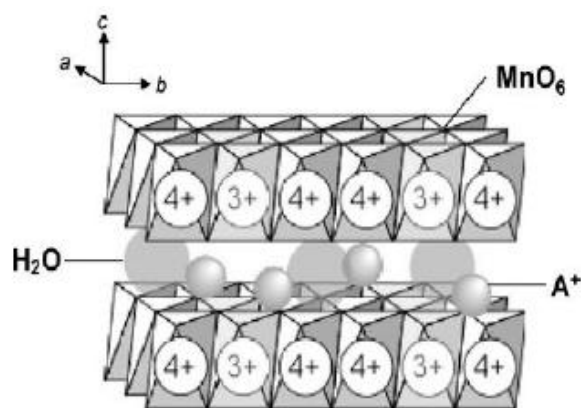


Figure II.3 : Structures cristallines de la birnessite $\delta\text{-MnO}_2$ [35]

II.4. Réactivité des oxydes

Les oxydes de manganèse figurent parmi les composés les plus oxydants dans les sols. Ils participent aux phénomènes de sorption et d'immobilisation d'un grand nombre de composés, ils jouent un rôle catalytique dans les réactions de dégradation et interviennent dans des processus. La dégradation des polluants dans les sols met en œuvre des processus réactionnels complexes, elle dépend des paramètres expérimentaux, des constituants des sols et des sous-produits formés qui peuvent à leur tour interagir avec le composé oxydant. Parmi les oxydes de manganèse, les composés de type birnessite sont les plus étudiés car ils possèdent une grande surface d'adsorption, une capacité d'échange cationique élevée et une forte réactivité rédox. La birnessite est très souvent retrouvée dans les sols et dans les déserts. Compte tenu de son abondance, elle a un impact majeur sur la mobilité ou la spéciation de polluants organiques ou de métaux lourds. La biodisponibilité de ces espèces peut ainsi être diminuée soit par piégeage à l'intérieur de la structure de ce minéral, soit par transformation en une forme moins toxique. Il faut enfin rappeler que la birnessite a été proposée comme matériau alternatif dans les accumulateurs au lithium. En effet, grâce à ses propriétés d'échange d'ions, il est possible de réaliser un grand nombre de cycles d'insertion / désinsertion de cations Li^+ dans ses feuillets. La birnessite est stable thermiquement, peu onéreuse et non toxique ce qui fait d'elle un candidat sérieux pour remplacer le cobalt dont la toxicité et le coût ne sont pas compatibles avec une production de masse d'accumulateurs au lithium [35,37].

II.5. Propriétés du dioxyde de manganèse

II.5.1. Propriétés physiques

Le dioxyde de manganèse, de masse molaire $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$, existe sous au moins 6 variétés allotropiques distinctes $\alpha\text{-MnO}_2$ (psilomelane), $\beta\text{-MnO}_2$ (pyrolusite et ramsdellite), $\gamma\text{-MnO}_2$

(nsutite), η - MnO_2 , δ - MnO_2 (phylломanganate), avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents [28] :

- La variété la plus courante (β), présente dans la pyrolusite naturelle, se caractérise par un haut degré de cristallinité (structure tétragonale), la composition la plus proche de la constitution stœchiométrique et une faible réactivité. Sa coloration est gris acier pour les produits massifs, noir pour les poudres. Sa densité est de 5,026 ;
- Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs, l'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique ;
- Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétique à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} .

II.5.2. Propriétés chimique

- Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique ;
- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn_2O_3) ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [28].

II.5.3. Propriétés d'échange d'ions

D'après la littérature, il a été confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement-OH et les ions en solution ; ce mécanisme d'échange propose ne considère que l'échange superficiel. La quantité des groupements -OH de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrice des électrodes de MnO_2 et donc leurs performances électrochimiques. Plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements -OH peuvent être introduits ; c'est peut-être une des raisons pour lesquelles les

performances de décharge de MnO_2 de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO_2 de taille normale avec les mêmes formes cristallines [29].

II.5.4. Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métallique et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riche en manganèse. La birnessite présente une plus grande capacité d'adsorption des métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) que d'autres composés du manganèse en raison de leur structure en feuillet. Le dioxyde de manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organique naturelle ou synthétique. L'adsorption des espèces organique est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganeux. Ces transferts d'électrons s'accompagnent de la formation de composés organique carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$), l'acide formique (HCOOH), etc. L'oxydation des matières organique par MnO_2 jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [29].

II.5.5. Propriétés catalytique

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation, notamment les polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique. MnO_2 est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination du fer et du manganèse dans le traitement de l'eau potable. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électron. Les ions manganeux, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxyde de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures peuvent être oxydés en iode actif. En effet, les oxydes de manganèse ont un rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité de la molécule vis-à-vis des composés organiques. Ces opérations d'oxydation sont aussi possibles avec les matières organiques naturelles [21].

II.5.6. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductivité électrique [33].

II.6. Domaine d'application du dioxyde de manganèse

Les utilisations du manganèse sous forme d'oxyde sont variées et correspondent à divers secteurs d'activités industrielles, comme la purification des verres, le traitement des eaux, les fibres isolantes, la céramique et l'agriculture. D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse [25]. Le dioxyde de manganèse est un oxyde très étudié et utilisé dans plusieurs domaines :

❖ Systèmes de stockage d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO_2) est utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, ...etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur, ...etc. [29].

❖ Dépollution

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour des métaux lourds lors des traitements des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs et la dépollution des effluents organiques tels que l'oxydation des glucides, dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires, ...etc. Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 ou encore comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) [29].

❖ Capteurs pH

Le MnO_2 présente une sensibilité au pH et de nombreux travaux traitant de l'élaboration de capteurs pH sont principalement destinés à l'élaboration des capteurs à base d'oxyde moins coûteux, plus petits et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [6,29].



Chapitre III

Chapitre III

Techniques et conditions expérimentales

III.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation de films d'oxydes à partir d'une solution aqueuse sont la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie. Ces méthodes où le potentiel de l'électrode est contrôlé par un appareil appelé «potentiostat» permettent de contrôler la masse et l'épaisseur déposée sur l'électrode de travail [29].

III.1.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement avec le temps entre les limites E_1 et E_2 choisis par l'expérimentateur et enregistrer la réponse en courant qui en résulte. Le balayage aller suivi d'un balayage retour à la même vitesse s'appelle un cycle. La variation de potentiel imposée est linéaire en fonction de temps [38]. C'est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques se déroulant dans la cellule [21,39].

III.1.1.1. Le principe

Le principe est basé sur la mesure du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante. Le potentiel de l'électrode de travail où doivent avoir lieu les réactions attendues peut être contrôlé par rapport à l'électrode de référence par un potentiostat. Cette dernière possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail [40].

III.1.1.2. Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ❖ La rapidité de mesures.
- ❖ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- ❖ L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- ❖ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- ❖ La possibilité d'étudier des réactions inverses [41].

III.1.2. Chronoampérométrie

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel à l'électrode et enregistrer la variation du courant en fonction du temps [42]. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn^{2+} pour la synthèse électrochimique des films de MnO_2 à température ambiante (développée dans le dernier chapitre). La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe $I = f(t)$ [26,29].

III.1.3. Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie est une technique électrochimique consistant à imposer un courant constant à l'électrode de travail dans le but d'observer la variation de son potentiel au cours du temps. Cette variation de potentiel est directement reliée à la variation de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode [43].

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée et des films des stabilités remarquables [44].

III.1.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une

modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Φ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (Figure III.1). Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (III.1), avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{III.1})$$

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad (\text{III.2})$$

Avec ω , la pulsation (en rad.s^{-1}) reliée à la fréquence f (en Hz) par $\omega = 2\pi f$ et Φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ [45].

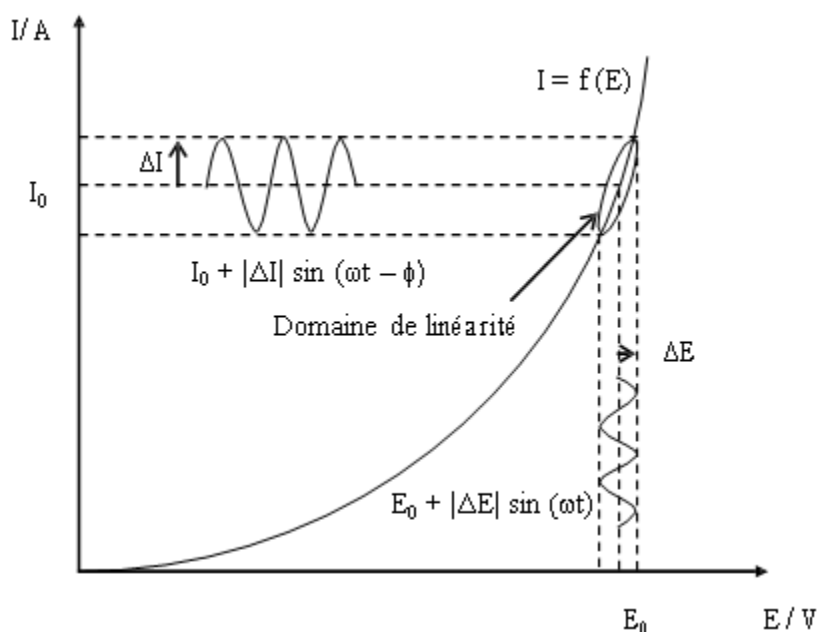


Figure III.1: Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale [22,29,45].

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert $Z(\omega)$ suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié. Pour une fréquence donnée, l'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe

$Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III. 4})$$

$E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes.

$Z(\omega)$ peut être écrit sous deux formes équivalentes :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \quad \text{ou} \quad Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.5})$$

✓ $|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance ;

✓ Φ le déphasage ;

✓ Z_r la partie réelle ;

✓ Z_j la partie imaginaire.

Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \quad \text{et} \quad \phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_j}{Z_r} \right) \quad \text{ou} \quad Z_r = |Z| \cos \phi \quad \text{et} \quad Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{III.6})$$

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs Z_{Re} en abscisse et $-Z_{Im}$ en ordonnée (Figure III.2). Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes (Figure III.3). Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle est aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques. La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte est

la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche C_{dc} est déterminé à partir de la relation suivante [46] :

$$C_{dc} = 1/(2\pi f_{max} R_{tc}) \quad (III.7)$$

f_{max} étant la fréquence correspondant au sommet du demi-boucle.

