



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

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



Mémoire de Fin de Cycle

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

Option : Génie Chimique

Présenté par

M^{elle} ALOUACHE LYDIA

M^{elle} AMZIANE OUARDA

Thème

*Etude comparative de deux procédés
de dégradation du phénol*

Soutenu le 30/09/2020

Devant le jury composé de

M ^r H. TIGHZERT	Maître de Conférences classe B à l'Université de Bejaia	Président
M ^r T. HAMMOU	Maître Assistant classe A à l'Université de Bejaia	Examineur
M ^{me} N. CHERCHOUR	Maître de Conférences classe A à l'Université de Bejaia	Encadreur

Année Universitaire 2019 / 2020

Remerciements

Avant tous, nous remercions DIEU qui nous a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail. Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie et de Valorisation Energétique (LECVE) du Département de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur, Madame N. CHERCHOUR, Maitre de Conférences à l'Université de Bejaia pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, ses encouragements et son œil critique qui nous a été précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire.

Nous remercions vivement tous les membres du jury qui ont accepté de juger notre travail.

Nous tenons aussi à remercier tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect à :

Mes très chers parents qui m'ont toujours encouragée et soutenue durant toute ma carrière d'étude, aucun mot ne saurait exprimer mon amour envers eux et leurs sacrifices pour m'offrir un climat de travail agréable.

A mon unique frère : Hocine

A ma nièce : Ania Maylis

A mon petit prince : Mirouche

A mes sœurs Menana, Vanessa, Massilia, Nassia et son mari pour leur soutien et leur amour.

A ma promotrice madame Chercheur.

A ma binôme Ouarda et toute sa famille.

A mes chères amies : Wafa, Katia, Kouka.

Enfin

A toute personne qui m'aime et que j'aime.

A. Lydia

Dédicaces

A ma Maman et mon Papa,

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A mes chères frères Zouhír, Mustapha et Amazighe.

A mon binôme Lydia et à toute sa famille.

A mes amis : Ouarda, Nasira, Siham.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible.

Je vous dis merci.

A. Ouarda.

Liste des figures

Figure I.1 : Dioxyde de Manganèse	3
Figure I.2 : Structure cristallographique de (a) la bixbyite de système cristallin orthorhombique ou cubique et (b) hausmannite système cristallin quadratique	4
Figure I.3 : Structure de la pyrolusite	5
Figure I.4 : Structure cristallographique de la ramsdellite R-MnO ₂	5
Figure I.5 : Structure cristallographique de γ -MnO ₂	6
Figure I.6 : Structure cristallographique de α -MnO ₂ : (a) hollandite (2x2), (b) romanéchite (2x3) et (c) todorokite (3x3)	6
Figure I.7 : Structure de la birnessite en couches	7
Figure I.8 : (a) Schéma d'une autoclave et (b) Autoclave de 23 mL	12
Figure I.9 : Conditions de température et de pression hydrothermale	13
Figure II.1 : Structure moléculaire du phénol	20
Figure II.2 : Stabilité de résonance de l'ion phénolate	23
Figure II.3 : Chemin réactionnel lors de la dégradation électrochimique de phénol	32
Figure III.1 : Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201)	36
Figure III.2 : Diffractomètre Rigaku	37
Figure III.3 : Dispositif expérimental utilisé	37
Figure III.4 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO ₂ /SS	39
Figure III.5 : Comparaison des <i>spectres</i> DRX des poudres de MnO ₂ produite par voies hydrothermale et électrochimique	40
Figure III.6 : (a) Spectre UV-visible du phénol, (b) et (c) courbes d'étalonnage à 210 nm et 270 nm respectivement	41
Figure III.7 : Cinétique de dégradation du phénol en fonction du nombre de solutions traitées (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270}	42
Figure III.8 : 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 III.7).	43
Figure III.9 : Effet de la masse de MnO ₂ sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à λ_{210} et λ_{270} respectivement	44
Figure III.10 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} (courbes tirées de la Figure III.9).	45
Figure III.11 : Effet de la nature de la poudre MnO ₂ sur le taux de dégradation du phénol: (a) à λ_{210} et (b) et λ_{270}	46

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différents oxydes de manganèse et leurs structures.....	3
Tableau I.2 : Paramètres intervenant lors de la synthèse hydrothermale	13
Tableau I.3 : Structure cristallines des dioxydes de manganèse.....	15
Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques du phénol.....	22
Tableau II.2 : Valeurs limites de phénol des rejets industriels.....	25
Tableau II.3 : Différents procédés d'oxydation avancée.	30
Tableau III.1 : Taux de dégradation du phénol et valeur de K_{app} pour les quatre tests de dégradation.....	43
Tableau III.2 : Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différentes masses de MnO_2	45

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I	
Généralités sur le dioxyde de manganèse	
I.1. Manganèse et oxydes de manganèse	3
I.2. Structure des oxydes de manganèse.....	4
I.2.1. Structures compactes	4
I.2.2. Structures de type "tunnel" ou tectomanganates	4
I.2.2.1. Pyrolusite	4
I.2.2.2. Ramsdellite	5
I.2.2.3. Nsutite.....	5
I.2.3. Les phyllomanganates.....	7
I.3. Sources du dioxyde de manganèse	8
I.3.1. Dioxyde de manganèse naturel (NMD)	8
I.3.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD).....	8
I.3.2.1. Concentration d'électrolyte.....	8
I.3.2.2. Température de l'électrolyte.....	9
I.3.2.3. pH de l'électrolyte	9
I.3.2.4. Nature de l'électrode	9
I.3.2.5. Densité de courant anodique.....	10
I.3.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD).....	11
I.3.3.1. Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4	11
I.3.3.2. Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$	11
I.3.3.3. Oxydation des sels manganeux	11
I.3.3.4. Réduction des permanganates.....	11
I.3.3.5. Synthèse hydrothermale de MnO_2	12
I.3.4. Dioxyde de manganèse activé (AMD).....	14
I.4. Propriétés du dioxyde de manganèse	15
I.4.1. Propriétés chimiques	15
I.4.2. Propriétés physiques	16
I.4.2.1. Conductivité électrique.....	16
I.4.2.2. Propriétés magnétiques.....	16
I.4.3. Propriétés électrochimiques	16

I.4.4.	Propriétés d'échange d'ions	17
I.4.5.	Propriétés d'adsorption	17
I.4.6.	Propriétés catalytique	18
I.5.	Domaine d'application du dioxyde de manganèse	18
I.5.1.	Systèmes de stockages d'énergie	18
I.5.2.	Capteurs pH	19
I.5.3.	Dépollution	19

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les phénols et les procédés de dégradation

II.1.	Définition	20
II.2.	Classification des phénols	20
II.2.1.	Les phénols simples	21
II.2.2.	Les polyphénols	21
II.3.	Propriétés du phénol	21
II.3.1.	Propriétés physico-chimiques	21
II.3.2.	Propriétés oxydantes	22
II.3.3.	Propriétés acido-basiques	22
II.4.	Domaine d'application du phénol	23
II.5.	Principales sources d'exposition	23
II.5.1.	Sources naturelles	23
II.5.2.	Sources anthropiques	23
II.6.	Effets des phénols et leur toxicité	24
II.6.1.	Effets sur l'environnement	24
II.6.1.1.	Milieu aquatique	24
II.6.1.2.	Atmosphère	24
II.6.1.3.	Sol	24
II.6.2.	Effet sur l'Homme	24
II.6.3.	Normes de rejets	25
II.7.	Hygiène et sécurité du travail	26
II.7.1.	Stockage	26
II.7.2.	Manipulation	26
II.8.	Procédés de dégradation des phénols	26
II.8.1.	Les techniques non destructives	26
II.8.1.1.	L'adsorption	26

II.8.1.2.	L'extraction liquide-liquide.....	27
II.8.1.3.	Evaporation	28
II.8.1.4.	Procédés membranaires.....	28
II.8.2.	Les techniques destructives	29
II.8.2.1.	Traitement biologique	29
II.8.2.2.	Procédés d'oxydation avancée (POA)	29
II.8.2.3.	Techniques électrochimiques	31
Chapitre III		
Comparaison de deux procédés de dégradation du phénol		
III.1.	Cas pratiques étudiés.....	34
III.2.	Méthodes et conditions expérimentales	34
III.2.1.	Chronoampérométrie	34
III.2.2.	Méthodes d'analyse	35
III.2.2.1.	Spectroscopie UV-visible.....	35
III.2.2.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	36
III.2.3.	Dispositif expérimental	37
III.2.4.	Modes opératoires.....	38
III.2.5.1.	Synthèse du dioxyde de manganèse	38
III.2.5.2.	Dégradation du phénol.....	38
III.3.	Résultats et discussion	39
III.3.1.	Synthèse et caractérisation du dioxyde de manganèse	39
III.3.1.1.	Synthèse de MnO ₂ par voie électrochimique	39
III.3.1.2.	Synthèse de MnO ₂ par voie hydrothermale	40
III.3.1.3.	Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	40
III.3.2.	Procédés de dégradation du phénol	41
III.3.2.1.	Dégradation électrochimique du phénol	42
III.3.2.2.	Dégradation spontanée du phénol.....	43
III.3.3.	Comparaison des procédés de dégradation du phénol	46
III.3.3.1.	Influence de la méthode de synthèse de MnO ₂ sur le procédé de dépollution	46
III.3.3.2.	Choix du procédé de dépollution du phénol.....	47
Conclusion		48
Références bibliographiques		

Introduction

Introduction

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement. C'est un phénomène qui n'épargne ni les eaux marines ni les eaux terrestres et porte atteinte à la faune et à la flore en générale et à la santé humaine en particulier.

Les déchets industriels, suivant le type d'activité qui les produit, contiennent une très grande variété de polluants en concentrations suffisamment élevées pour constituer une source importante de pollution. Parmi les polluants les plus importants, on trouve les composés phénoliques, substances très toxiques qui se retrouvent fréquemment dans les eaux usées dû à leur grande variété. Ces composés sont difficilement biodégradables, ce qui empêche dans de nombreuses occasions, l'utilisation des méthodes conventionnelles de traitement d'eaux usées. Cet état de fait entraîne l'utilisation d'autres traitements qui garantissent l'élimination effective du polluant sans influence appréciable sur le coût du processus. Ce processus se doit par ailleurs de garantir la réutilisation de l'eau traitée ou sa décharge dans la nature sans que cette dernière n'en soit affectée. Plusieurs technologies sont utilisées pour l'élimination des polluants organiques industriels basés sur des traitements biologiques, physiques et chimiques. Les procédés biologiques sont longs et très coûteux. Les procédés physiques basés sur les phénomènes de transfert de matière comme la filtration, la décantation et les techniques membranaires sont très peu utilisés vu le coût du matériel demandé pour ces techniques et les faibles rendements obtenus [1].

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (POA) ou les AOPs (Advanced Oxidation Processes) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées. Ils sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés récalcitrants, toxiques ou non-biodégradables. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces radicaux étant des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques (photocatalyse homogène ou hétérogène) ou électrochimiques [2].

Cependant, ces procédés demandent souvent un investissement, des coûts opérationnels plus élevés que pour un traitement classique et peuvent dans certains cas générer des produits nocifs pour l'homme. Les procédés électrochimiques d'oxydation sont des procédés modernes de dépollution et qui font partie des « technologies propres », ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants [3]. Par ailleurs, de nouvelles techniques peu onéreuses et respectueuses de l'environnement, sont intéressantes et des travaux de recherche dans ce domaine sont en développement croissant [4].

Ce mémoire s'inscrit comme une contribution à l'étude du traitement des eaux chargées en phénol et a pour objectif de faire une étude comparative de deux procédés de traitement du phénol [3,4] réalisés au Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE) : un procédé de dégradation électrochimique du phénol par chronoampérométrie en utilisant une électrode à base de film MnO_2 électrodéposé sur une électrode d'acier inoxydable (MnO_2/SS) [3] et un procédé de dégradation spontanée du phénol basé sur l'interaction du phénol avec la poudre de dioxyde de manganèse MnO_2 synthétisé par voie hydrothermale [4].

Afin d'atteindre cet objectif, il est important de faire une synthèse bibliographique, détaillée dans les deux premiers chapitres, pour mieux cerner la problématique du travail. Le premier chapitre traitera des généralités sur le dioxyde de manganèse : sources, techniques de synthèse, propriétés et domaines d'application. Le deuxième chapitre complètera cette étude bibliographique par la présentation des propriétés du phénol, classification, domaines d'application, toxicité et impact sur l'environnement et sur la santé humaine. Suivie des différentes méthodes de traitement des eaux chargées en phénol où deux types de procédés permettent le traitement de solutions phénolées : les techniques non destructives et les techniques destructives.