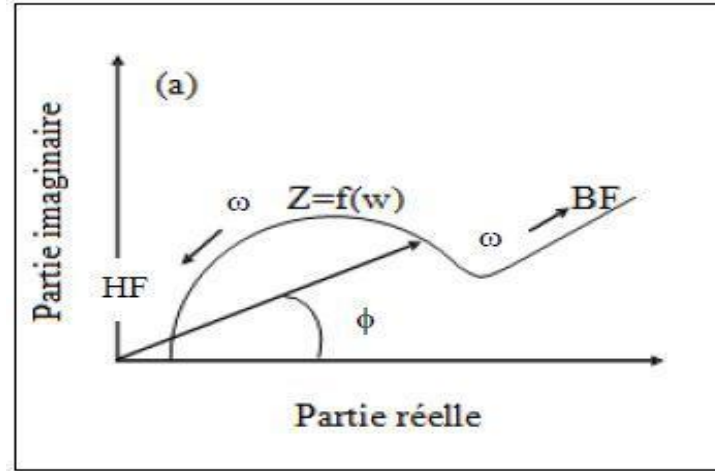


Figure III.2: Diagramme de Nyquist [6,21]

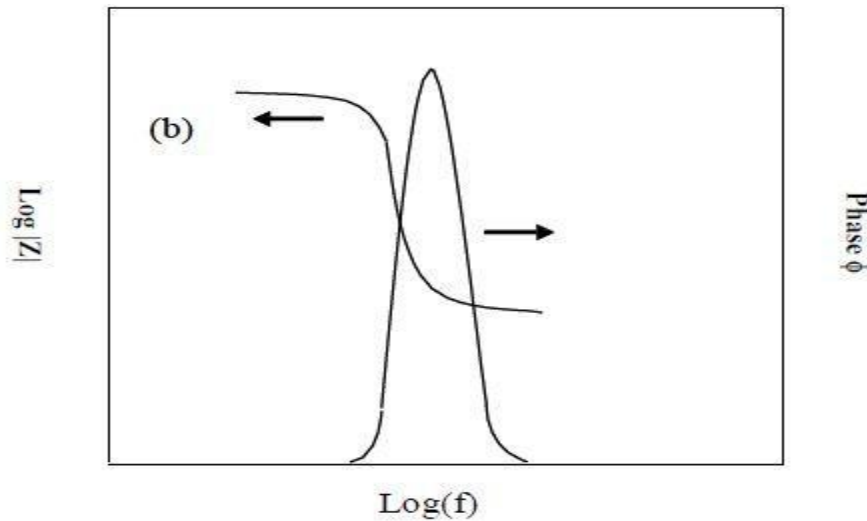


Figure III.3: Diagramme de Bode [6,21]

III.2. Méthodes d'analyse

III.2.1. Analyse par spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs

d'onde. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . La densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ est calculée par la loi de Beer-Lambert

$$DO_{\lambda} = -\log(I/I_0) = \varepsilon \ell C \quad (\text{III.8})$$

DO_{λ} : ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ .

C : (en mol.m^{-3}) est la concentration de la substance.

ℓ : (en cm) est la longueur du trajet optique .0

ε : (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution [4].

Le spectrophotomètre utilisé à travers notre étude est de marque EVOLUTION 201 (Figure III.4) associé à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et spectres, les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz avec un trajet optique égal à 1 cm.



Figure III.4: Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201)

III.2.2. Analyse par Diffraction des Rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, matériaux...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels [47]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde très petite pour avoir des diffractions par les plans réticulaires [21]. Le diffractomètre utilisé dans notre étude de marque Rigaku(MiniFlex), le dispositif est représenté dans la Figure III.5

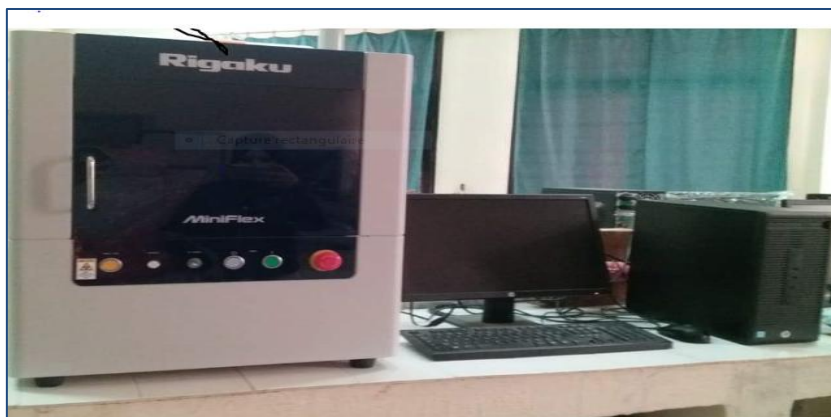


Figure III.5: Diffraction des Rayons X (Rigaku(MiniFlex))

III.3. Cellule électrochimique et mode opératoire

Une réaction d'oxydation ou de réduction s'effectue dans une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution [48].

III.3.1. Les électrodes

- ❖ **Electrode de travail (ET) :** c'est une plaque en acier inoxydable avec un pourcentage 1% de titane de surface $4,5 \text{ cm}^2$, son rôle est d'effectuer les transformations chimiques nécessaires à la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse par des réactions d'oxydoréduction.
- ❖ **Electrode de référence (Ref) :** l'électrode utilisée pour cette étude est au sulfate mercurieux saturé en sulfate de potassium (ESS), le potentiel de cette électrode est fixé à 0,655V/ENH.
- ❖ **Contre électrode (CE) :** une plaque de platine (Pt) qui assure le passage du courant électrochimique dans la cellule.

III.3.2. Montage et dispositif électrochimique

Les techniques électrochimiques décrites dans ce chapitre, à savoir la voltampérométrie cyclique, la chronoampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental et composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes (électrode de travail, contre électrode et électrode de référence) reliés à un

(Potentiostats/Galvanostat) de marque AutoLab (PGSTAT 302N) représentés dans la Figure III.6 suivante :



Figure III.6: Dispositif expérimental utilisé

Dans cette étude, les mesures des spectres d'impédance ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert avec une perturbation amplitude de 10 mV dans une gamme de fréquence de 100 kHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade dans une cellule à trois électrodes décrite ci-dessus

III.3.3. Produits et réactifs chimiques utilisés

- ❖ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BIOCHEM. chemopharma) de masse molaire égale à $169,02 \text{ g.mol}^{-1}$ avec un degré de pureté de 98 %.
- ❖ Acide H_2SO_4 (Aldrich) de masse molaire égale à $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ et de degré de pureté égale à 96 % ainsi de densité égale 1,82.
- ❖ NaOH (Sigma-Aldrich) de masse molaire 40 g.mol^{-1} et 98% de degré de pureté
- ❖ Phénol $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ de marque (BIOCHEM. Chemopharma) de masse molaire $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$ et de degré de pureté de 99,5 %.

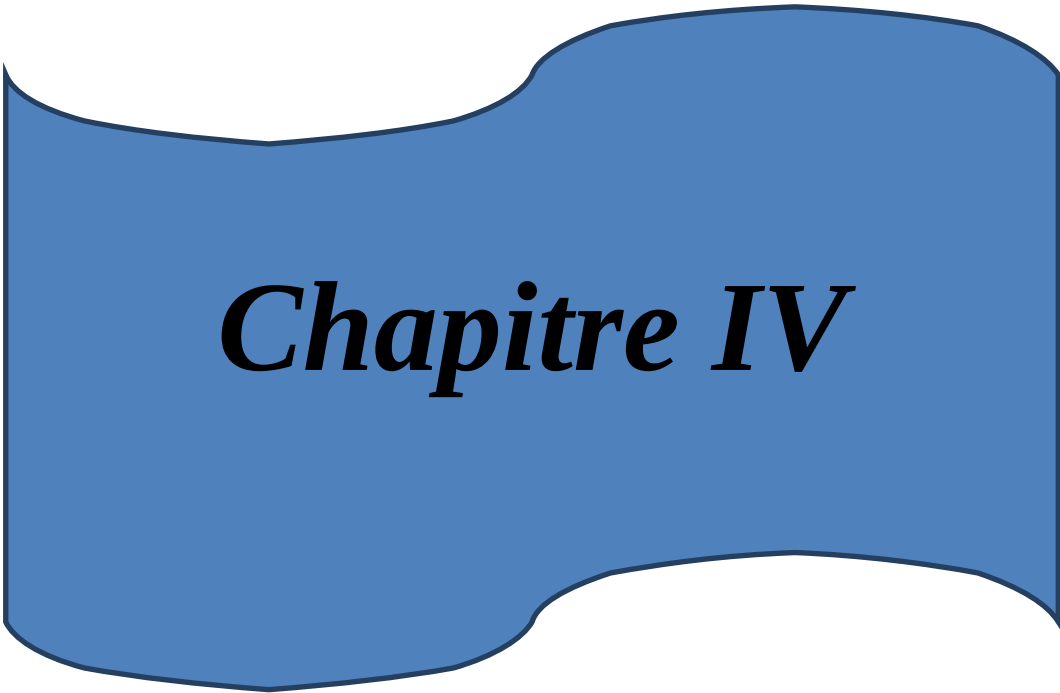
III.3.4. Mode opératoire

➤ Synthèse des films MnO_2

La synthèse des films de MnO_2 est réalisée par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans la solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydrate (0,3 M) de pH=1,8 par chronoampérométrie [6,29] dans une cellule à trois électrodes comportant une électrode de travail d'acier inoxydable (SS), une (ESS) comme électrode de référence et une plaque de platine comme contre électrode.

➤ **Dégradation du phénol**

La dégradation du phénol est réalisée par oxydation électrochimique en utilisant la voltamperométrie cyclique (CV) et la chronoamperométrie sur une électrode à base du film du dioxyde de manganèse sur une plaque en acier inoxydable. Selon les conditions expérimentale le pH des solutions est ajusté à l'aide d'un pH- mètre (WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTATTEN) par ajout de quelques gouttes de H_2SO_4 ou $NaOH$. Les solutions sont ajoutées continuellement durant les expériences en utilisant un agitateur (VELP). Des prélèvements de la solution traitée ont été effectués durant l'électrolyse. Les échantillons sont analysés par spectroscopie UV-visible.



Chapitre IV

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Electrodeposition et caractérisation de MnO_2

IV.1.1. Etude du mécanisme de formation de MnO_2 sur une électrode d'acier inoxydable

La Figure IV.1 représente les voltampérogrammes enregistrés en absence et en présence de sulfate de manganèse. En absence d'ions de Mn^{2+} , le comportement anodique de l'électrode d'acier inoxydable (SS : Stainless steel) ne montre aucun pic au cours de balayage (voir l'agrandissement est représenté en rouge), par contre une branche ascendante liée au déroulement de la réaction d'oxydation de l'eau est constatée aux potentiels plus anodiques.

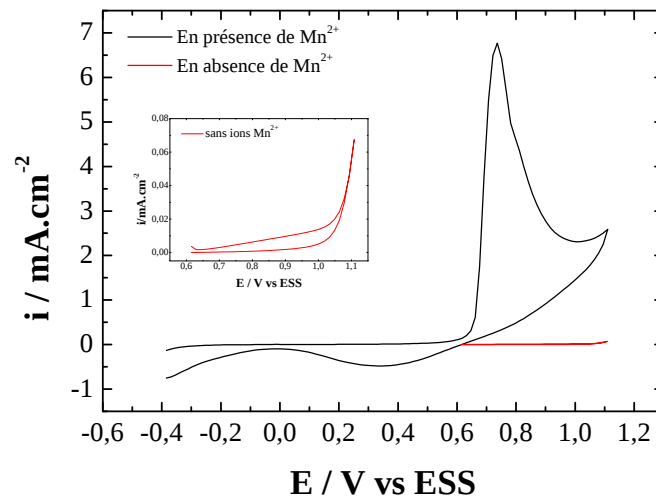
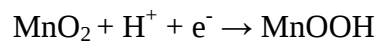


Figure IV.1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode d'acier inoxydable en absence et en présence d'ions Mn^{2+} . $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3M) et H_2SO_4 , pH 1,8, $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ et T_{amb} ($21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

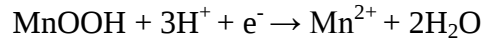
En présence d'ions Mn^{2+} , le voltampérogramme montre un pic d'oxydation (Pa) à environ 0,737 V/ESS, ce pic correspond à l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 en milieu acide selon la réaction (II.5) :



Dans la partie cathodique du voltampérogramme, le pic de réduction observé à environ 0,35 V/ESS est celui de la formation de MnOOH selon la réaction (II.9) :



Un second pic cathodique observé à environ -0,4 V/ESS correspond la réduction de MnOOH en Mn^{2+} selon la réaction (II.10) :



A la fin du cycle, l'électrode de travail est recouverte d'un film noir très fin et adhérent. C'est très important de souligner que le processus d'oxydation des ions Mn^{2+} observé sur la Figure IV.1 est en accord avec ceux observés dans la littérature [31] et sur d'autres substrats comme le titane [6,21,28-30], le platine [26,29,30], l'or [29,30,49-51] et le carbone vitreux [29,30].