La comparaison de deux différents procédés de dégradation du phénol par le dioxyde de manganèse sera traitée dans le dernier chapitre. La première partie de ce chapitre décrira les techniques et conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du dioxyde de manganèse et la dégradation du phénol. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la discussion des résultats expérimentaux obtenus à partir de ces deux cas pratiques étudiés.

Enfin, une conclusion reprendra les objectifs visés et résumera les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de manganèse

I.1. Manganèse et oxydes de manganèse

Le dioxyde de manganèse est le composé le plus courant dans la nature sous forme de minerais. Réduit en poudre, sa couleur est noire, sa densité est de 5,026 et fait l'objet de plusieurs études [5,6]. De numéro atomique 25 et d'une masse atomique de 54,938 g.mol⁻¹, le manganèse est le 12^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une teneur d'environ 0,1 %. De structure électronique externe 3d⁵ 4s², le manganèse possède plusieurs degrés d'oxydation (D.O.), variant de 0 à 7 [7]. La réduction du manganèse est toujours accompagnée par un fort dégagement d'hydrogène, ce qui rend difficile le processus d'électrodéposition de cet élément [5,6]. Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxydes ou hydroxydes (Pyrolusite MnO₂, Hausmanite Mn₃O₄, Manganite MnOOH), sous forme de carbonate (Rhodocrosite MnCO₃) ou encore de silicate (Rhodonite MnSiO₃, Braunite Mn₇SiO₁₂). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [8,9]. Le dioxyde de manganèse est illustré sur la Figure I.1 et quelques oxydes de manganèse ainsi que leurs structures sont regroupés dans le Tableau I.1.



Figure I.1 : Dioxyde de Manganèse [10].

Tableau I.1 : Différents oxydes de manganèse et leurs structures [11,12].

Oxyde de manganèse	Système cristallin	D.O. en Mn	Couleur
MnO (Manganite)	Cubique type NaCl	+II	Vert-sombre
Mn ₂ O ₃ (Bixbyite)	Orthorhombique	+III	Brun-noire
Mn ₃ O ₄ (Hausmannite)	Quadratique	+II, +III	Brun-noire
MnO ₂ (Bioxyde)	Octaédrique de type rutile	+IV	Noire

I.2. Structure des oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse ont une structure cristalline avec une charge globale négative compensée par des cations insérés dans cette structure (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+}). La plupart des oxydes de manganèse ont pour motif de base l'octaèdre MnO_6 . Ces octaèdres peuvent être assemblés par leurs sommets et/ou par leurs côtés conduisant à une grande variété d'arrangements structuraux qui peuvent être classés en trois grands groupes : les structures compactes, les structures « tunnels » (tectomanganates), les structures lamellaires (phylломanganates). Certains oxydes de manganèse contiennent des défauts correspondant à des sites octaédriques et/ou tétraédriques vacants qui induisent un déficit de charge, tout comme la substitution des cations Mn^{4+} par Mn^{3+} . Les structures complexes des oxydes de manganèse sont également liées à la coexistence de plusieurs états de valence au sein d'un même composé [13].

I.2.1. Structures compactes

On dénombre cinq oxydes de manganèse à structure compacte. Parmi eux, on distingue la hausmannite Mn_3O_4 et la bixbyite Mn_2O_3 ou $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ illustrées sur la Figure I.2 et l'akhtenskite $\varepsilon\text{-MnO}_2$. Ces oxydes sont généralement observés comme étant les produits de décomposition des oxydes de manganèses lamellaires à haute température [14].

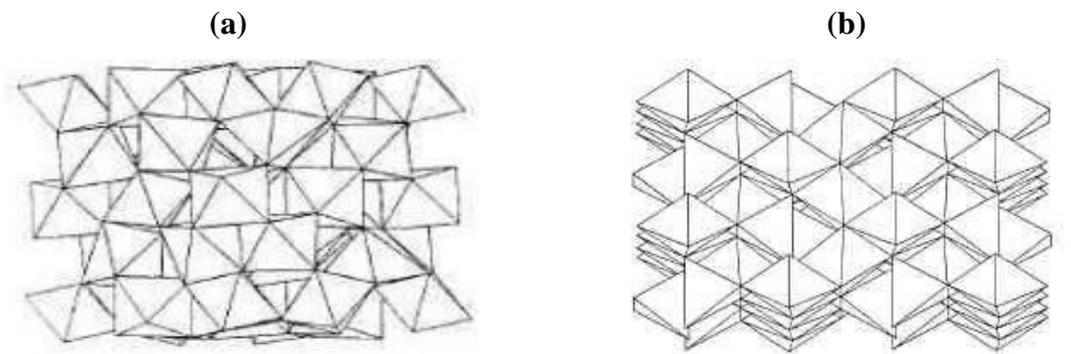


Figure I.2 : Structure cristallographique de (a) la bixbyite de système cristallin orthorhombique ou cubique et (b) hausmannite système cristallin quadratique [4,15].

I.2.2. Structures de type "tunnel" ou tectomanganates

I.2.2.1. Pyrolusite

L'étymologie de la pyrolusite de formule $\beta\text{-MnO}_2$ est issue du grec "pyros" qui signifie feu et "lusios" qui lave, le minéral décolore les verres (savon des verriers). Sa structure est de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Ces

chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (1x1), un octaèdre (2,2 Å) de côté comme illustré sur la Figure I.3. Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c (2,87 Å) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes et son système cristallin est quadratique [4,14]. La pyrolusite est aussi nommée polianite, celle-ci désigne la pyrolusite primaire, à distinguer de la pyrolusite secondaire ou pseudo morphe [14,15].

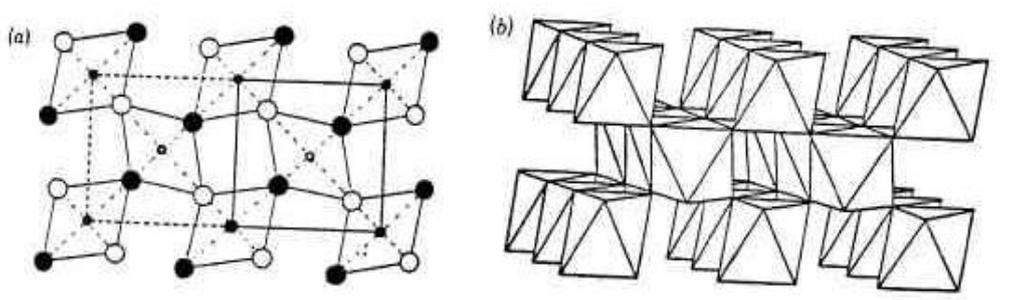


Figure I.3 : Structure de la pyrolusite [16].

I.2.2.2. Ramsdellite

La ramsdellite $R\text{-MnO}_2$ est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique (Figure I.4). Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stoechiométriques, dits simples [4,9,17,18].

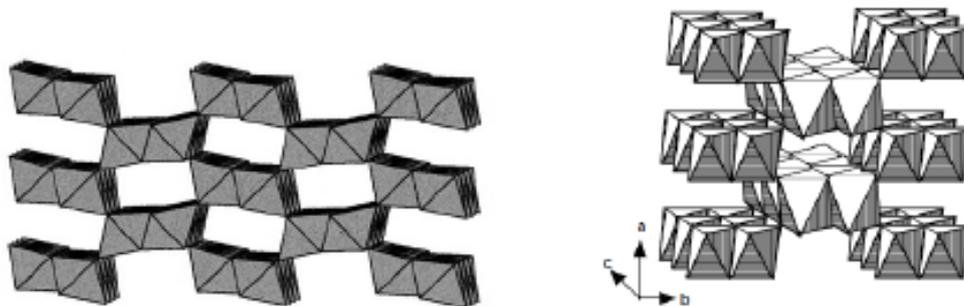


Figure I.4 : Structure cristallographique de la ramsdellite $R\text{-MnO}_2$ [17].

I.2.2.3. Nsutite

La nsutite $\gamma\text{-MnO}_2$ ou NMD « Natural Manganèse Dioxyde » est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité (Figure I.5). Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes. La nsutite est un

minéral très répandu à travers le monde. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stoechiométrique MnO_{2-x} . La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de x très variable ($0 < x < 0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [4,19,20].

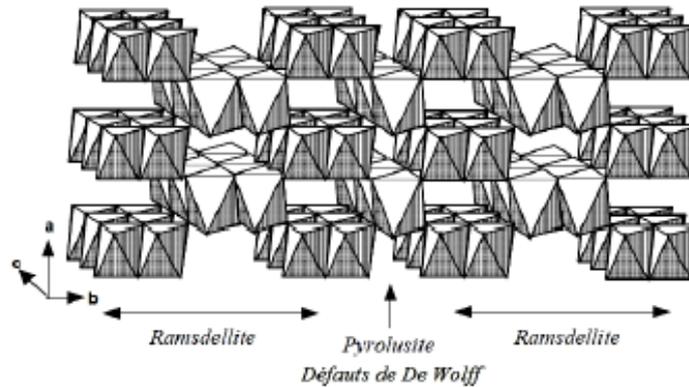


Figure I.5 : Structure cristallographique de γ - MnO_2 [4,19,20].

D'autres structures de MnO_2 sont composées de chaînes reliées par les sommets pour former des tunnels de section (2×2) comme la variété α - MnO_2 qui est un terme générique retenu pour décrire les phases $A_{1-2}Mn_8O_{16}xH_2O$ avec A : Ba^{2+} pour l'hollandite, K^+ pour la cryptomélane, Pb^{2+} pour la coronadite, des tunnels de section (2×3) comme la romanéchite ($Ba_2Mn_5O_{10}xH_2O$), ou encore des tunnels de section (3×3) comme la todorokite ($(Ca, Na, K)(Mn, Mg, Al)_6O_{12} \cdot 3-4H_2O$) (voir Figure I.6) [4,19,21].

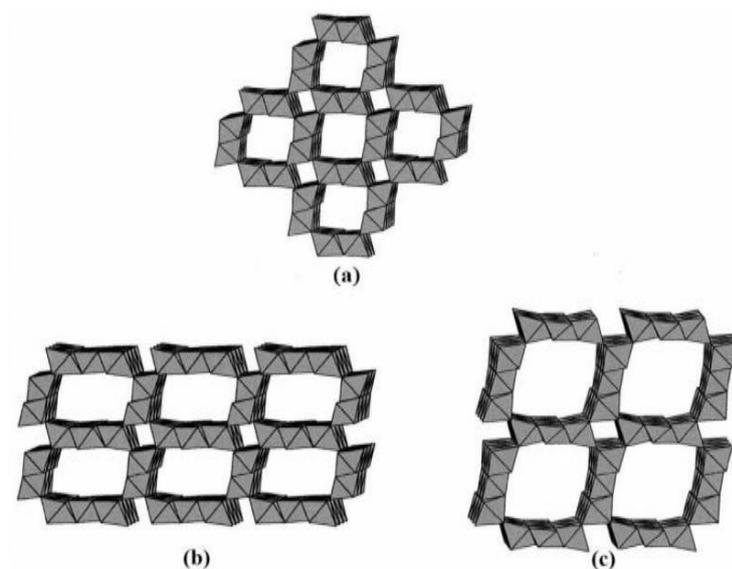


Figure I.6 : Structure cristallographique de α - MnO_2 : (a) hollandite (2×2) , (b) romanéchite (2×3) et (c) todorokite (3×3) [4,17].

I.2.3. Les phyllomanganates

Les phyllomanganates ou oxydes lamellaires sont des oxydes mixtes et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres $[\text{MnO}_6]$ bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées. Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intra couche et de la valence du Mn. La distance intercouche est comprise entre 7 Å et 10 Å. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange [4,7,15].

Le groupe birnessite illustré sur la Figure I.7 représente la majeure partie des phyllomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Un certain nombre de ces phyllomanganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel par exemple la buserite, dite birnessite au Na ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_2 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$) [4,15].

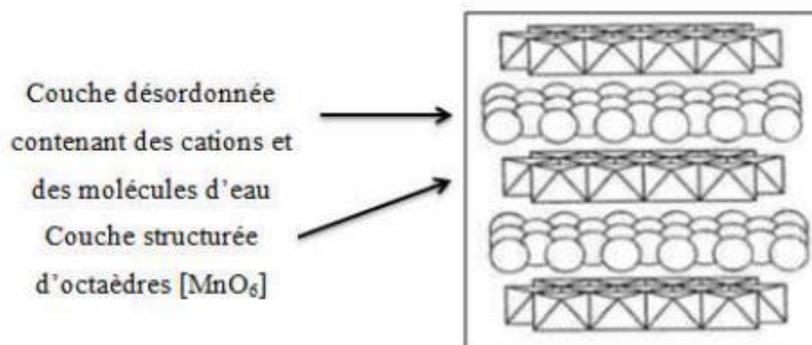


Figure I.7 : Structure de la birnessite en couches [4,15].

La birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) est le phyllomanganate le plus abondant, elle est très souvent retrouvée dans les sols et dans les déserts. Ses feuillets d'épaisseur 2 Å, sont distants de 7 Å environ. C'est dans cet espace que s'insèrent des cations hydratés (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.). La birnessite possède donc une surface spécifique très importante (grand rapport surface/volume) pouvant atteindre $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [7]. En raison de son abondance et de leur structure très ouverte, les composés de type birnessite subissent d'importantes réactions d'échange de cations et présentent une plus grande capacité d'adsorption pour les métaux lourds (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) et sur les polluants organiques que les autres composés du manganèse. 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 [7,13].

I.3. Sources du dioxyde de manganèse

Actuellement il y'a quatre sources d'approvisionnement principales qui sont [22] :

- ✓ Minerais naturels (DMN) ;
- ✓ Produits obtenus par oxydation électrochimique (EMD) ou chimique (CMD) des sels manganeux ;
- ✓ Produit activé obtenu par traitement de minerais naturel (AMD).

I.3.1. Dioxyde de manganèse naturel (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants (0,3% de l'écorce terrestre), les principaux minerais caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée se trouvent 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 $\gamma\text{-MnO}_2$) [22].

I.3.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La synthèse de MnO_2 par voie électrochimique s'effectue par oxydation anodique de sels de manganèse divalents 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 [22]:



Les conditions de dissolution sont [22] :

I.3.2.1. Concentration d'électrolyte

- ✓ Acide sulfurique : 100 – 150 g.L^{-1} ;
- ✓ MnSO_4 : 0,1 – 1,2 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.

I.3.2.2. Température de l'électrolyte

Elle est 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 à un écart à la stœchiométrie plus important.

I.3.2.3. pH de l'électrolyte

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

I.3.2.4. Nature de l'électrode

Les anodes utilisées sont, le graphite, le titane, l'or, le platine, et le plomb et ses alliages. 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 reçus 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 [22].

✓ Anode en graphite

Les anodes en graphite sont fabriquées à partir de graphite résistant à la cassure. Elles sont utilisées seulement pendant 10 à 25 cycles. Car elles deviennent plus en plus minces après chaque cycle (destruction mécanique et chimique avec dégagement de CO_2). L'avantage de ces anodes est que ces dernières sont opérationnelles même aux hautes densités de courant sans être passivées [14].

✓ Anode en plomb

Les anodes en plomb ou plomb antimoineux sont fabriquées par injection. Le MnO_2 obtenu sur ces anodes contient des impuretés. Ces dernières provoquent des réactions d'autodécharge une fois utilisées comme cathodes dans les piles. Vu la différence des potentiels d'abondance des ions métalliques Pb et Mn [14].

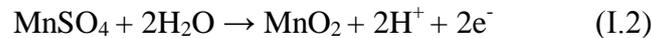
✓ **Anode en titane**

Les anodes en titanes sont résistantes à la corrosion, elles sont utilisées sous forme de feuilles fines. Leurs inconvénients sont d'une part la faible adhérence de produit synthétisé et d'autre part la formation d'une couche passivante TiO_2 . La couche de TiO_2 provoquera par la suite une augmentation de la tension aux bornes de l'électrolyseur [14].

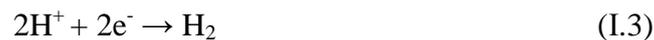
I.3.2.5. Densité de courant anodique

Elle est de l'ordre de 0,7 à 1,2 $A \cdot dm^{-2}$. Ce paramètre est d'une grande importance car il conditionne en partie la durée de vie de l'anode et influence très fortement les propriétés électrochimiques des dépôts obtenus [22]. L'écart à la stoechiométrie, correspondant à la présence de défauts ponctuels type vacances anionique/cationiques, trous d'électron, etc., est plus important lorsque la densité de courant utilisée est plus élevée [23]. Compte tenu des états d'oxydation du manganèse (Mn^{4+} , Mn^{3+} et Mn^{2+}), les manganites de lanthane peuvent être sous ou sur stoechiométriques en oxygène. L'écart à la stoechiométrie (noté δ) dépend de la température de calcination, de la pression partielle de dioxygène, de la nature chimique du substituant et du degré de substitution [24,25].

✓ **Réaction anodique**



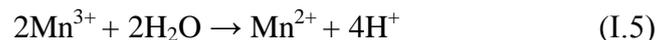
✓ **Réaction cathodique**



✓ **Réaction globale**



En fait, la réaction anodique est bien plus complexe que celle énoncée ci-dessus, d'après la littérature [4], 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 :



Ceci peut contribuer à expliquer l'existence des ions Mn^{3+} , déterminés par analyse chimique dans les variétés réputées de valence IV. L'écriture MnO_2 , désignant évidemment le produit final 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 [22].

I.3.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)

Un très grand nombre d'auteurs ont synthétisé des dioxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont [22] :

I.3.3.1. Dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4

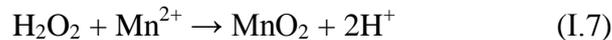
La dismutation des oxydes Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique ; Giovanoli *et coll.* [26] ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solutions de Mn^{3+} dans un excès d'acide nitrique.

I.3.3.2. Oxydation de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$

Plusieurs chercheurs ont synthétisé du MnO_2 par l'oxydation du $Mn(OH)_2$ dans l'air en présence 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 manganéux par l'oxygène en milieu basique [22]:



En 1987, Charton [22] a également utilisé l'oxydation de l'hydroxyde par l'eau oxygénée, réaction peut s'écrire :



I.3.3.3. Oxydation des sels manganéux

L'oxydation des sels manganéux 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 industriel 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 $300^\circ C$ [22].

I.3.3.4. Réduction des permanganates

Un grand nombre de réducteurs agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Des sels manganéux, le peroxyde d'hydrogène et le HCl sont utilisés comme agent réducteurs. Le MnO_2 actif peut aussi être synthétisé par la réduction de permanganate de potassium avec le tétrahydroborate 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 physicochimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue [22].

I.3.3.5. Synthèse hydrothermale de MnO_2

✓ Définition

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie [27].

Ces réactions peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [28], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition, etc.) [29].

Ce type de synthèse se fait dans un autoclave. Cet appareil se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions hydrothermales [30]. La Figure I.8 illustre un autoclave à téflon de fabrication locale [27,30].

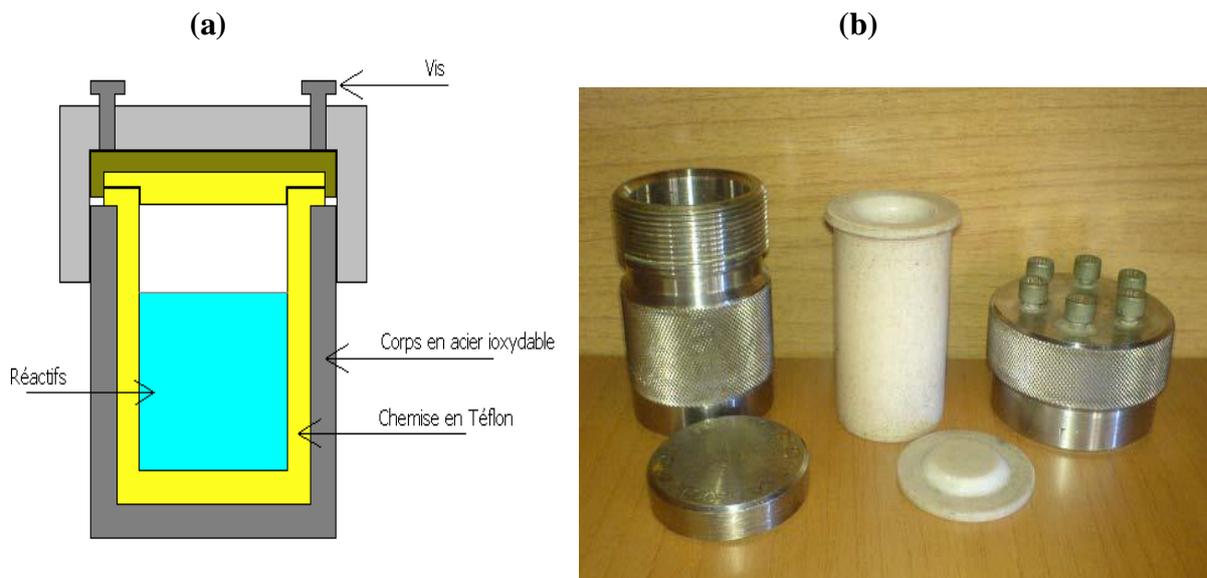


Figure I.8 : (a) Schéma d'une autoclave et (b) Autoclave de 23 mL [27,30].

Plusieurs paramètres interviennent dans une synthèse de ce type et on peut les résumer dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Paramètres intervenant lors de la synthèse hydrothermale [30].

Paramètres thermodynamiques	Paramètres physico-chimiques	Paramètres Cinétiques
<ul style="list-style-type: none"> - la température - la pression 	<ul style="list-style-type: none"> - la nature des solvants - la nature du précurseur - la nature des adjuvants au solvant - le pH du milieu réactionnel - la solubilité du soluté dans le solvant 	<ul style="list-style-type: none"> - la durée de synthèse - la cinétique de solution - la cinétique de recristallisation

✓ **Conditions de synthèse hydrothermale**

La synthèse ou l'élaboration des matériaux par voie hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et/ou organiques à l'état subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique T_c . La solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique.

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100°C et 374°C (température critique de l'eau). Au cours de ce domaine de température, la pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar (Figure I.9) [27].

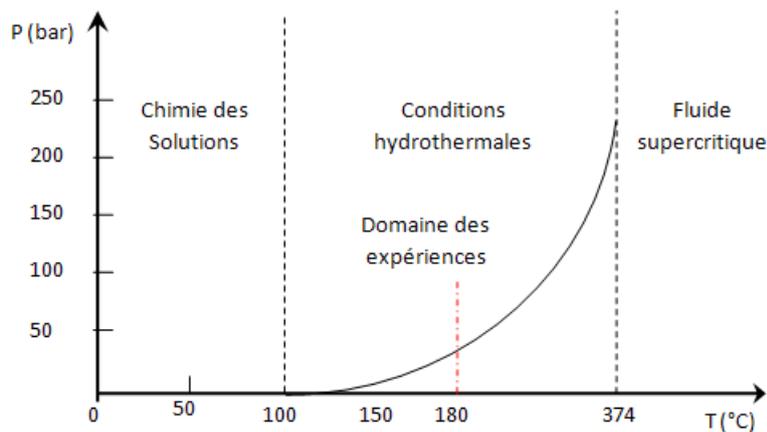


Figure I.9 : Conditions de température et de pression hydrothermale [27].

✓ **Exemple de synthèse hydrothermale de MnO₂**

Le dioxyde de manganèse (γ -MnO₂) peut être synthétisé par voie hydrothermale par un mélange de solution de MnSO₄.H₂O et (NH₄)₂S₂O₈ à 120°C pendant 24 - 46h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium (NH₄)₂SO₄, produits par la réaction puis séchées à 60°C pendant 24h [4,15].

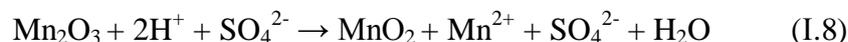
✓ **Avantage**

La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées, permet la formation de liaisons iono-covalentes fortes menant à des phases denses et thermodynamiquement stables. La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals, etc.) qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [31].

Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales. La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés. L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression [27].

I.3.4. Dioxyde de manganèse activé (AMD)

Si la teneur en Mn⁴⁺ 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 Mn₂O₃ et Mn₃O₄, 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 [22] :



I.4. Propriétés du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation par conséquent, de la structure du dioxyde de manganèse [32,33].

I.4.1. Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse présente les propriétés chimiques suivantes [34] :

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$, existe sous au moins 6 variétés allotropiques sont illustrée dans le Tableau I.3, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents,
- 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 $535 \text{ }^\circ\text{C}$ 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-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse.

Tableau I.3 : Structure cristallines des dioxydes de manganèse [35].

Type	Structure cristalline, description
α - MnO_2 (psilomelane)	Monoclinique
β - MnO_2 (pyrolusite)	Structure rutile
β - MnO_2 (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ - MnO_2 (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdelite
η - MnO_2	Variante de γ - MnO_2
δ - MnO_2 (phylломanganate)	Birnessite
ϵ - MnO_2	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn^{4+} statiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

I.4.2. Propriétés physiques

I.4.2.1. Conductivité électrique

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs. L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique selon la relation suivante :

$$\sigma = A \exp(-B/T) \quad (I.9)$$

Où : A : constante, B : induction magnétique, σ : conductivité et T : température

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure Cristalline de MnO_2 diminue [32].