IV.1.2. Influence de la vitesse de balayage

Les voltampérogramme enregistrés sur l'électrode SS à différentes vitesses de balayage est illustré sur la Figure IV.2. Le pic anodique observé est celui d'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 (réaction (II.5)). Lorsque la vitesse de balayage passe de 10 à 100 $mV.s^{-1}$, le potentiel d'oxydation se déplace vers le coté anodique de 0,707 à 0,826 V/ESS, avec l'augmentation simultanée de la densité de courant de pic. Lorsque le potentiel atteint le potentiel de pic, la surface de l'électrode se recouvre d'un mince film noir.

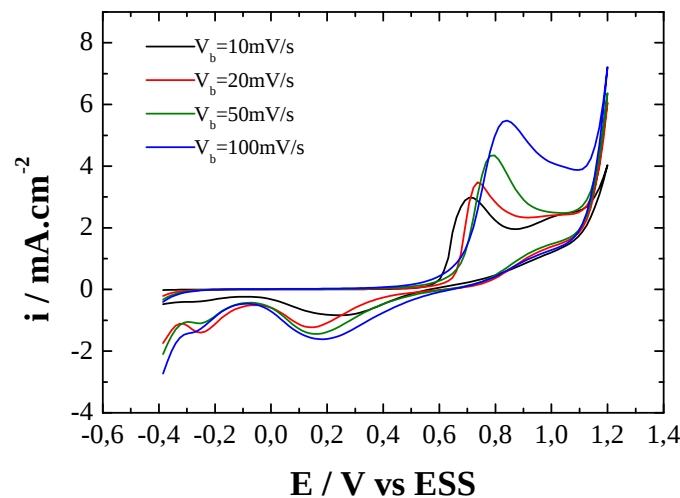


Figure IV.2 : Courbes des voltampérométrie cyclique sur l'électrode SS dans une solution électrolytique composée de $MnSO_4.H_2O$ (0,3M) à différentes vitesse de balayage V_b , $pH = 1,8$ et $T_{amb.}$.

Le potentiel de pic cathodique se déplace de 0,25 à 0,198 $mV.s^{-1}$ et la densité de courant de pic augmente lorsque la vitesse de balayage augmente. Pour la suite de notre travail nous avons choisi une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$ pour obtenir des films adhérents.

Pour une réaction de transfert d'électron irréversible, le courant de pic pour des voltampérogrammes obtenus en l'absence de toute convection, c'est-à-dire en régime de

diffusion naturelle pure (dispositif d'électrode indicatrice immobile, avec une solution électrolytique non agitée) est donné par [26,29] :

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha_a n_a)^{1/2} s C D^{1/2} V_b^{1/2} \quad (IV.1)$$

Dans cette équation, n est le nombre total d'électrons transférés dans la réaction globale, α_a , le coefficient de transfert de charge, n_a , le nombre d'électrons mis en jeu dans l'étape cinétiquement déterminante, s , l'aire de l'électrode de travail (en cm^2). C est la concentration de l'espèce électroactive en solution (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) et D est son coefficient de diffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et V_b est la vitesse de balayage (en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le tracé des courants de pics anodiques (i_a) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $V_b^{1/2}$ est représenté sur la Figure IV.3. La variation linéaire observée suggère que le pic correspondant à l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 est régi par le transport de matière par diffusion des ions Mn^{2+} de la solution vers l'électrode de travail (SS).

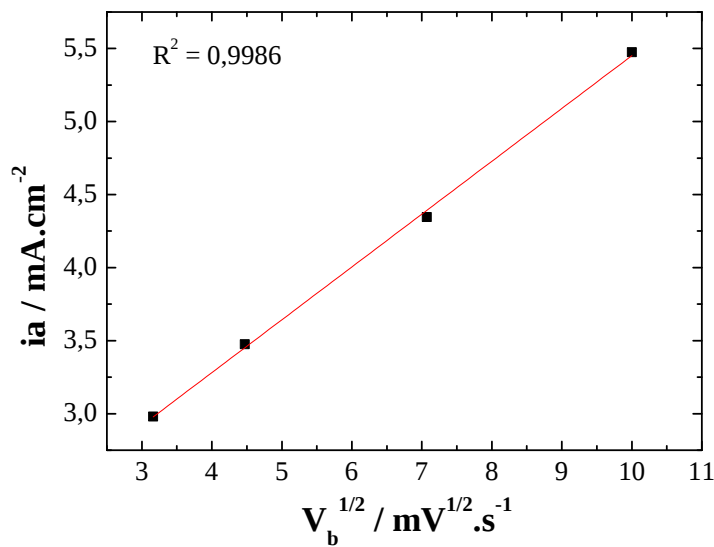


Figure IV.3 : Tracés de la densité de courant anodique i_a en fonction de $V_b^{1/2}$ courbe déduite des voltampérogrammes de la Figure IV.2

IV.1.3. Influence de la concentration initiale en ions Mn^{2+}

L'influence de la concentration initiale en ions Mn^{2+} est illustrée sur la Figure IV.4. Les résultats montrent que l'intensité des pics observés est proportionnelle à la concentration des ions Mn^{2+} ce qui indique que la formation de MnO_2 est d'autant plus importante lorsque la concentration de Mn^{2+} est élevée ce qui se traduit par un apport important de ces ions vers l'électrode de travail.

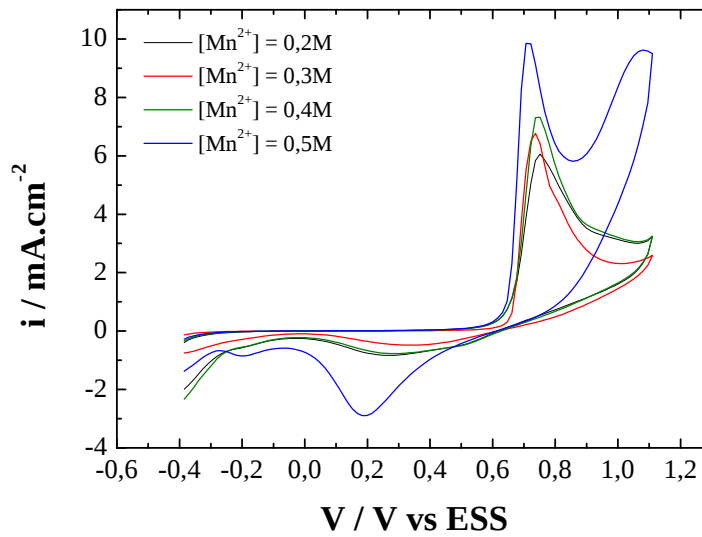


Figure IV.4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $MnSO_4.H_2O$ à différentes concentrations à $pH = 1,8$, $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ et T_{amb} .

IV.1.4. Influence du pH

La Figure IV.5 représente les voltampérogrammes enregistrés sur l'électrode d'acier inoxydable à différentes pH. Les résultats montrent que l'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 est favorisée en milieu très acide à pH 1,8 et la densité de courant de pic anodique diminue lorsque le pH augmente de 1,8 à 4. Ces résultats sont en accord avec la littérature [29].

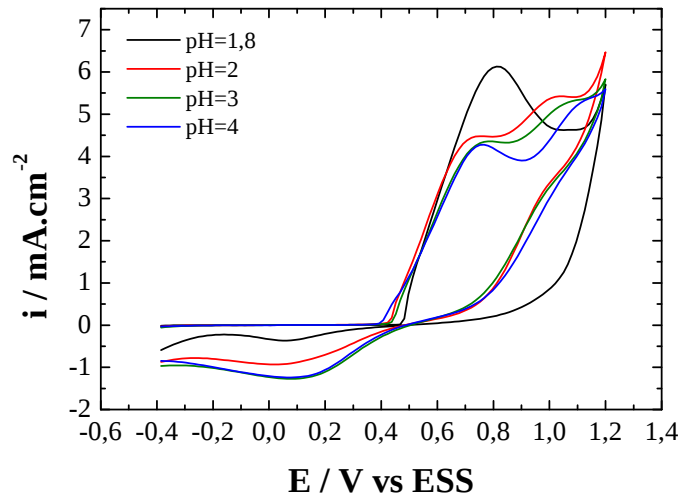


Figure IV.5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $MnSO_4.H_2O$ (0,3M) à différents pH, $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ et T_{amb} .

IV.1.5. Influence de la température

L'effet de la température sur le dépôt et la réduction de MnO_2 est représenté sur la Figure III.6. L'intensité du pic de d'oxydation augmente avec l'augmentation de la température,

impliquant une augmentation de l'épaisseur de la couche de MnO_2 . Ces résultats ont été déjà observés sur une électrode de titane [29].

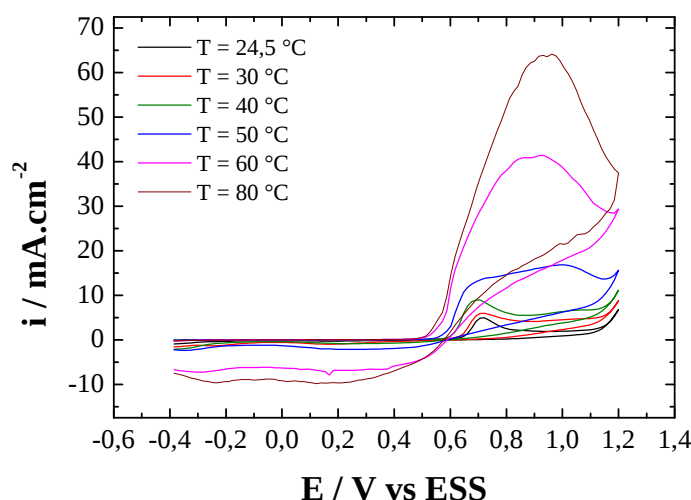


Figure IV.6 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode (SS) dans $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3M) à différentes températures, pH et $V_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$

IV.1.6. Synthèse des films de MnO_2/SS

Pour obtenir des films de dioxyde de manganèse très adhérents sur une électrode d'acier inoxydable, l'électrodépôt de ces films a été réalisé par la chronoampérométrie à potentiel imposé de 0,65 V/ESS durant 3600 s et la Figure IV.7 représente la chronoampérogramme enregistré. Un film mince noir et très adhérent est observé sur l'électrode de travail à la fin de l'électrolyse.