I.4.2.2. Propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de MnO_2 [32]. Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné dans l'ordre suivant:

$$\sigma\text{-}MnO_2 > \gamma\text{-}MnO_2 > \alpha\text{-}MnO_2 > \beta\text{-}MnO_2$$

I.4.3. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines en présence du carbone qui augmente la conductivité électrique. La pile est constituée de deux couples redox dont l'association donne naissance à une force électromotrice.

La présentation électrochimique de la pile est la suivante [15] :



Les réactions électrochimiques qui se déroulent à la cathode et à l'anode sont :

✓ A la cathode



✓ A l'anode



✓ **La réaction globale**



I.4.4. Propriétés d'échange d'ions

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leur propriété d'échange d'ions 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 $-\text{OH}$ et les ions en solution ; ce mécanisme d'échange propose ne considéré que l'échange superficiel. La quantité des groupements $-\text{OH}$ de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrice des électrodes de MnO_2 et donc leurs performance électrochimique plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements $-\text{OH}$ peuvent être introduit, 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 [7,36].

I.4.5. 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 [7].

I.4.6. Propriétés catalytique

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. De nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des 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 de fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Le procédé d'élimination catalytique du fer repose sur un phénomène d'adsorption et d'oxydation des formes dissoutes du Fe^{2+} à la surface du matériau spécifique de filtration. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganésux 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 sont susceptibles d'être oxydés en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité des molécules vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [7].

I.5. Domaine d'application du dioxyde de manganèse

En raison de ses propriétés citées ci-dessus, le MnO_2 attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans plusieurs domaines [7].

I.5.1. Systèmes de stockages d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Le dioxyde de manganèse ($Li-MnO_2$) est aussi 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. [7].

I.5.2. Capteurs pH

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux 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 [7]. Il a déjà été démontré que MnO_2 est un matériau sensible au pH, en raison soit d'un mécanisme de réduction électrochimique impliquant vraisemblablement l'introduction de protons et d'électrons dans sa structure soit de mécanismes d'échange d'ions impliquant des groupements hydroxyle de surface. Un comportement Nernstien pour le MnO_2 est observé sur une large gamme de pH [7,33,37].

I.5.3. Dépollution

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour le traitement des métaux lourds et les effluents organiques. En effet, des travaux ont montré que $\delta\text{-MnO}_2$ synthétisé par voie hydrothermale peut traiter des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs. Le dioxyde de manganèse a également montré son efficacité pour l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique), l'oxydation du phénol (nano fils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), la dégradation du phénol et des colorants phénoliques contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal) [7,13,36-38]. Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de $\beta\text{-MnO}_2$ produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , O_3) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) [7].

Chapitre II

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les phénols et les procédés de dégradation

II.1. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure, illustrée sur la Figure II.1, est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire. A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [39].

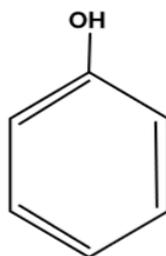


Figure II.1: Structure moléculaire du phénol [39].

II.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 [40]. La description précédente présente une dizaine de familles de phénols, mais nous nous limitons à la classification sur les deux principes suivants :

II.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. [41].

II.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 [42]. Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles : sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, etc. [43].

II.3. Propriétés du phénol

II.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le phénol est l'unité structurelle de base pour une variété de composés organiques de synthèse. Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores. Il est modérément volatil à la température ambiante, hygroscopique et très inflammable. Il a une odeur caractéristique, à la fois âcre et douceâtre avec un seuil olfactif de 0,04 ppm et un goût de brûlé vif. En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teint en rose ou rouge. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels que l'acétone, l'éthanol, les hydrocarbures aromatiques et l'oxyde de diéthyle [44].

Le phénol est un acide faible et sous sa forme ionisée, il est très sensible à l'oxydation et aux réactions de substitution électrophile. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (1,3-butadiène, chlorure d'aluminium, formaldéhyde, nitrate de sodium, nitrobenzène, etc.) peut être violente. À chaud, le phénol

liquide attaque certains métaux (aluminium, plomb, zinc, etc.), ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène [44]. Ses propriétés physicochimiques sont représentées dans le Tableau II.1 suivant.

Tableau II.1 : Propriétés physicochimiques du phénol [44].

Propriétés physicochimiques du phénol	
Formule chimique	C ₆ H ₅ OH
Masse molaire	94,14 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (25°C)	87 g.L ⁻¹
Point de fusion	43 °C
Point d'ébullition	181,8 °C
Température d'auto-inflammation	715 °C
Pont d'éclair en coupelle fermée	87 °C
Pka (25°C)	9,95

II.3.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence du 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 [45].

II.3.3. Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H⁺ du groupement hydroxyle (-OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la Figure II.2. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique [46].

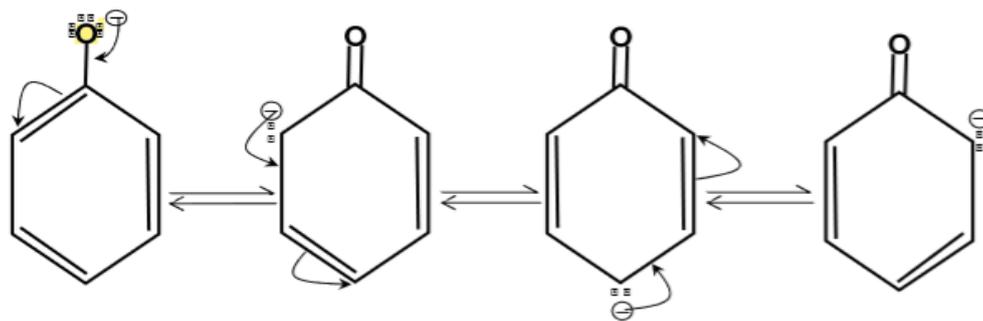


Figure II.2: Stabilité de résonance de l'ion phénolate [46].

II.4. Domaine d'application du phénol

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique. Environ deux millions de tonnes de phénol par an sont utilisées annuellement dans la communauté européenne. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- Le raffinage du pétrole ;
- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol, etc.) ;
- Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc. [47].

II.5. Principales sources d'exposition

II.5.1. Sources naturelles

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin ; dans l'urine des herbivores et dans le goudron de houille. La décomposition de déchets organiques divers ; le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence naturelle du phénol dans l'environnement. Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles [48].

II.5.2. Sources anthropiques

Le phénol est fabriqué en tant qu'intermédiaire de la préparation d'autres produits chimiques et il peut être libéré comme sous-produit ou contaminant. Les échappements des moteurs thermiques et la dégradation photochimique du benzène émettent aussi du phénol dans

l'atmosphère. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [48].

II.6. Effets des phénols et leur toxicité

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses [49].

II.6.1. Effets sur l'environnement

II.6.1.1. Milieu aquatique

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 WGK 2 (Classe de danger pour l'eau) en République Fédérale d'Allemagne [4].

II.6.1.2. 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 [4].

II.6.1.3. 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). Le phénol peut nuire aux végétaux par la perturbation de la perméabilité passive ; inhibition de la croissance [4].

II.6.2. Effet sur l'Homme

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut

finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. D'après la littérature, le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène [50].

II.6.3. Normes de rejets

Les phénols sont considérés comme des polluants à traiter en priorité à cause de leurs toxicités avérées même à faibles concentrations. A cause de cette toxicité, différents phénols ont été classés comme polluants prioritaires par USEPA (United States of Environmental protection Agency). De même que l'union européenne a limité la concentration maximale tolérée pour les eaux de consommation à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (0,5 ppb) [48].

L'agence de protection de l'environnement a établie une norme de purification de l'eau de moins de 1 ppb de phénol dans les eaux de surface, tandis que les limites des phénols pour les émissions des eaux usées sont de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ [48].

Pour les normes algériennes de rejet du phénol, le décret exécutif N°26 du 23 avril 2006 règlementant les rejets d'effluents liquides industriels est rappel que toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en tableau du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée [51]. Les valeurs limites de phénol des rejets industriels sont indiquées sur le Tableau II.2 suivant :

Tableau II.2 : Valeurs limites de phénol des rejets industriels [51].

Lieux de rejet de phénol	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Raffinage de pétrole	g.t^{-1}	0,25	0,5
Cokéfaction	mg.L^{-1}	0,3	0,5
Industrie mécanique	mg.L^{-1}	0,5	1

II.7. Hygiène et sécurité du travail

II.7.1. Stockage

Stocker le phénol dans locaux frais, bien ventilés à l'abri des rayons solaires, de toute source de chaleur et à l'écart des produits oxydants. Conserver le phénol à l'abri de l'humidité et des récipients fermés et étiquetés soigneusement [52].

II.7.2. Manipulation

- Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident ;
- Eviter l'inhalation de vapeurs, des aspirations seront mises en place pour capter les vapeurs à leurs sources ;
- Eviter tout contact avec la peau et les yeux ;
- En cas de souillure sur le sol, récupérer immédiatement le phénol en l'épongeant avec un matériau adsorbant, laver à grande eau la surface ayant été souillée [53].

II.8. Procédés de dégradation des phénols

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel. Comme le phénol est un produit toxique et qu'il n'est pas fortement biodégradable, il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs et toxique même à faible concentration [46]. Plusieurs procédés, dont quelques uns décrits ci-dessous, ont été étudiés.

II.8.1. Les techniques non destructives

II.8.1.1. L'adsorption

L'adsorption C'est un procédé rapide très sollicité pour l'élimination des composés organiques non biodégradables. Ce procédé doit sa grande efficacité aux caractéristiques remarquables qu'ont certains adsorbants à éliminer les composés aussi bien organiques que minéraux. L'adsorption chimique ou chimisorption, met en jeu des énergies de liaison fortes. 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. Parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer les argiles, les zéolithes et les charbons actifs [54].

II.8.1.2. L'extraction liquide-liquide

Au cours des dernières décennies l'extraction liquide-liquide ou extraction par solvant s'est avérée l'un des procédés physico-chimiques ayant connu un développement assez constant, comparativement à d'autres techniques de séparation. 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 pétrochimiques de l'utiliser, dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer des polluants organiques, continue dans les solutions aqueuses [55].

L'avantage de l'extraction liquide-liquide réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés, elle permet aussi 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} [55].

D'une manière générale, l'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants en tirant profit des différences de leur distribution dans deux liquides pratiquement non miscibles. Cette technique joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du phénol [55].

L'extraction liquide-liquide est une succession de plusieurs étapes [55]:

- La première étape est mise en contact des deux phases pour augmenter la surface d'échange, la phase à extraire et la phase d'extraction sans mélangées ;
- En réalité, quelques développements majeurs ont été menés aux besoins de la prévention contre la pollution et comprend l'utilisation d'une grande variété d'agents extractants organiques ;
- La seconde étape consiste à obtenir l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité (coefficient de partage) ;
- La dernière étape est la séparation des phases (décantation).

II.8.1.2.1. Avantages de l'extraction liquide-liquide

- **Grande capacité**, de production pour une consommation d'énergie réduite ; exemple : séparation paraffiniques/aromatique dans l'industrie pétrolière.
- **Sélectivité** ; en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).
- **De produits thermosensibles** ; peuvent être traités à température ambiante ou modérée.
- **Cas de produits lourds et très dilués** : En particulier pour des solutions aqueuses ; dans le procédé de séparation classique par distillation ; l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple d'élimination de phénol des effluents aqueux. [56].

II.8.1.2.2. Désavantages de l'extraction liquide-liquide

- nécessité de grands volumes de solvant.
- Le solvant ne doit pas être miscible avec l'eau.
- Une technique difficile à automatiser [56].

II.8.1.3. Evaporation

Cette technique consiste à éliminer l'eau des effluents aqueux concentrés par action de la chaleur, solaire ou artificielle, avant l'utilisation d'autres méthodes de traitement. Elle est appliquée pour différents effluents industriels telles que les eaux huileuses issues de la pétrochimie, du raffinage, de la production de lubrifiant [57] et les eaux usées issues de l'industrie de l'aluminium [58].

II.8.1.4. Procédés membranaires

Ce sont des procédés de séparation artificiels qui s'inspirent des principes similaires ou voisins du monde du vivant. Ils utilisent comme agent séparant une membrane qui est une couche mince de matière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retenat alors que celle qui traverse cette dernière est appelée permeal. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de

séparation défini. La force motrice peut être le gradient de concentration, de pression, ou de potentiel électrique. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres la perméabilité et la sélectivité [59].

II.8.2. Les techniques destructives

II.8.2.1. Traitement biologique

Les traitements biologiques utilisent des micro-organismes (microfaune d'animaux, microflore de bactéries, métazoaires, protozoaires...) pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau. Nous pouvons distinguer le traitement aérobie en présence de l'oxygène ou anaérobie en absence de l'oxygène [60].

II.8.2.1.1. Traitement aérobie

Le traitement aérobie s'accompagne de la production de biomasse. Les microorganismes impliqués sont hétérotrophes, ils utilisent le carbone organique à la fois comme source d'énergie et pour la synthèse cellulaire. Le carbone organique est principalement converti en dioxyde de carbone. Le traitement aérobie est appliqué pour les polluants biologiquement dégradables et peu concentrés. La concentration limite en DCO (Demande Chimique en Oxygène) est de 1 g.L^{-1} . Pour le pentachlorophénol et dinitrophénol, les limites en DCO sont respectivement de 1 et 5 mg.L^{-1} [60].

II.8.2.1.2. Traitement anaérobie

La dégradation peut être divisée en deux étapes : (i) l'hydrolyse des polluants par l'action de bactéries fermentatives et acidogènes en acides gras à chaînes courtes (acide acétique), alcools (éthanol), H_2 et CO_2 . (ii) la méthanogénèse (ou gazéification) des produits intermédiaires en CO_2 et CH_4 par l'action de bactéries méthanogènes. Les produits finaux de ce type de traitement sont un biogaz et une faible quantité de biomasse. Par rapport au traitement aérobie, le traitement anaérobie présente quelques avantages : la possibilité de traiter des effluents plus concentrés, la possibilité de minimiser la production de boues, la possibilité de récupérer de l'énergie sous forme de biogaz [60].

II.8.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Le traitement biologique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques persistants, non

biodégradables et/ou bactéricides. Les oxydations par chloration et ozonation demeurent souvent partielles à cause de la faible réactivité des oxydants avec certains polluants organiques [61]. Aussi, les fortes températures et pressions, et la difficulté à récupérer directement l'énergie, font que le procédé l'Oxydation en Voie Humide Catalysée (OVHC) et l'incinération ne sont pas rentables économiquement. Pour toutes ces raisons, les chercheurs dans le domaine de dépollution des eaux ont concentré leurs études sur d'autres procédés plus efficaces et moins coûteux que ceux adoptés dans les procédés conventionnels pour la dégradation des matières organiques réfractaires [62].

Ces technologies innovatrices du traitement sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancée (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau. Par rapport aux procédés classiques, les POA offrent de nombreux avantages tels que [46] :

- Efficacité de traitement ;
- Simple à manipuler ;
- Les radicaux hydroxyles générés ne sont pas corrosifs pour les équipements de procédé ;
- Minéralisation des polluants organiques est totale par plusieurs POA ;
- Pas de production d'autres composés toxiques dans la majorité des cas ;
- Aucune accumulation de boues à la fin du traitement ;
- Capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être classés en procédés photochimiques ou non photochimiques. Le Tableau II.3 regroupe ces différents procédés [63].

Tableau II.3 : Différents procédés d'oxydation avancée.

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV / H ₂ O ₂	peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV / H ₂ O ₂ / O ₃	Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

II.8.2.3. Techniques électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancés permettent d'éliminer ou de diminuer les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. Généralement, deux catégories de procédés électrochimiques ont été utilisées pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton) [46].

II.8.2.3.1. Oxydation anodique

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO₂, eau et ions inorganiques). La réaction d'oxydation a lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) dans un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte). Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$) sur la surface de l'anode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène suivant la réaction (II.1) :



La plupart des solutions de composés aromatiques sont lentement dépolluées lorsqu'on utilise des anodes comme le Pt, PbO₂, PbO₂ dopé, SnO₂ dopé et IrO₂ à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Néanmoins, l'attaque par $\bullet\text{OH}$ produit lors de l'oxydation anodique se produit uniquement sur la surface des anodes, ce qui limite la vitesse du processus. D'après la littérature, 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés lorsqu'on utilise une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore (BDD) [46].

Pour le phénol, un mécanisme d'oxydation anodique, présenté dans la Figure II.3, a été proposé pour des concentrations élevées en phénol [46]. D'après ce mécanisme réactionnel, l'oxydation anodique du phénol conduit à la formation du CO₂ et H₂O.

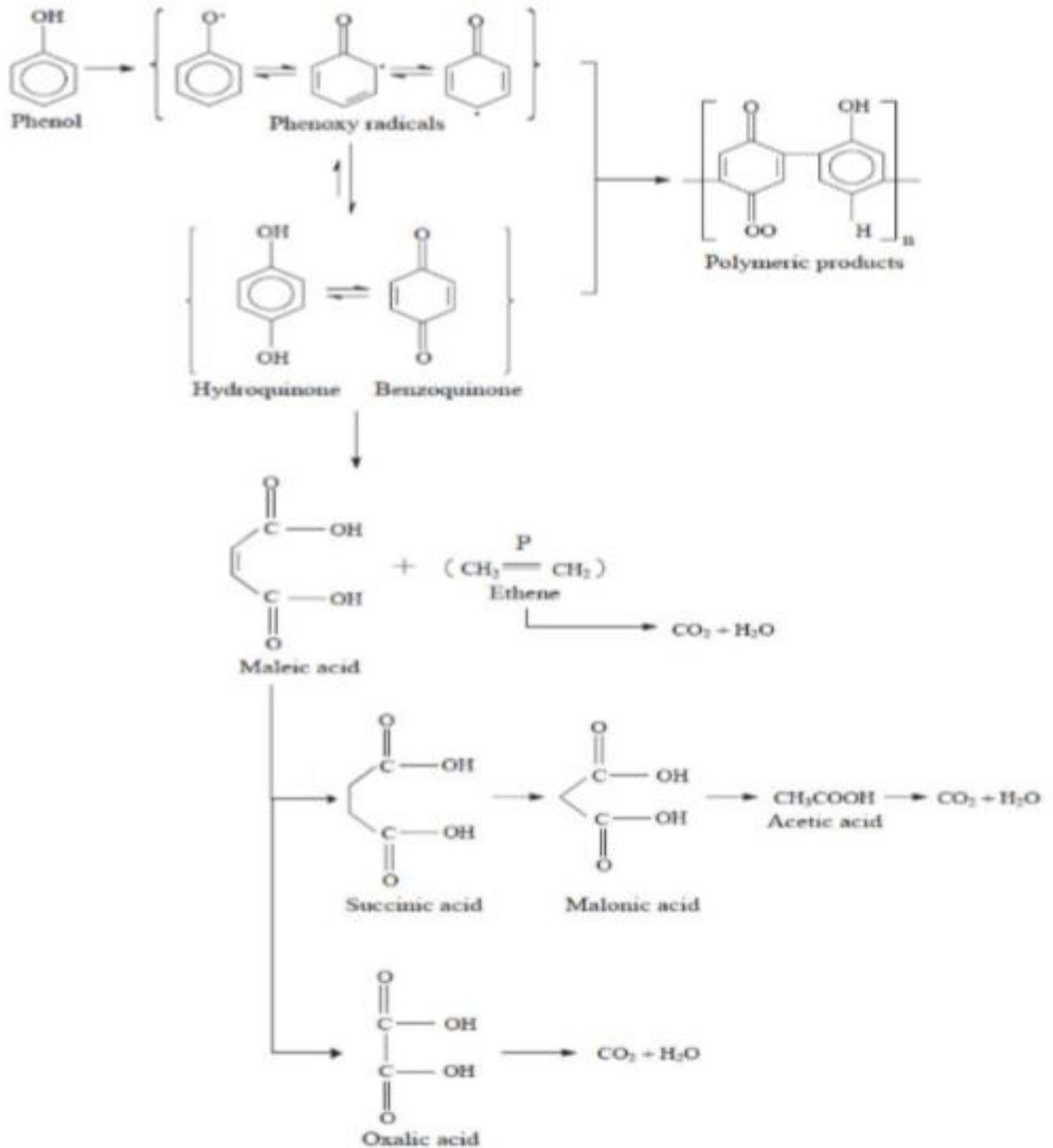
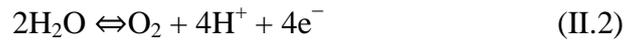


Figure II.3 : Chemin réactionnel lors de la dégradation électrochimique de phénol [46].

II.8.2.3.2. Procédé d'électro-Fenton

Récemment, des méthodes indirectes d'électro-oxydation (souvent appelé électro Fenton) ont été développées afin de générer *in situ* le fer (II) et/ou le peroxyde d'hydrogène (ou radicaux $\bullet\text{OH}$) dans le milieu. Le procédé électro-Fenton se distingue donc des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton de façon continue conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie [46].

Le dioxygène est formé par oxydation anodique de l'eau selon la réaction (II.2) :



Le peroxyde d'hydrogène constituant le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement par réduction de l'oxygène moléculaire à la cathode en milieu acide (réaction II.3).



Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles (réaction II.4) et les polluants organiques sont alors détruits par ces radicaux produits.



De plus, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique est faite selon le système de Fenton. Les ions ferreux sont aussi régénérés électrochimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode selon la réaction (II.5).



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Les quantités de sels de fer sont considérablement faibles puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone [46].

Chapitre III

Chapitre III

Comparaison de deux procédés de dégradation du phénol

III.1. Cas pratiques étudiés

L'étude comparative menée sur la dégradation du phénol par le dioxyde de manganèse est basée sur deux procédés : Le premier concerne l'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de film MnO_2 [3] et le second consiste en la dégradation spontanée du phénol par interaction de ce composé organique avec la poudre de dioxyde de manganèse [4]. Dans ce qui va suivre nous décrirons, dans un premier temps, les techniques et conditions expérimentales employées pour la synthèse du dioxyde de manganèse et la dégradation du phénol. Dans un second temps, nous procéderons à la discussion des résultats expérimentaux obtenus à partir de ces deux cas pratiques étudiés.

III.2. Méthodes et conditions expérimentales

III.2.1. Chronoampérométrie

Parmi les méthodes électrochimiques employées pour la formation de films d'oxydes à partir de solutions aqueuses on distingue la chronoampérométrie. Cette méthode où le potentiel de l'électrode est contrôlé par un appareil appelé «potentiostat» permet de contrôler la masse et l'épaisseur déposée sur l'électrode de travail. Cette technique a été aussi utilisée pour la dégradation électrochimique du phénol [3].

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel adéquat et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence [64].

La synthèse par chronoampérométrie peut être effectuée par une seule étape à un potentiel imposé ou par des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes [36].

Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn^{2+} pour la synthèse électrochimique des films de MnO_2 à température ambiante.

La courbe du 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. 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 $I = f(t)$ [36].

III.2.2. Méthodes d'analyse

III.2.2.1. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution dans la gamme de longueur d'onde UV-visible [65]. L'absorption peut être utilisée de manière quantitative, pour obtenir la concentration d'un échantillon. Il peut être également utilisé de manière qualitative, afin d'identifier un composé en faisant correspondre l'absorbance mesurée sur une plage de longueurs d'onde, appelé le spectre d'absorbance, aux données publiées.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [66], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde [67].

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [68]. Les molécules qui présentent un spectre d'absorption UV-visible sont celles qui absorbent des photons dont l'énergie correspond à des longueurs d'onde se situant dans le domaine 190 nm – 800 nm. Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible, l'énergie des électrons de valence augmentent. Le phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible est lié aux variations de l'énergie moléculaire de transitions électroniques [69].

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

loi de Beer-Lambert (équation (III.1)) sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

$$\log(I_0/I) = \varepsilon \ell C \quad (\text{III.1})$$

C : (en mol.m⁻³) est la concentration de la substance.

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

ε : (en m³.mol⁻¹.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution.

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident [69].

Le spectrophotomètre utilisé pour l'analyse des échantillons de solutions aqueuses de phénol des travaux présentés [3,4] est de marque EVOLUTION 201 (Figure III.1). Il est relié à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et spectres et les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz avec un trajet optique égal à 1 cm.



Figure III.1: Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201) [4].

III.2.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques [70]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde très petite pour avoir des diffractions par les plans réticulaires (hkl) tridimensionnels [16,36]. Le diffractomètre utilisé pour l'analyse des échantillons de dioxyde de manganèse synthétisés dans les travaux présentés [3,4] est de marque Rigaku (MiniFlex), le dispositif est représenté sur la Figure III.2 suivante :



Figure III.2 : Diffractomètre Rigaku [4].

III.2.3. Dispositif expérimental

Les techniques électrochimiques utilisées sont réalisées à partir d'un dispositif expérimental qui se compose d'une cellule électrochimique dans laquelle sont plongées trois électrodes :

- ✓ **Electrode de travail (ET)** : c'est une plaque en acier inoxydable notée par SS (stainless steel) avec un pourcentage 1% de titane, 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), son potentiel est de 0,655 V/ENH.
- ✓ **Contre électrode (CE)** : une plaque de platine (Pt) qui assure le passage du courant électrique dans la cellule.

Ces électrodes sont reliées à un Potentiostat/Galvanostat de marque AutoLab (PGSTAT 302N) [3,4] et le dispositif expérimental est illustré sur la Figure III.3 suivante :



Figure III.3: Dispositif expérimental utilisé [3].