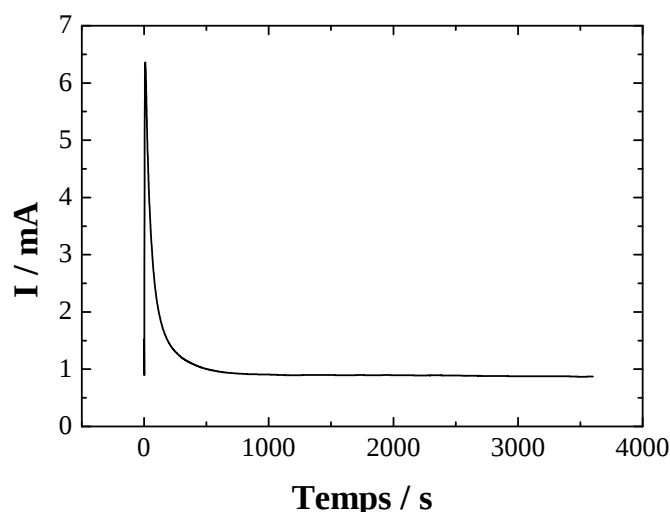


Figure IV.7: Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO_2/SS . $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3M), pH 1,8, $E=0,65 \text{ V/ESS}$ et T_{amb}

IV.1.7. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée sur la poudre de dioxyde de manganèse produite en grattant des films de MnO_2/SS . Les résultats de l'analyse représentés sur la Figure IV.8 montrent des pics caractéristiques de la variété $\gamma\text{-MnO}_2$.

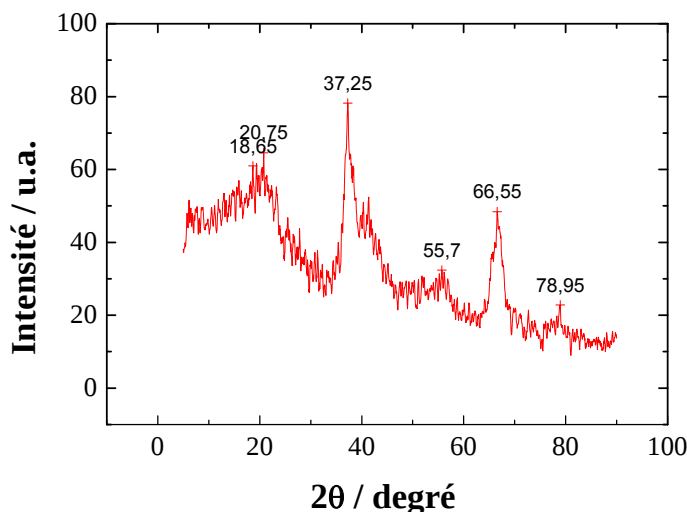


Figure IV.8 : Diffractogrammes de la poudre MnO_2/SS

IV.2. Traitement des solutions aqueuses de phénol

IV.2.1. Voltampérométrie cyclique

La Figure IV.9 représente les voltampérogrammes de comportement anodique de substrat SS nu et de l'électrode modifiée à base de film mince de MnO_2/SS en présence et en absence du phénol.

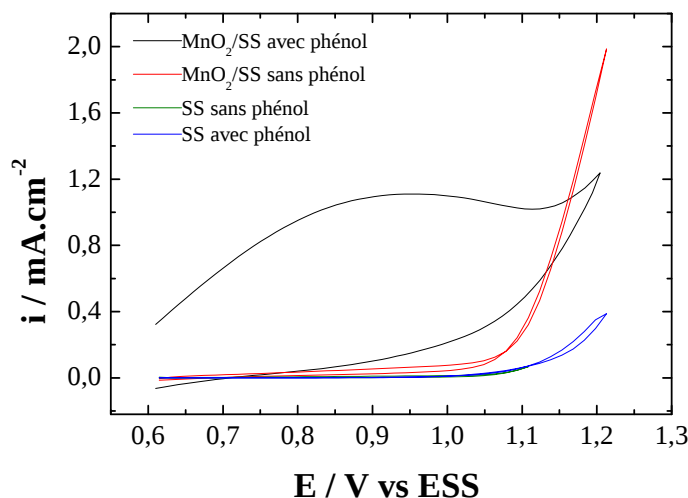


Figure IV.9 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode SS avec et sans dépôt MnO_2 en absence et en présence du phénol (20 mg.L^{-1} , $\text{pH}2$, $V_b = 10 \text{ mV/s}$ et T_{amb}).

Les voltampérogrammes obtenus montrent qu'aucun pic d'oxydation n'est observé sur le substrat en absence et en présence de phénol, cela signifie que le substrat utilisé n'est pas actif électrocatalytiquement. Même allure est observé en utilisant l'électrode modifiée MnO_2/SS en absence du phénol. En présence du phénol un large pic d'oxydation est observé au voisinage de 0,799V/ESS sur l'électrode modifiée MnO_2/SS , ce qui indique qu'il y'a un transfert d'électrons qui se produits à l'interface électrode/solution. Cela signifie que l'électrode MnO_2 représente une forte activation électrocatalytique.

L'oxydation du phénol réalisée par 5 cycles de voltampérométrie cyclique représentée sur la Figure IV.10 montre que l'intensité du pic d'oxydation diminue avec l'augmentation du nombre de cycle, ce qui indique une diminution de l'activité de l'électrode de travail.

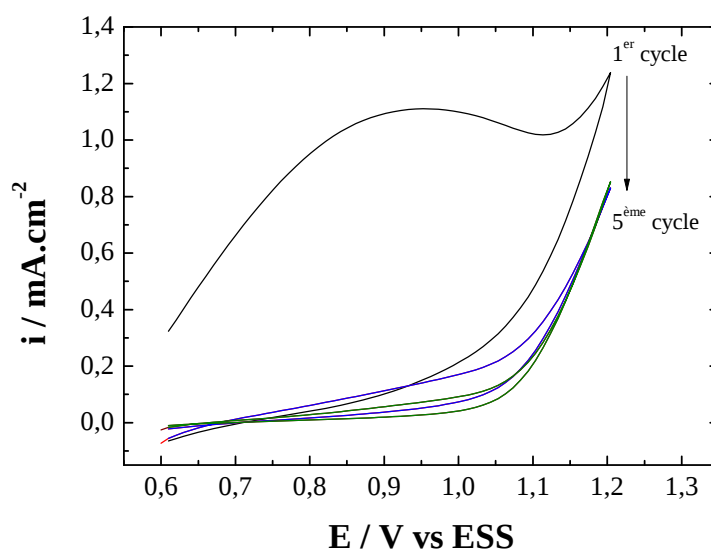


Figure IV.10 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur l'électrode MnO_2/SS dans une solution aqueuse du phénol. Même conditions expérimentales que la Figure IV.9.

IV.2.2. Chronoampérométrie

L'oxydation du phénol est aussi réalisée par chronoampérométrie à potentiel imposé sur une électrode modifiée MnO_2/SS , avec une durée de 4 h dans une solution de phénol agitée et à température ambiante. Des prélèvements sont effectués au cours de l'oxydation puis analysés par spectroscopie UV-visible.

IV.2.3. Cinétique de dégradation électrochimique du phénol

Le taux de dégradation du phénol est calculé à partir de l'équation (IV.2) :

$$\text{Taux de dégradation}(\%) = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (\text{IV. 2})$$

Avec :

A_0 : Absorbance à $\lambda = 210$ et 270 nm à $t = 0$.

A : Absorbance à $\lambda = 210$ et 270 nm à l'instant t .

Le spectre d'absorbance et la courbe d'étalonnage du phénol sont présentés en annexe.

Dans cette partie, trois paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de dégradation : le potentiel appliqué, la concentration initiale en phénol et le pH.

IV.2.3.1. Influence du potentiel appliqué

L'influence du potentiel appliqué sur la dégradation du phénol est étudiée en maintenant la concentration et le pH constant ($[\text{Phénol}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et pH 2). La Figure IV.11 représente le taux de dégradation du phénol en fonction du temps à différents potentiels. Les résultats montrent que le potentiel appliqué a une influence sur la dégradation du phénol. En effet, on obtient les taux les plus élevés quand on applique un potentiel optimal égal à $0,8 \text{ V/ESS}$ avec un taux de dégradation de $48,41 \%$ à $\lambda = 210$ nm (Figure IV.11 (a)) et de $37,08 \%$ à $\lambda = 270$ nm (Figure IV.11 (b)). A l'issue de ces résultats, nous avons poursuivi notre étude en imposant $E = 0,8 \text{ V/ESS}$.

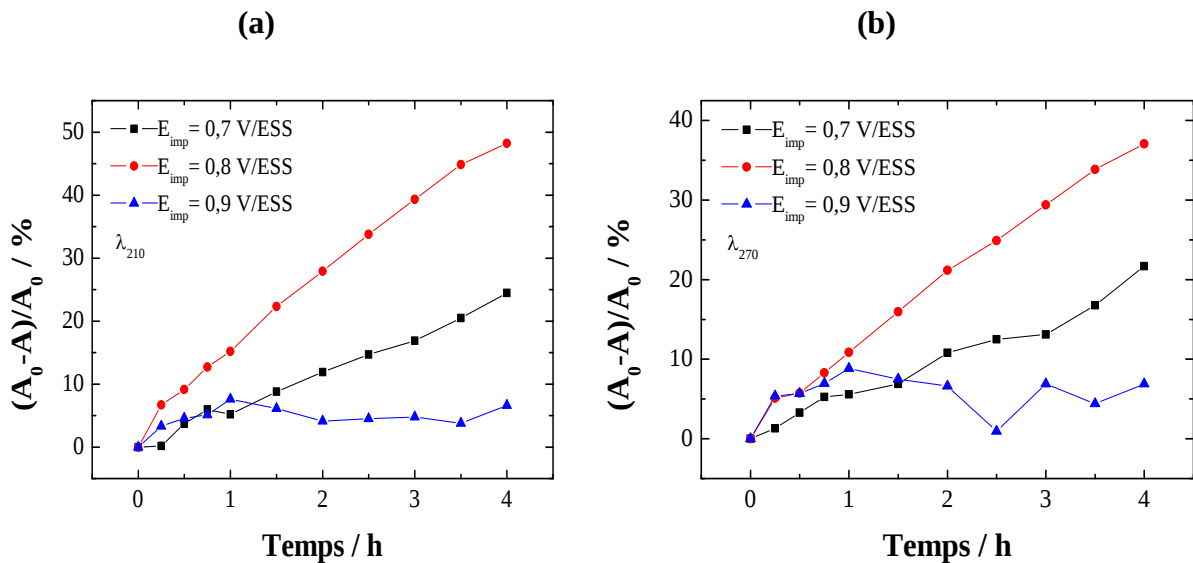


Figure IV.11 : Effet du potentiel sur la cinétique de dégradation du phénol (a) et (b) : taux de dégradation à λ_{210} et λ_{270} respectivement, $[\text{phénol}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 2 et T_{amb}

D'après la Figure IV.12 qui représente $\ln(A_0/A)$ en fonction d temps nous constatons que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 dont la valeur de la constante de vitesse K_{app} la plus élevée est de $0,166 \text{ h}^{-1}$ pour λ_{210} (Figure IV.12 (a)) et $0,116 \text{ h}^{-1}$ à λ_{270} (Figure IV.12 (b)) observée au potentiel $0,8 \text{ V/ESS}$.

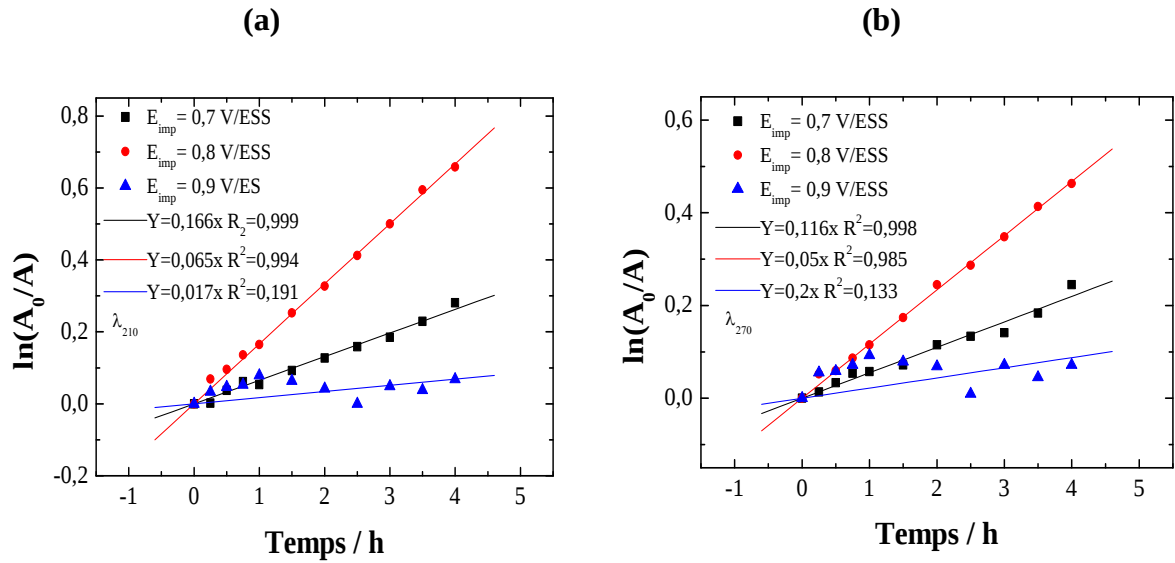


Figure IV.12 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $[\text{phénol}] = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH } 2$ et T_{amb} (courbes tirées de la Figures IV.11)

Le tableau IV.1 suivant regroupe les résultats de l'influence du potentiel appliqué sur le taux d'oxydation du phénol.

Tableau IV.1 : Valeurs du taux de dégradation du phénol et la constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents potentiels ($[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH } 2$)

Potentiel appliqué (V/ESS)	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})
0,7	24,450	0,166	21,700	0,116
0,8	48,210	0,065	37,060	0,050
0,9	6,600	0,017	6,900	0,020

IV.2.3.2. Influence de la concentration initiale en phénol

La Figure IV.13 représente l'influence de la concentration initiale du phénol sur la cinétique de dégradation de ce polluant. Les résultats montrent que le taux de dégradation du phénol diminue de 56,41 à 3,22% (à λ_{210} Figure IV.13 (a)) et de 69,8 à 0,057% (à λ_{270} Figure IV.13 (b)) lorsque la concentration initiale en phénol varie de 10 à 200 mg.L^{-1} .

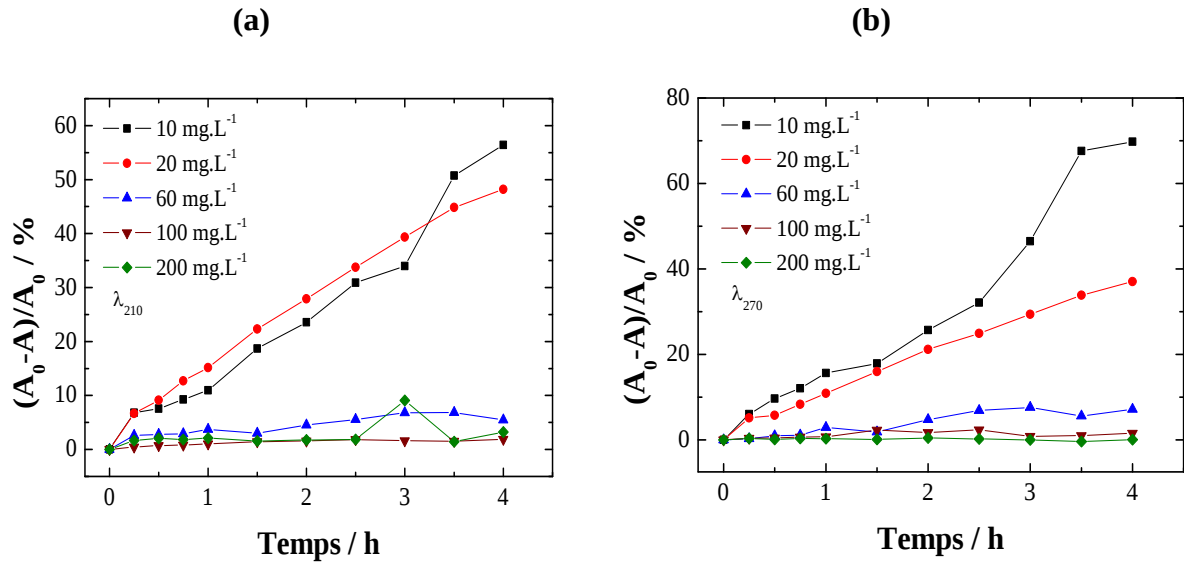


Figure IV.13 : Effet de la concentration initiale en phénol sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à λ_{210} et λ_{270} respectivement, pH 2 et $E = 0,8$ V/ESS et T_{amb} .

L'évolution de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps est représentée sur la Figure IV.14, d'après les résultats obtenus la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 avec une constante de vitesse K_{app} inversement proportionnelle à la concentration initiale du phénol. En effet, K_{app} diminue de 0,175 à 0,008 h⁻¹ à λ_{210} (Figure IV.14 (a)) et de 0,232 à 0,0028 h⁻¹ à λ_{270} (Figure IV.14 (b)) lorsque la concentration augmente de 10 à 200 mg.L⁻¹.

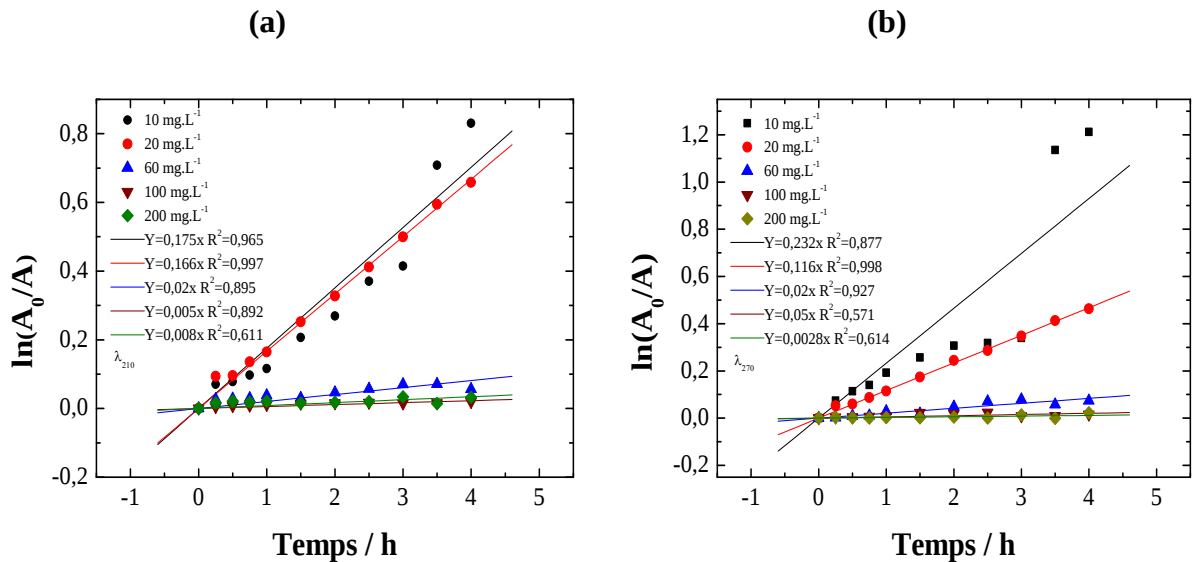


Figure IV.14 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $E = 0,8$ V/ESS, pH 2 et T_{amb} (courbes tirées de la Figure IV.13)

Tous les résultats de l'effet de la concentration sur dégradation sont regroupés dans le tableau IV.2 suivant :

Tableau IV.2 : Taux de dégradation du phénol et valeur de constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents concentrations initiales en phénol (pH 2, $E = 0,8$ V/ESS)

Concentration initiale en phénol (mg.L ⁻¹)	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h ⁻¹)	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h ⁻¹)
10	56,41	0,175	69,8	0,232
20	48,21	0,166	37,06	0,116
60	5,48	0,02	7,12	0,02
100	1,89	0,005	1,55	0,05
200	3,22	0,008	0,057	0,0028

IV.2.3.3. Influence du pH

Le pH joue un rôle important dans l'efficacité de la dégradation électrochimique des polluants à traiter. Il est donc primordial d'étudier ce paramètre sur le taux d'oxydation du phénol. Dans notre étude, l'effet du pH sur la dégradation du phénol est représenté dans la Figure IV.15. Les résultats obtenus montrent que le rendement de dégradation du phénol est plus élevé à pH 3 qui atteint une valeur de 70,56 % à λ_{210} (Figure IV.15 (a) et 69,8% à λ_{270} Figure IV.15 (b). Par conséquent, le pH optimal du procédé de traitement du phénol proposé est égal à 3.

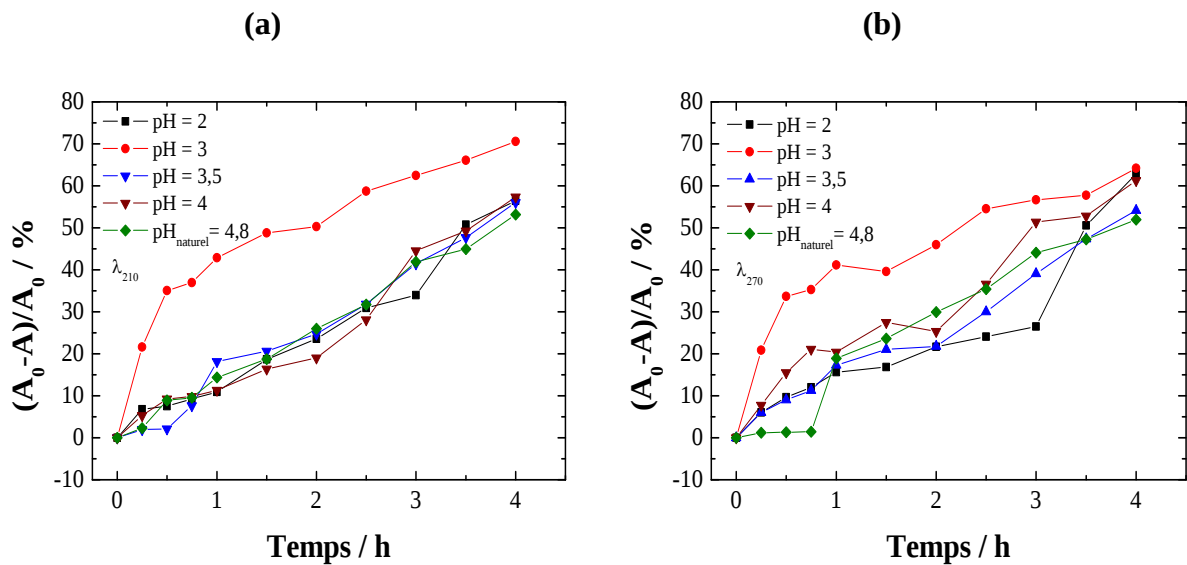


Figure IV.15 : Effet du pH sur la cinétique de dégradation du phénol : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $[\text{phénol}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8$ V/ESS, T_{amb} .