III.2.4. Modes opératoires

III.2.5.1. Synthèse du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse employé pour l'élimination du phénol par les procédés présentés dans ce manuscrit a été obtenu par voie électrochimique et par voie hydrothermale.

➤ **Synthèse électrochimiques de MnO_2**

La synthèse des films de MnO_2 (MnO_2/SS) est réalisée par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans la solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydraté ($MnSO_4 \cdot H_2O$: BIOCHEM) à température ambiante par chronoampérométrie à potentiel imposé 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. L'électrode (MnO_2/SS) obtenue est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée à température ambiante [3].

➤ **Synthèse hydrothermale de MnO_2**

La synthèse des poudres MnO_2 par voie hydrothermale est réalisée en utilisant une solution aqueuse de $MnSO_4 \cdot H_2O$ (BIOCHEM) (0,3 M) et $Na_2S_2O_8$ (EMSURE) à la même concentration. Cette solution portée à une température élevée dans une étuve durant 24 h. Après filtration, la poudre noire obtenue est rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchée à 60 °C.

III.2.5.2. Dégradation du phénol

➤ **Dégradation électrochimique du phénol**

La dégradation du phénol est réalisée par oxydation électrochimique en utilisant la chronoamperométrie à potentiel imposé durant 4 h sur une électrode à base du film du dioxyde de manganèse électrodéposé sur une électrode en acier inoxydable. L'optimisation de ce procédé est réalisée en faisant varier le potentiel imposé, la concentration initiale en phénol et le pH.

➤ Dégradation spontanée du phénol

La dégradation spontanée du phénol est réalisée par interaction, à température ambiante, d'une quantité de poudre MnO_2 avec le phénol durant 24 h en utilisant un agitateur magnétique. Ce procédé est réalisé en variant le pH, la concentration initiale en phénol et la masse de la poudre de MnO_2 .

Pour chaque procédé, et selon les conditions expérimentales, le pH des solutions mesuré à l'aide d'un pH-mètre (WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTATTEN) est ajusté par ajout de quelques gouttes de H_2SO_4 (ALDRICH) ou NaOH (SIGMA-ALDRICH). Les solutions sont agitées continuellement durant les expériences en utilisant un agitateur (VELP SCIENTIFICA). Des prélèvements de la solution traitée ont été effectués durant le procédé de traitement et les échantillons sont analysés par spectroscopie UV-visible [3,4].

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Synthèse et caractérisation du dioxyde de manganèse

III.3.1.1. Synthèse de MnO_2 par voie électrochimique

La synthèse électrochimique des films de MnO_2 (MnO_2/SS) développée ci-dessus est réalisée par oxydation des ions Mn^{2+} sur une électrode d'acier inoxydable par chronoampérométrie à potentiel imposé durant 3600 s. Le chronoampérogramme enregistré est représenté sur la Figure III.4). Un film mince noir et très adhérent est observé sur l'électrode de travail à la fin de l'électrolyse [3].

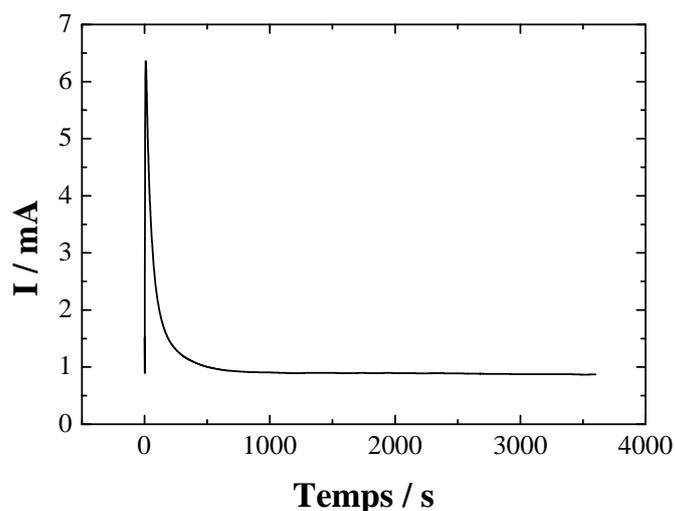
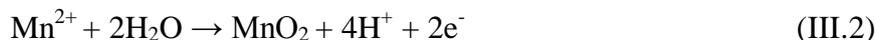


Figure III.4: Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de MnO_2/SS [3].

Le mécanisme de formation MnO_2 à partir de l'oxydation des ions Mn^{2+} en milieu acide est selon la réaction globale (III.2) :



III.3.1.2. Synthèse de MnO_2 par voie hydrothermale

La synthèse du dioxyde de manganèse par voie hydrothermale a permis d'obtenir une poudre fine et noire. Le mécanisme réactionnel de formation de MnO_2 hydrothermal correspond à la réaction (III.3) suivante [4].



III.3.1.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX du dioxyde de manganèse par voies hydrothermale et électrochimique est représentée sur la Figure III.5. D'après les diffractogrammes, les pics situés à $2\theta \approx 22, 37, 43, 56$ et $65-68^\circ$ correspondent à la variété cristalline $\gamma\text{-MnO}_2$ avec la prédominance de la ramsdellite. Par ailleurs, le MnO_2 hydrothermal est plus cristallin que le MnO_2 électrochimique qui présente des pics plus larges indiquant également une taille des particules plus petite par rapport à MnO_2 hydrothermal [3,4].

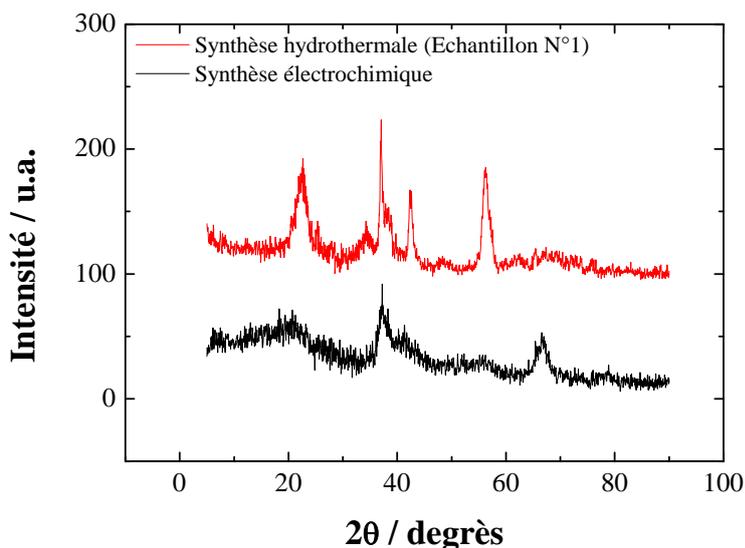


Figure III.5 : Comparaison des spectres DRX des poudres de MnO_2 produite par voies hydrothermale et électrochimique [4].

III.3.2. Procédés de dégradation du phénol

Le traitement des solutions de phénol par les deux procédés électrochimique et spontané est réalisé à température ambiante et sous agitation. Le taux de dégradation du phénol est calculé à partir de l'équation (III.4) :

$$\text{Taux de dégradation}(\%) = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad \text{(III.4)}$$

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 UV-visible du phénol ainsi que les courbes d'étalonnage réalisées à 210 nm et 270 nm sont illustrés sur la Figure III.6.

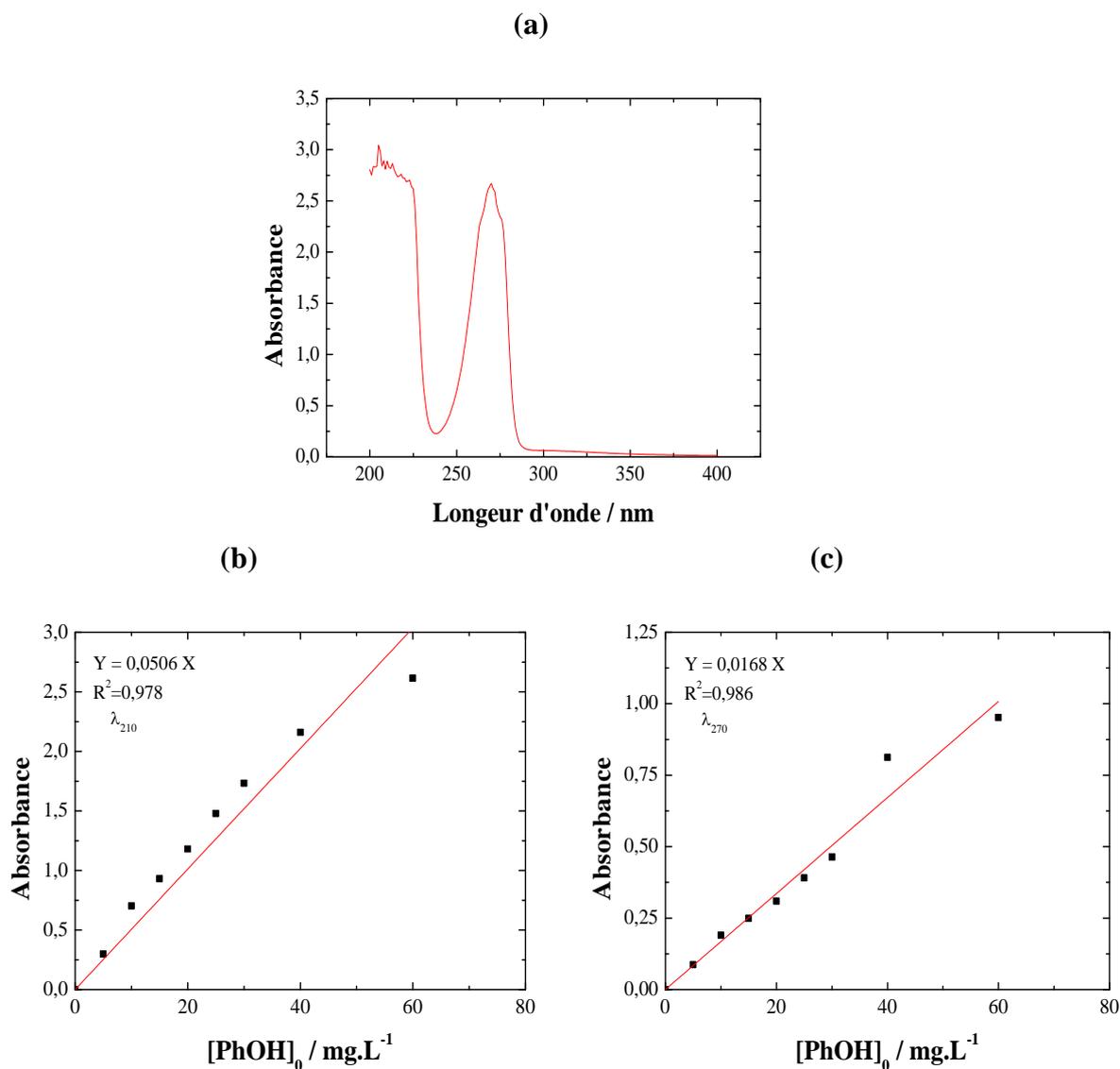


Figure III.6 : (a) Spectre UV-visible du phénol, (b) et (c) courbes d'étalonnage à 210 nm et 270 nm respectivement [3,4].

III.3.2.1. Dégradation électrochimique du phénol

Le procédé de dégradation électrochimique du phénol est réalisé par chronoamperométrie à potentiel imposé sur une électrode à base de film MnO_2/SS [3]. Les résultats obtenus ont montré que ce procédé est efficace pour le traitement des solutions aqueuses de phénol. En effet, l'optimisation de ce procédé réalisé par l'étude de l'influence des paramètres opératoires (potentiel imposé (E), la concentration initiale en phénol ($[\text{PhOH}]_0$) et le pH) a montré qu'un taux optimal de dégradation du phénol atteint 80,31 % au bout de 4 h d'électrolyse.

L'efficacité de ce procédé est également prouvée par l'utilisation du dioxyde de manganèse électrodéposé sur l'acier inoxydable comme matériau de dépollution. Les tests de répétitivité effectués dans les conditions optimales ont prouvé que l'électrode MnO_2/SS est très performante et qu'elle peut être utilisée plusieurs fois comme le montre la Figure III.7 [3]. A noter que la 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 ont montré 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 III.7 (a)) et de 73,71 % (pour le 1^{er} test) à 56 % (pour le 2^{ème} test) correspondant à λ_{270} (Figure III.7 (b)). Le taux de dégradation baisse légèrement pour la 3^{ème} et le 4^{ème} par conséquent, l'électrode peut être utilisée plusieurs fois [3].