La Figure IV.16 représentant les courbes de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps montre une dépendance linéaire entre $\ln(A_0/A)$ et le temps de traitement pour les deux longueurs d'ondes d'absorbance λ_{210} (Figure IV.16 (a)) et λ_{270} (Figure IV.16 (b)). Cela signifie que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 et la constante de vitesse apparente (K_{app})

correspondant de la pente de la droite est plus élevée pour le pH 3 qui correspond au taux de dégradation le plus élevé ($K_{app}=0,337$ pour λ_{210} et $K_{app}= 0,284$ pour λ_{270}).

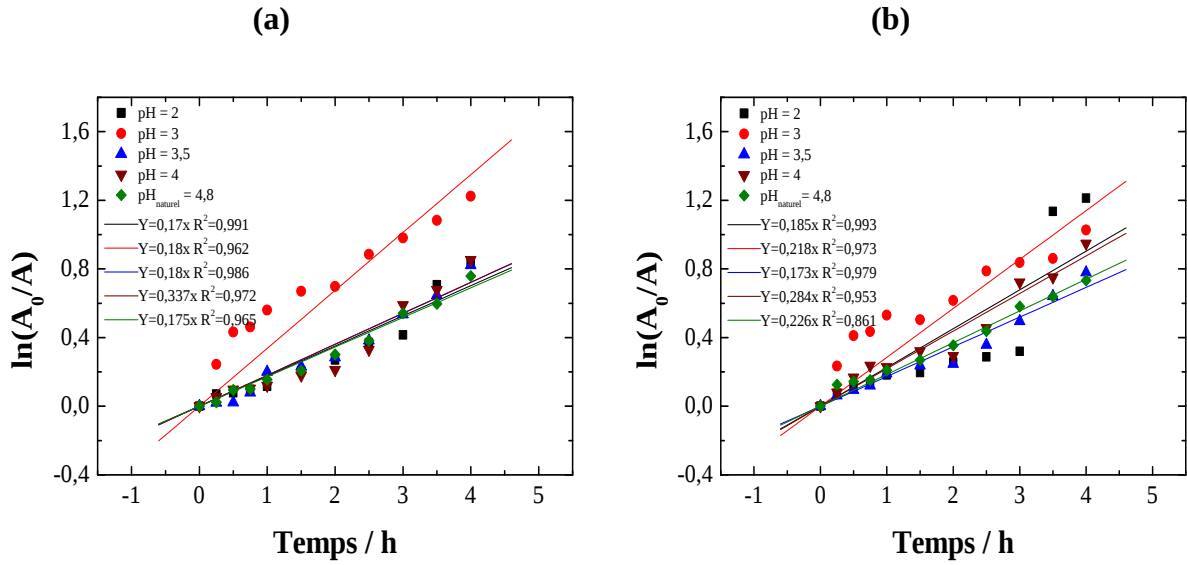


Figure IV.16 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} , $[phénol] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$ et T_{amb} (courbes tirées de la Figure IV.15)

Le tableau IV.3 ci-dessous englobe les résultats de l'effet de pH sur le procédé de dégradation du phénol.

Tableau IV.3 : Taux de dégradation du phénol et valeur de la constante de vitesse apparente (K_{app}) à différents pH ($[phénol]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, T_{amb})

pH	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})
pH _{naturel} = 4,8	53,15	0,17	51,96	0,185
pH = 4	57,35	0,18	61,26	0,218
pH = 3,5	56,04	0,18	54,13	0,173
pH = 3	70,56	0,337	69,8	0,284
pH = 2	56,41	0,175	64,17	0,226

IV.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique du film MnO_2/SS , des mesures de SIE au potentiel d'abandon (potentiel en circuit ouvert) ont été réalisées sur l'électrode MnO_2/SS dans une solution acide de phénol, et avant et après dégradation. Les spectres tracés sur le plan de Nyquist sont représentés sur la Figure IV.17. Avant traitement du phénol, le diagramme SIE présente une boucle haute fréquence (HF) et une droite basse fréquence (BF) reflétant le processus de diffusion de Warburg. La boucle HF est liée au phénomène de

transfert de charges en parallèle avec la capacité de double couche. Par ailleurs, Le diagramme SIE tracé après traitement du phénol montre une augmentation de la boucle capacitive (légèrement plus aplatie) correspondant à une augmentation de la résistance de transfert de charges qui peut être expliquée par la diminution de la réactivité des sites actifs de MnO_2 .

Le circuit équivalent correspondant à ce comportement électrochimique est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge avec diffusion (modèle de Randles) illustré sur la Figure IV.18. Dans ce cas, la fréquence critique (f_{max}) et la résistance de transfert (R_{tc}), permet de calculer la capacité de double couche ($C_{\text{dc}} = 1/(2\pi f_{\text{max}} R_{\text{tc}})$).

Après traitement des données des spectres d'impédance de l'électrode MnO_2/SS , la valeur de la capacité de double couche est d'environ $61 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ avant traitement et passe à $60 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ après traitement. Ce résultat confirme que la surface du film mince MnO_2/SS est toujours active et permet un échange d'ions important à l'interface électrode/électrolyte.

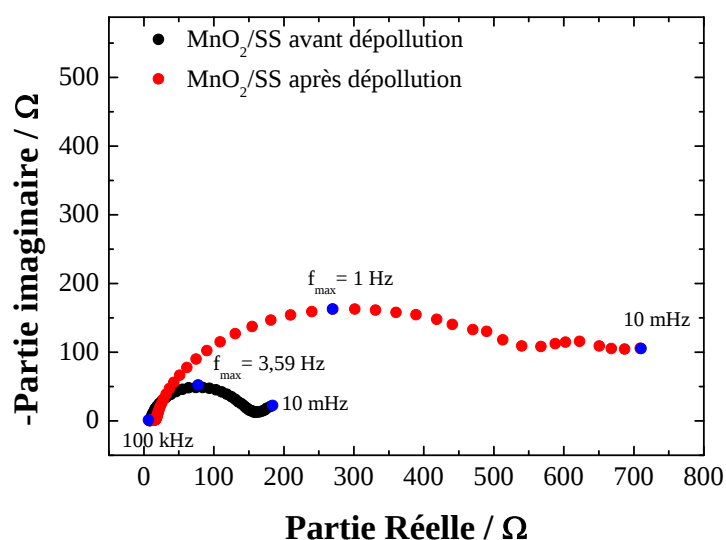


Figure IV.17 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu sur l'électrode MnO_2/SS avant et après dégradation. $[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ à, $\text{pH} = 2$, T_{amb} .

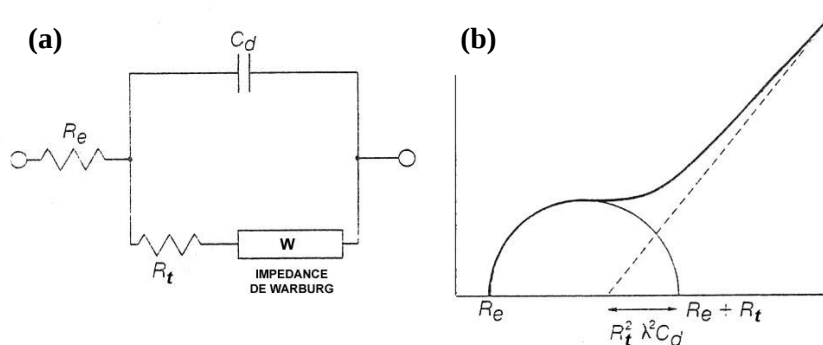


Figure IV.18 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie :
 (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance [29].

IV.2.5. Efficacité de l'électrode MnO_2/SS

Afin d'expérimenter l'efficacité de l'électrode modifiée à base de film MnO_2/SS , une série de quatre tests consécutifs ont été réalisés en utilisant pour chaque test le même film MnO_2/SS une nouvelle solution de phénol préparée dans les mêmes conditions de concentration et de pH. Les résultats sont illustrés sur la Figure IV.19. Les résultats montrent que le taux de dégradation du phénol passe de 80,31 % (pour le 1^{er} test) à 58 % (pour le 2^{ème} test) correspondant à λ_{210} (Figure IV.19 (a)) et de 73,71 % (pour le 1^{er} test) à 56 % (pour le 2^{ème} test) correspondant à λ_{270} (Figure IV.19 (b)). L'électrode MnO_2/SS synthétisé par notre procédé semble efficace puisque le taux de dégradation baisse légèrement pour la 3^{ème} et le 4^{ème} par conséquent, l'électrode peut être utilisée plusieurs fois.

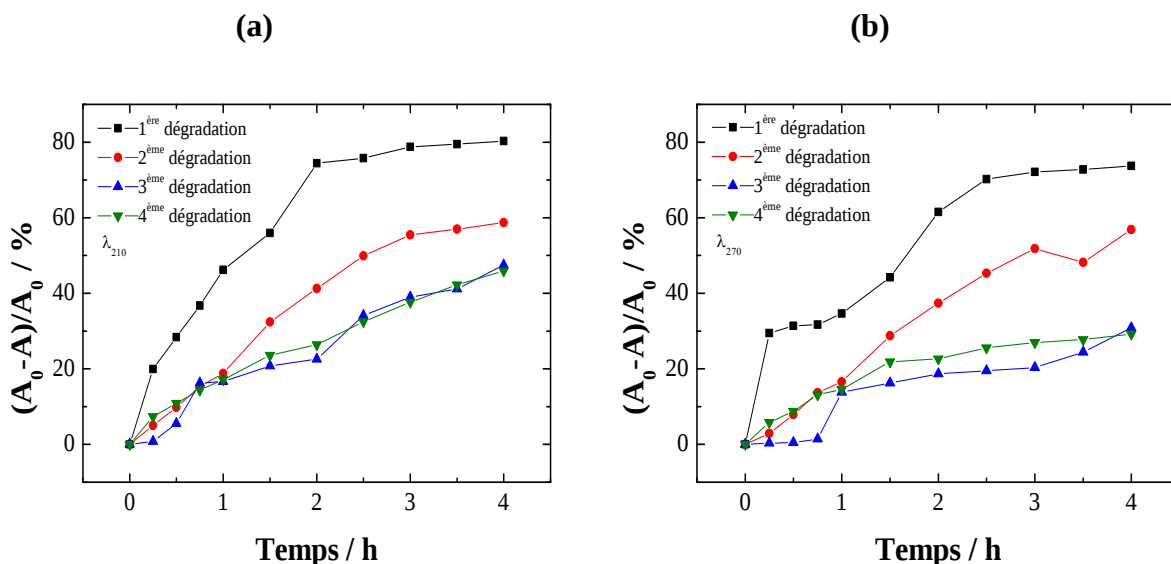


Figure IV.19 : Cinétique de dégradation du phénol en fonction du nombre de solutions traitées (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} . $[\text{PhOH}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$ et $E = 0,8 \text{ V/ESS}$, T_{amb}

La cinétique de dégradation électrochimique du phénol illustrée sur la Figure IV.20 montrent que la cinétique est d'ordre 1 et que K_{app} obtenue diminue de $0,491 \text{ h}^{-1}$ à $0,104 \text{ h}^{-1}$ (à λ_{210}) (Figure IV.20 (a)) et de $0,397 \text{ h}^{-1}$ à $0,158 \text{ h}^{-1}$ (à λ_{270}) (Figure IV.20 (b)) lorsque le nombre de tests augmente de 1 à 4.

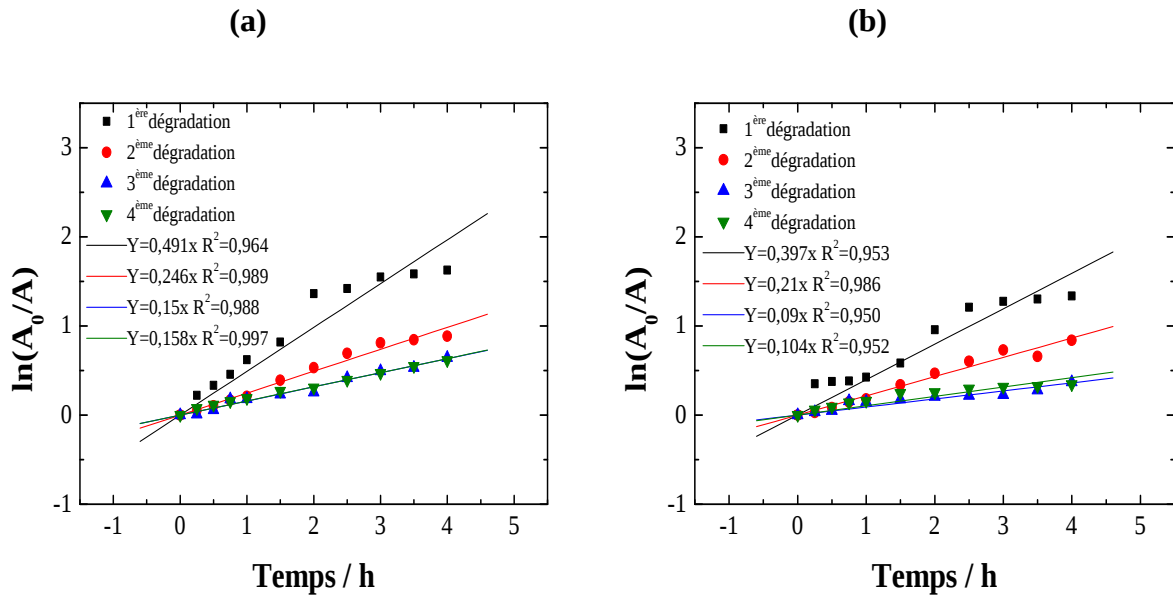
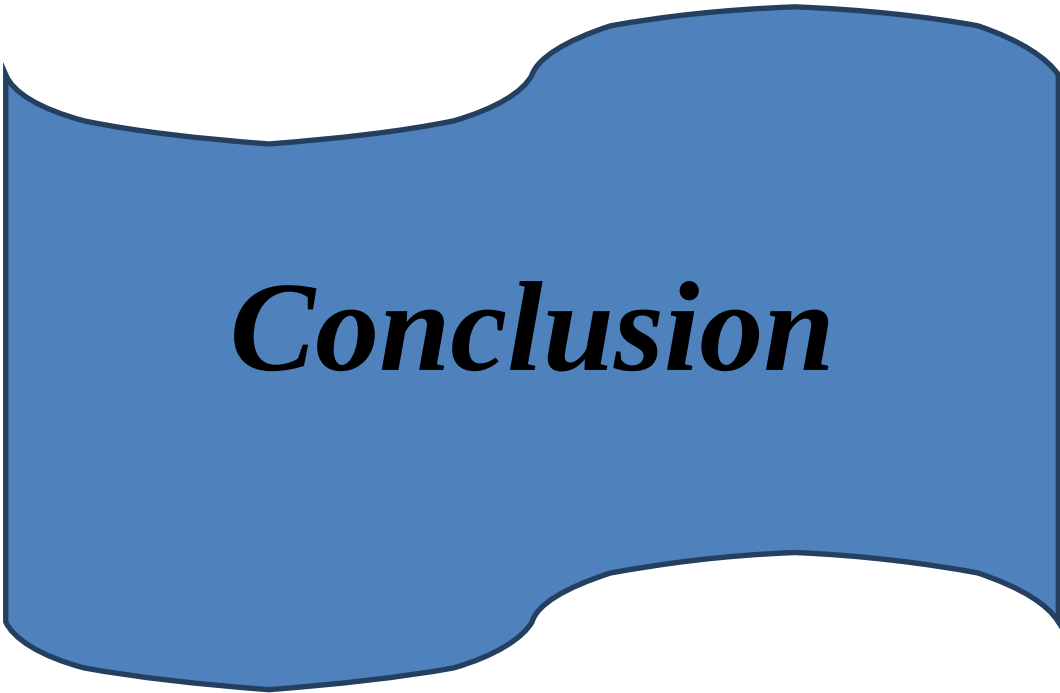


Figure IV.20 : Effet du nombre des solutions à traitées sur la cinétique $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} . (courbes tirées de la Figure IV.19)

Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4 : Taux de dégradation du phénol et valeur de K_{app} pour les quatre tests de dégradation ($[PhOH]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 3$, $E = 0,8 \text{ V/ESS}$).

Nombre de test	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	$K_{app} (\text{h}^{-1})$	Taux de dégradation (%)	$K_{app} (\text{h}^{-1})$
1	80,31%	0,491	73,71%	0,397
2	58,73%	0,246	56,83%	0,21
3	47,45%	0,15	30,89%	0,09
4	45,94%	0,158	29,19%	0,104



Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce travail auquel est consacré ce mémoire est d'une part, de synthétiser des films de dioxyde de manganèse par voie électrochimique et d'autre part, de l'appliquer comme électrode de travail dans un procédé d'oxydation électrochimique du phénol.

La caractérisation structurale de ces films à base de dioxyde de manganèse a révélé la présence de la variété γ - MnO_2 .

Le procédé électrochimique proposé pour l'oxydation du phénol est basé sur la technique chronoampérométrie en utilisant l'électrode modifiée MnO_2/SS comme électrode de travail. Trois paramètres opératoires ont été étudiés afin d'optimiser ce procédé : la concentration initiale en phénol, le potentiel appliqué et le pH.

Les résultats obtenus ont démontré que :

- Ces paramètres ont une grande influence sur le taux de dégradation du phénol celui-ci atteint 80,31 %, pour une concentration initiale en phénol de 10 mg.L^{-1} , un potentiel imposé optimal de 0,8 V/ESS et un pH optimal de 3 ;
- La dégradation du phénol est d'ordre 1 avec des constantes vitesses apparentes qui sont inversement proportionnelle à la concentration initiale en phénol. Par ailleurs, l'étude de l'influence des autres paramètres a permis d'obtenir des valeurs élevées de K_{app} pour le pH = 3 et le E = 0,8V/ESS.

La caractérisation électrochimique par SIE de l'électrode MnO_2/SS réalisée en circuit ouvert et en milieu acide pH 2 a révélé que la surface du matériau MnO_2 est toujours active et permet un échange d'ions important à l'interface électrode/électrolyte.

Les tests de répétabilité effectués dans les conditions optimales ont prouvé que l'électrode MnO_2/SS est très performante et qu'elle peut être utilisée plusieurs fois.

En perspectives. Il serait donc intéressant de compléter cette étude en développant les points suivants :

- Une caractérisation plus approfondie des films MnO_2/SS par une microscopie électronique à balayage (MEB) ;

- Faire plus de tests de répétitivité afin de mieux estimer l'efficacité du film MnO_2/SS ;
- Tester d'autres polluants (colorants, pesticides, antibiotique, ...etc).

***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] **M.S.O. BELAHMADI**, « Etude de biodégradation de 2,4-dichlorophénol par la microbiote des effluents d'entrée et de sortie de la station d'épuration des eaux usées d'Ibn Ziad », mémoire de magistère, université Mentouri-Constantine (2011).
- [2] **M. ABBAS, S. BEN BOUABDELLAH**, « Oxydation d'hydrogène sur les polyoxométalles », mémoire de master, université Akli Mohand Oulhadj Bouira (2015).
- [3] : **S. EL MOUKHTAFI**, « purification des eaux résiduaire polluées par le phénol dans la station d'épuration de la station SAMIRA MOHAMMEDIA », mémoire de master, université CAD Ayyad (Maroc) (2015).
- [4] **T.J. KOYAOUILI**, « Etude des procédés plasmas dans l'élimination persistante dans les effluents aqueux », thèse de doctorat, en cotutelle entre l'école doctorale sciences mécanique acoustique électrochimique et robotique de Paris (ED391) de l'université Pierre et Marine Curie (France) et l'université Yaoundé1 (Cameroun) (2016).
- [5] **F. ZAVISKA, P. DROGUI, G. MERCIER, F. BLAIS**, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », Revue des sciences de l'eau 22(4) (2009) 461-573.
- [6] **Z. BENBOUDJEMAA, K. NEDJMA**, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique », Mémoire de master, université de Bejaia (2016).
- [7] **E. MOAMER**, « Purification des eaux polluées par de phénol dans un pertracteur à disque tournant », Institut National Des Sciences Appliquées De Rouen (France) (2011).
- [8] **Z. HADDOUM, O. MAOUCHE**, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux $\text{LaNO}_3/\text{SBA-15}$ », mémoire de master, université de Bejaia (2015).
- [9] **A. BALASKA**, « Etude de la dégradation de phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON », thèse de doctorat, université de Annaba (2015).
- [10] **R. CHAGHI**, « Etude de la solubilisation des produits organiques a faible masse moléculaire dans un système micellaire », thèse de doctorat, université Montpellier II (2007).
- [11] **INERIS** – fiche des données toxicologiques et environnementales de substances chimiques (Phénol) (2005).
- [12] **INERIS** – fiche des données toxicologiques et environnementales de substances chimiques (Phénol) (2008).
- [13] Handbook of chemistry & physics (2003-2004).

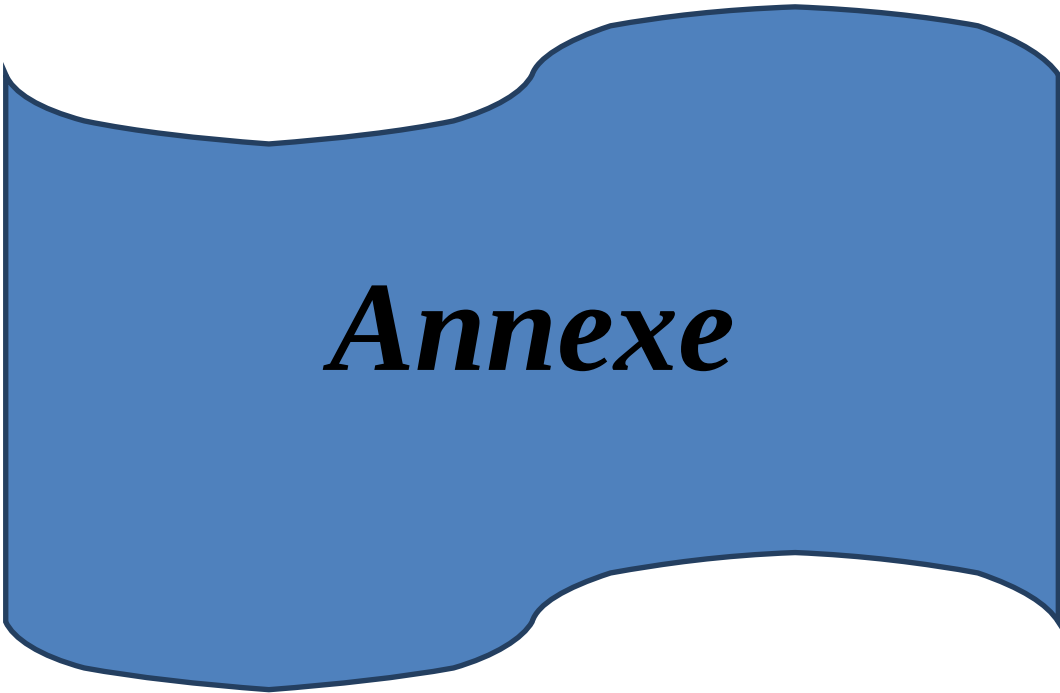
- [14] **S. ARRIS**, «Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganique par absorption sur sous-produit de céréales», thèse de doctorat, université de Constantine (2008).
- [15] **A. MEDAKANE, M. DOUADI**, « Etude d'adsorption d'une eau polluée par hydrocarbures sur charbon actif», mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla (2017).
- [16] **T. AISSANI, S. CHIKH**, « Etude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO₂ UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique », mémoire de master, université de Bejaia (2015).
- [17] **F. ADDOUN, M. BELHACHMI**, «Adsorption du phénol sur du charbon actif à base de noyaux de datte préparés par activation physique au dioxyde de carbone», université BP417-Béchar (2015).
- [18] **F. AIT AHSENE**, « Adsorption du phénol par un mélange d'adsorbant (bentonite-charbon actif) », thèse de doctorat, université de Boumerdes (2011).
- [19] **A. Elvira Espinosa**, « Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseur métallique (Ru, Pt) supportes sur oxydes TiO₂-CeO₂ », thèse de doctorat, université de Poitiers (France) (2013).
- [20] **F. ZAVISKA**, « Modélisation du traitement de micro polluant organiques par oxydation électrochimique», thèse de doctorat, université du Québec (2011).
- [21] **F. ANNOUN, K. KATIA**, « Modélisation par plan d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », Mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [22] **I. YAHIAOUI**, « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique », thèse de doctorat en science, université de Bejaia (2013).
- [23] **S. HAMMAMI**, « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [24] **I. BOUAZIZ KARIME**, « Traitement de solution organique diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimie », thèse de doctorat, université Toulouse 3 Paul Sabatier (France) (2014).
- [25] **F. MOULAI**, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructure, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).