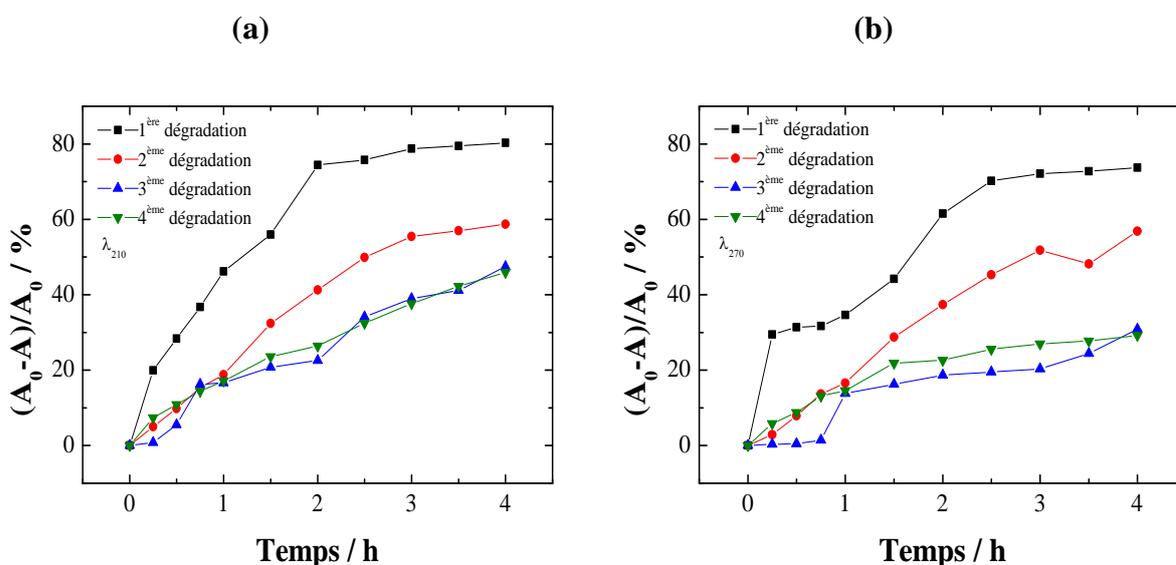


Figure III.7 : Cinétique de dégradation du phénol en fonction du nombre de solutions traitées (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} [3].

L'étude cinétique de dégradation électrochimique du phénol illustrée sur la Figure III.8 a montré que la cinétique est d'ordre 1 avec des constantes vitesses apparentes K_{app} qui diminuent lorsque le nombre de tests augmente. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau III.1 [3].

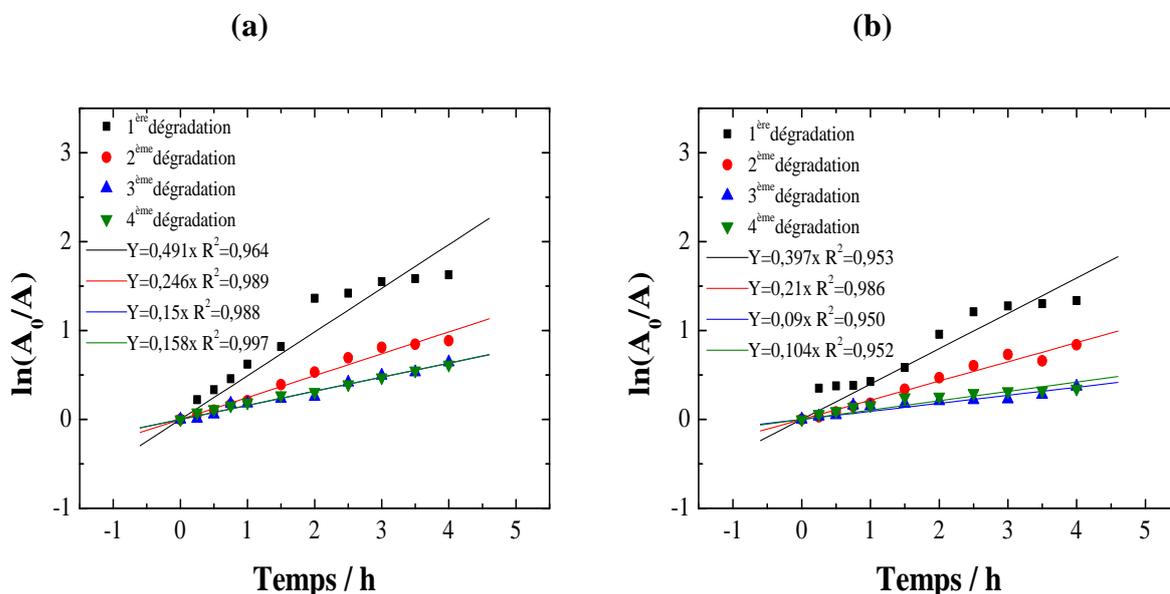


Figure III.8 : Effet du nombre des solutions à traitées sur la cinétique $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} (courbes tirées de la Figure III.7).

Tableau III.1 : Taux de dégradation du phénol et valeur de K_{app} pour les quatre tests de dégradation [3].

Nombre de test	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})	Taux de dégradation (%)	K_{app} (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

III.3.2.2. Dégradation spontanée du phénol

Le procédé de dégradation spontanée du phénol est basé sur l'interaction de ce polluant avec la poudre MnO_2 hydrothermale [4]. Les résultats de cette étude ont montré que les paramètres opératoires étudiés tels que, la concentration initiale en phénol $[PhOH]_0$, la masse du dioxyde

de manganèse et le pH ont une influence notable sur la cinétique de dégradation du phénol. Par exemple, l'étude de l'influence de la quantité de MnO_2 hydrothermale introduite en solution sur la cinétique de dégradation du phénol représentée sur la Figure III.9, montre bien que la quantité de MnO_2 utilisée influe de manière significative sur le taux de dégradation du phénol. Plus la quantité de MnO_2 introduite dans la solution à traiter est importante, meilleure est la dégradation du phénol avec un taux de près de 95 % à $\lambda = 210$ nm (Figure III.9 (a)) et près de 80 % à $\lambda = 270$ nm (Figure III.9 (b)) obtenus en utilisant une quantité de 6 mg de MnO_2 [4].

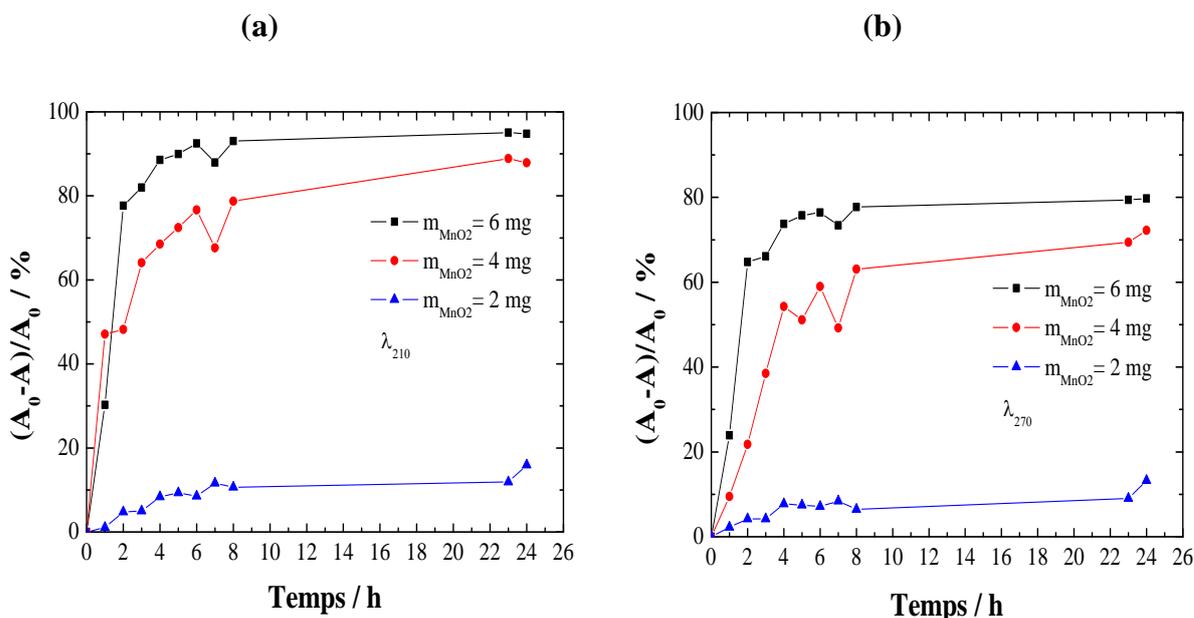


Figure III.9 : Effet de la masse de MnO_2 sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à λ_{210} et λ_{270} respectivement [4].

Le tracé de $\ln(A_0/A)$ en fonction de temps représenté sur la Figure III.10 montre que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 et la valeur de la constante de vitesse K_{app} est inversement proportionnelle à la quantité de dioxyde de manganèse utilisée observée à λ_{210} (Figure III.10 (a)) et λ_{270} (Figure III.10 (b)). Les résultats correspondant au taux de dégradation du phénol et la constante de vitesse apparente à différentes masses de MnO_2 sont regroupés dans le Tableau III.2.

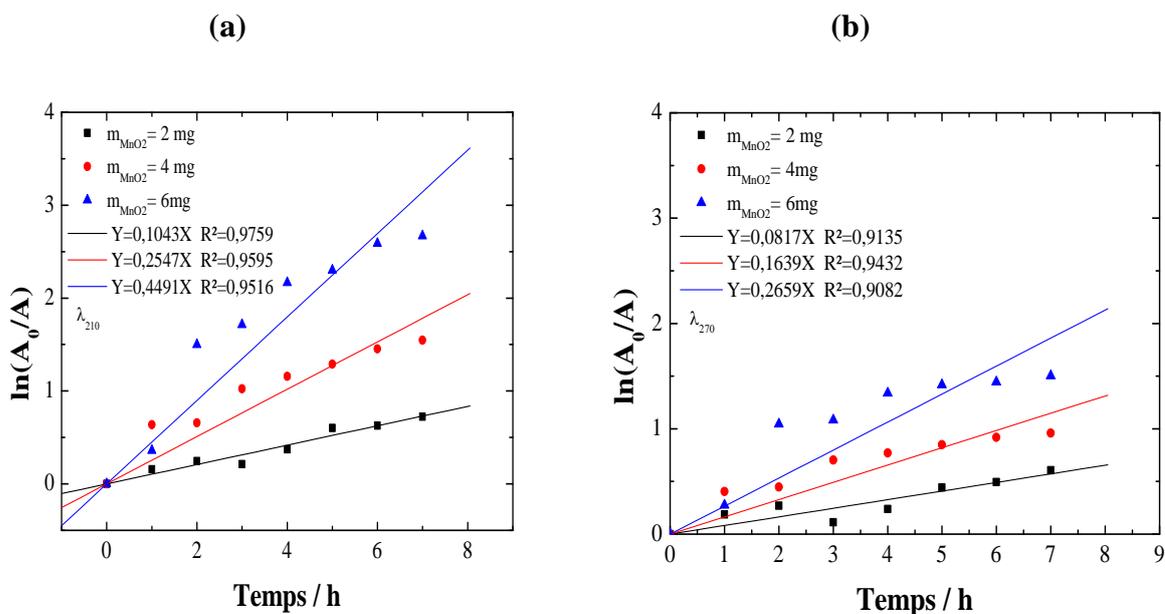


Figure III.10 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} (courbes tirées de la Figure III.9).

Tableau III.2 : Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différentes masses de MnO_2 avec [4].

Masse (mg)	λ_{210}		λ_{270}	
	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})	Taux de dégradation (%)	K_{app} (h^{-1})
2	15,95	0,104	13,26	0,082
4	87,9	0,255	72,23	0,164
6	94,79	0,449	79,73	0,266

Les résultats de cette étude montrent que le procédé de dégradation spontanée du phénol est efficace grâce à l'utilisation du dioxyde de manganèse synthétisé par voie hydrothermale. L'optimisation de ce procédé a montré que la vitesse de dégradation du phénol est proportionnelle à l'augmentation de la quantité en MnO_2 et elle est inversement proportionnelle à la concentration initiale en phénol.

III.3.3. Comparaison des procédés de dégradation du phénol

L'efficacité des deux procédés de traitement du phénol développés dans ce chapitre est liée d'une part, à la méthode de synthèse du dioxyde de manganèse et d'autre part, à la technique de dépollution employée. Le dioxyde de manganèse a été utilisé dans les deux procédés toutefois, la méthode de synthèse de cet oxyde est différente. Dans le premier procédé de dégradation électrochimique du phénol, l'électrode utilisée est à base de film MnO_2 obtenu par voie électrochimique et dans le second procédé de dégradation spontanée du phénol, l'oxyde a été obtenu par voie hydrothermale.