- [26] **A. ADRAR, M. DRIS**, « Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde de manganèse nanostructuré électrodéposé sur une électrode de platine », mémoire de master, université de Bejaia (2014).
- [27] **L.REMDANI, H.BOUCHENE**, « Contribution à l'électrosynthèse, à la recherche nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de pile Zn/MnO₂ », Faculté technologie, (2013).
- [28] **S. BELABBANI, T.MADI**, « Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », université de Bejaia (2018).
- [29] **N. CHERCHOUR**, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », thèse de doctorat université Pierre et Marie Curie-Paris VI (France) (2012).
- [30] **N. CHERCHOUR, C. DELOUIS, B. MESSOUDI, A. PAILERET** « pH sensing in aqueous solutions using a MnO₂ thin film electrode deposited on glassy carbon electrode », *Electrochimica. Acta* 56 (2011) 9746-9755.
- [31] **F. MOLAI, N. CHERCHOUR, B. MESSOUDI, L. ZERROUAL**, « Electrosynthesis and characterization of nanostructured MnO₂ deposited on stainless steel electrode a comparative study With. Commercial EMD », *Ionics* 23(2) (2017) 453-460.
- [32] **A. MERY**, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs », thèse doctorat Université François-Rebelais de tours (France) (2016).
- [33] **E. CHALMIN**, « caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs paléolithique supérieur », thèse de doctorat, université de Marine-la-vallée (France) (2002).
- [34] **A.C. GAILLOT**, « Caractérisation structurale de la birnessite : influence du protocole de synthèse », thèse de doctorat université de Joseph Fourier-Grenoble I (France) (2002).
- [35] **N. NDJOUHOU**, « Synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée : application à la dégradation du glyphosate », thèse de doctorat, université d'Evry val d'Essonne (France) (2012).
- [36] **C.M. JULIEN, M. MASSOT, C. Poinsignon**, « Lattice vibrations of manganese oxides part I. Periodic Structures », *Spectrochimica Acta* part A60 (2004) 689-700.
- [37] **M. NAKAYAMA, S. KONISHI, A. TANAKA, K. OGURA**, « A Novel Electrochemical Method for Preparation of Thin Films of Layered Manganese Oxides », *Chemistry Letters* 33 (2004) 670-671.
- [38] **A. BAHLOUL**, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrode dans les piles Zn-MnO₂ », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Setif (2012).

- [39] **Y. CHATILLON**, « Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement », thèse de doctorat, université de Lorraine (France) (2013).
- [40] **M.H. LECHASSEUR**, « Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique », mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, université du Québec Montréal (2010).
- [41] **L. LAMIRI**, « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électro copolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [42] **R. MAIZA, S. MANA**, « Vérification des modèles théorique de transfert de matière par la méthode électrochimique. Application au couple Ferri/Ferro sur électrode à disque tournant en milieu sulfate », mémoire de master, université de Bejaia (2013).
- [43] **M. KERGOAT**, « Evaluation de la fluoroacidité en milieux de sels fondus », thèse de doctorat, université de Toulouse (France) (2014).
- [44] **K. BOUFASSA, W. DGOUDER**, « Electrodéposition de l'alliage Zn-Mn en milieu citrate application dans le béton arme », mémoire master, université Abderrahmane mira Bejaia (2015).
- [45] **K. AOUDIA**, « Comportement électrochimique du cuivre nu recouvert d'un film d'oxyde influence d'un composé réducteur de frottement hydrodynamique », mémoire de magister, université de Bejaia (2009).
- [46] **M. FAUSTIN**, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma abum* et *Geissospermum laeve* (apocynacées) », thèse doctorat, université des Antilles et de la Guyane (2013).
- [47] **O. BENHANOUCHE, T. DJERMOUN**, « électrochimie du glucose et de l'acide ascorbique sur des couches minces d'oxyde cuivre Cu_2O », mémoire de master, université de Bejaia (2015).
- [48] **I. MAZERIE**, « Développement de capteur électrochimique basé sur la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes », thèse de doctorat, université de Rennes 1 sous le sceau de l'université Bretagne Loire (France) (2016).
- [49] **F. RAJOUH, D. TENSAOUT**, « Contribution à la recherche de la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse nanostructuré, identification et caractérisation du produit obtenu sur l'électrode de platine », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, université de Bejaia (2008).
- [50] **S. GOUGAM, S. SEHAKI** « Elaboration de nanomatériaux : cas du MnO_2 nanostructuré, contribution à l'optimisation de sa synthèse, caractérisation structurale et

cinétique », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, université de Bejaia (2009).

[51] **T. MAGROUD, A. SADI**, « Electrosynthèse du dioxyde manganèse nanostructuré et sa Caractérisation », mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, université de Bejaia (2007).

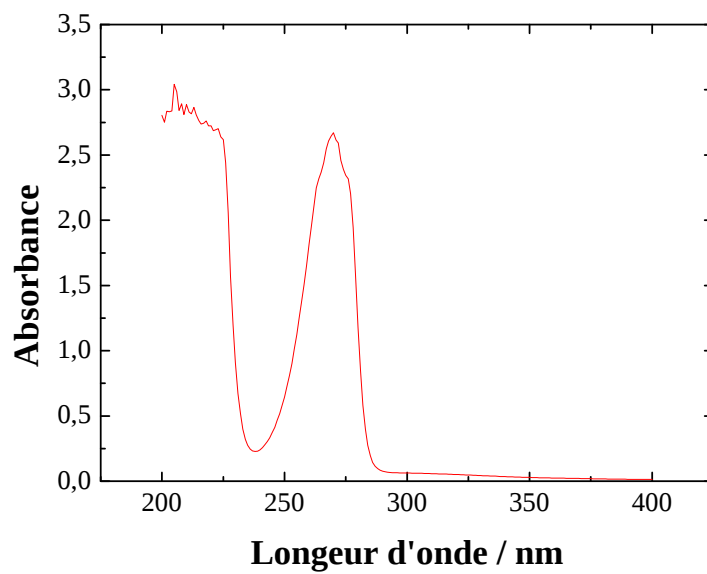


Annexe

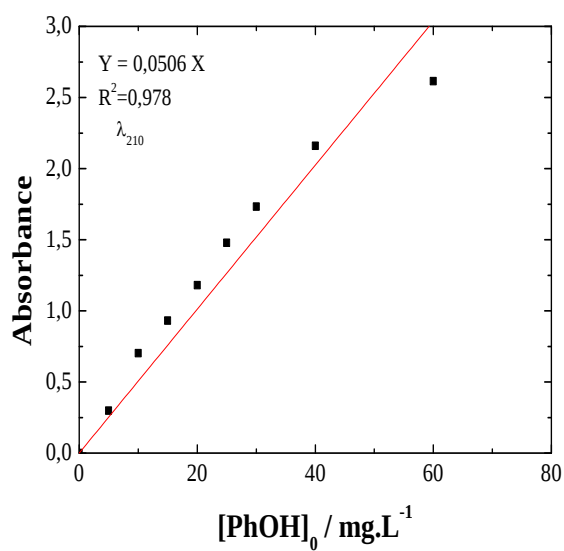
Annexe

(a) Spectre UV-visible du phénol, (b) et (c) courbes d'étalonnage à 210 nm et 270 nm respectivement

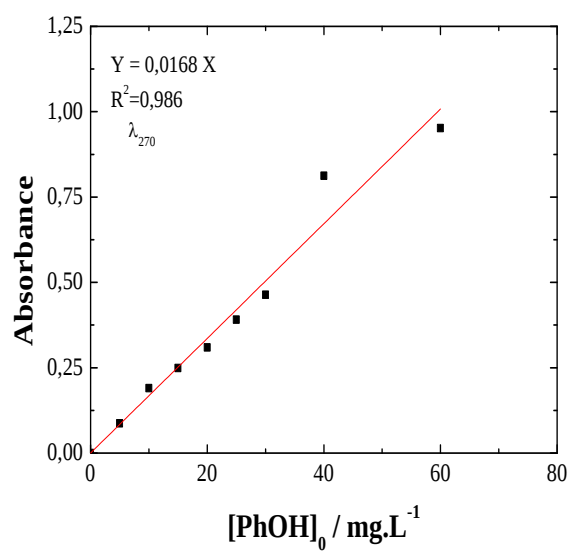
(a)



(b)



(c)



Résumé

Cette étude a pour but d'apporter une contribution dans le domaine de traitement des eaux chargées en polluants organiques. La première partie est consacrée à l'électrodépôt et caractérisation des films MnO_2/SS . Dans la seconde partie, l'étude de l'optimisation du procédé de traitement électrochimique proposé a démontré l'efficacité de MnO_2 comme électrode de travail. En effet, les paramètres opératoires ont un effet significatif sur ce procédé avec un taux de dégradation du phénol élevé obtenu à des valeurs optimales suivantes : concentration initiale en phénol égale à 10 mg.L^{-1} , $E_{\text{imp}} = 0,8 \text{ V/ESS}$ et $\text{pH} = 3$.

Mots clés : Film MnO_2 , acier inoxydable, phénol, traitement électrochimique

Abstract

This study aims to make a contribution in the field of treatment of water loaded with organic pollutants. The first part is devoted to electrodeposition and characterization of MnO_2/SS films. In the second part, the study of the optimization of the proposed electrochemical treatment process demonstrated the effectiveness of MnO_2 as a working electrode. Indeed, the operating parameters have a significant effect on this process with a high phenol degradation rate obtained at the following optimal values : initial concentration of phenol equal to 10 mg.L^{-1} , $E_{\text{imp}} = 0.8 \text{ V / ESS}$ and $\text{pH} = 3$.

Key words: MnO_2 film, stainless steel, phenol, electrochemical treatment.