III.3.3.1. Influence de la méthode de synthèse de MnO_2 sur le procédé de dépollution

Afin d'étudier l'influence de la technique de synthèse du MnO_2 sur l'efficacité du procédé de dégradation du phénol, des solutions aqueuses de phénol préparées dans les mêmes conditions ont été traitées par le procédé de dégradation spontanée en testant trois types de poudres : MnO_2 synthétisé par voie hydrothermale, MnO_2 synthétisé par voie électrochimique issue des films de MnO_2 électrodéposé sur une électrode d'acier inoxydable et enfin MnO_2 électrolytique commercial (EMD). Le taux de dégradation du phénol en fonction du temps est représenté sur la Figure III.11.

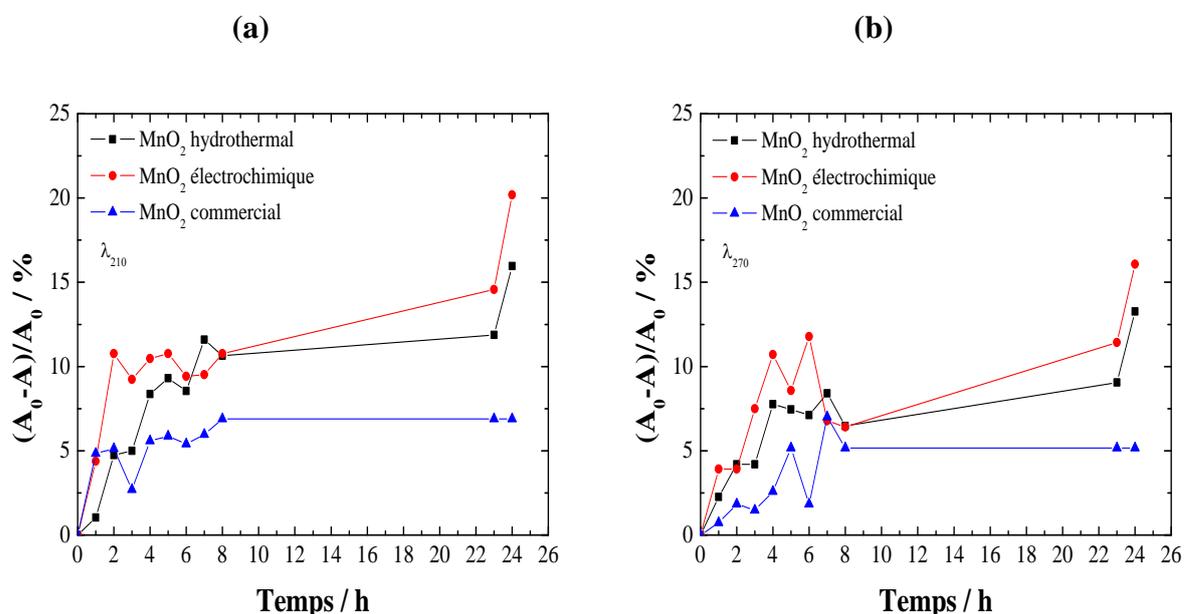


Figure III.11 : Effet de la nature de la poudre MnO_2 sur le taux de dégradation du phénol : (a) à λ_{210} et (b) à λ_{270} [4].

Cette figure montre que les trois courbes tracées présentent une allure similaire. Néanmoins, le taux de dégradation du phénol après 24 h de traitement est légèrement plus élevé en utilisant la poudre de MnO_2 synthétisée par voie électrochimique (MnO_2/SS) que celle obtenue par voie hydrothermale. Quant à la poudre commerciale (EMD), elle est moins active par rapport aux autres poudres avec des taux de dégradation plus faible à λ_{210} (Figure III.11 (a)) et λ_{270} (Figure III.11 (b)). Par conséquent, la technique de synthèse du dioxyde de manganèse influe sur les propriétés de ce matériau et donc sur les performances du procédé de dépollution.

III.3.3.2. Choix du procédé de dépollution du phénol

Afin de comparer ces procédés, il est important de souligner que les paramètres opératoires communs à savoir la concentration initiale en phénol et le pH utilisés dans les deux procédés sont identiques. Après examen des résultats obtenus de l'optimisation des deux procédés, il s'avère que les meilleurs taux de dégradation du phénol (supérieur à 80 %) sont obtenus pour des solutions acides de phénol avec une cinétique d'ordre 1 dans les deux cas. Toutefois, les constantes de vitesse K_{app} obtenus sont plus élevées dans le cas du procédé électrochimique. Par conséquent, les deux procédés de dépollution du phénol étudiés sont efficaces pour le traitement des eaux chargées en phénol.

Il est également important de souligner que la durée de traitement est différente dans les deux procédés. En effet, le procédé de dégradation électrochimique est appliqué pendant 4 h par contre, la dégradation spontanée par interaction du polluant avec le dioxyde de manganèse dure 24 h. Le temps est un facteur non négligeable dans le choix d'un procédé de dépollution. Sur ce point, le procédé électrochimique est plus avantageux. Néanmoins, l'efficacité de ce procédé nécessite de l'énergie, ce qui rend l'opération plus coûteuse. En outre, le développement de nouvelles méthodes moins coûteuses et respectueuses de l'environnement est très intéressant. Ainsi, le second procédé, permet la dégradation spontanée et efficace du phénol dans des conditions douces et surtout sans apport d'énergie ce qui le rend intéressant.

Par conséquent, les procédés de dépollution du phénol présentés dans ce mémoire sont prometteurs pour la dégradation du phénol et peuvent être préconisés pour le traitement des eaux chargées en d'autres polluants organiques non biodégradables tels que les colorants, les pesticides, etc. Néanmoins, des tests sur des effluents réels et une étude technico-économique sera décisive dans le choix du procédé de traitement.

Conclusion

Conclusion

Ce mémoire avait pour objectif de comparer deux procédés de traitement du phénol par le dioxyde de manganèse : un procédé de dégradation électrochimique du phénol par chronoampérométrie en utilisant une électrode à base de film MnO_2 électrodéposé sur une électrode d'acier inoxydable (MnO_2/SS) [3] et un procédé de dégradation spontanée du phénol basé sur l'interaction du phénol avec la poudre de dioxyde de manganèse MnO_2 synthétisé par voie hydrothermale [4].

La caractérisation structurale, par diffraction des rayons X, du dioxyde de manganèse utilisé pour la dégradation du phénol par les deux procédés a mis en évidence la présence de la variété γ - MnO_2 quelle que soit la méthode de synthèse utilisée (électrochimique ou hydrothermale) toutefois, la taille des particules est plus fine dans le cas du MnO_2 électrolytique.

L'étude comparative des deux procédés de dégradation du phénol a été réalisée en se basant sur des paramètres opératoires communs identiques à savoir la concentration initiale en phénol et le pH. Après examen des résultats obtenus de l'optimisation de ces deux procédés, il s'avère que les meilleurs taux de dégradation du phénol (supérieur à 80 %) sont obtenus pour des solutions acides de phénol avec une cinétique de dégradation d'ordre 1 dans les deux procédés.

Les résultats de cette étude ont également montré que la technique de synthèse du dioxyde de manganèse influe sur les performances du procédé de dépollution, où il a été observé que le taux de dégradation du phénol en utilisant le MnO_2 synthétisé par voie électrochimique est légèrement plus élevé que celui obtenu par voie hydrothermale avec des constantes de vitesse K_{app} plus élevées dans le cas du procédé électrochimique.

Le temps est un facteur non négligeable dans le choix d'un procédé de dépollution. En effet, la durée du traitement électrochimique est de 4 h par contre, celle du traitement spontané du polluant est de 24 h. Sur ce point, le procédé électrochimique est plus avantageux. Néanmoins, l'efficacité de ce procédé nécessite de l'énergie, ce qui rend l'opération plus coûteuse. En outre, le second procédé, moins coûteux et respectueux de l'environnement, permet la dégradation

spontanée et efficace du phénol dans des conditions douces et surtout sans apport d'énergie ce qui le rend intéressant.

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que les deux procédés de dégradation du phénol par le dioxyde de manganèse présentés dans ce mémoire sont efficaces et prometteurs pour la dépollution du phénol et peuvent être préconisés pour le traitement des eaux chargées en d'autres polluants organiques non biodégradables tels que les colorants, les pesticides, etc. Il est donc important de tester ces procédés sur des effluents réels et d'évaluer leur aspect technico-économique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H. Bouallala, H. Boumezrag, «Etudes de la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde d'Antimoine de formule Sb_2O_3 », mémoire de Master, Université d'Adrar (2017).
- [2] S. Chergui – Bouafia, R. Alloune, Revue des Energies Renouvelables ICRES D Tlemcen, 07 (2007) 163 – 170.
- [3] Y. Ait Jaoud, C. Dehouche, « Etude d'un procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films de dioxyde de manganèse », mémoire de Master, Université de Bejaia (2019).
- [4] L. Bounab, M. Teffah, « Synthèse de MnO_2 par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution », mémoire de Master, Université de Bejaia (2019).
- [5] H. Ikeda, T. Saito, H. Tamura, Manganese Dioxide Symposium, 1 (1975) 384-401.
- [6] S. Ganesan, G. Prabhu, B.N. Popov, Surface and Coatings Technology, 238 (2014) 143-151.
- [7] N. Cherchour, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », thèse de Doctorat, en cotutelle, Université de Bejaia et Université de Paris VI (2012).
- [8] B. Messaoudi, « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », thèse de Doctorat d'état, Université de Sétif (2003).
- [9] J.E. Post, Proceeding of National Academy of Sciences of the United States of America, 96 (7) (1999) 3447-3454.
- [10] R. Abi-Hourira, W. Elkial, « Etude de la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde de manganèse de formule MnO_2 », mémoire de Master, Université d'Adrar (2017).
- [11] H. Men, P. Gao, Y. Sun, Y. Chen, X. Wang, L. Wang, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9021-9026.
- [12] Y.C. Zhang, T. Qiao, X.Y. Hu, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 4093-4097.
- [13] M. Ndjeri-Ndjouhou, « Synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée : application à la dégradation du glyphosate », Thèse de Doctorat, Université d'Evry val d'Essonne (2012).
- [14] O. Belgherbi, «Obtention du dioxyde de manganèse électrochimiquement actif par méthode sol-gel», mémoire de Magister, Université de Sétif (2018).

- [15] N. Mimi « Les nanomatériaux : contribution à la synthèse et à la caractérisation de bioxyde de manganèse nano structuré », mémoire de Magister, Université de Bejaia (2006).
- [16] L. Ramdani, H. Bouchène, « Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de la pile Zn/MnO₂ », mémoire de Master, Université de Bejaia (2013).
- [17] A. Bahloul, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ », thèse de Doctorat, Université de Setif (2011).
- [18] E. Chalmin, « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2003).
- [19] M-C. Makhloufi « L'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de Mn et le composite PPy/TiO₂ en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution », mémoire de Magister, Université de Bejaia (2016).
- [20] C.M. Julien, M. Massot, Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria (2004) 1-17.
- [21] S. Turner, J. E. Post, American Mineralogist, 73 (1988) 1155-1161.
- [22] F. Moulai, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO₂ massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques et de type commercial », mémoire de magister, Université de Sétif (2010).
- [23] A.K. Bogush, V.I. Pavlov, L.V. Balyko, Crystal Research and Technology, 18 (1983) 589-589.
- [24] J.A.M. Van Roosmalen, E.H.P. Cordfunke, Journal of Solid State Chemistry, 110(1) (1994) 106-108.
- [25] M. Verelst, N. Rangavittal, C.N.R. Rao, Journal of Solid State Chemistry, 104 (1993) 74-80.
- [26] R. Giovanoli, U. Lenenberger, Helvetica Chimica Acta, 52 (1969) 2333-2347.
- [27] H. Bouchareb, « Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II », mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [28] C. R. Demazeau, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Série IIC 2 (14) (1999) 685-692.
- [29] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka, Annales de Chimie Science des Matériaux 27 (6) (2002) 15-36.
- [30] I. Boudraa, « Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons x des phosphates mixtes des métaux à valences ii, iii et v », mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).

- [31] A. Rabenau, *Angewandte, Chemie International Edition in English*, 24 (1985) 1026-1040.
- [32] Belhamel, « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », thèse de Magister, Université de Sétif (1994).
- [33] 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).
- [34] INRS, *Fiche Toxicologique N°52*, Edition (1997).
- [35] M. Adrien, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs », thèse de Doctorat, Université François – Rabelais de Tours, France (2016).
- [36] F. Announ, K. Chaou, « Modélisation par les plans d'expérience d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO_2/Ti », mémoire de Master, Université de Bejaia (2018).
- [37] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, A Pilleret, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9746-9755.
- [38] N. Benabdelhak, « Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation électrochimique du bleu de méthylène sur une électrode de MnO_2/Ti », mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).
- [39] INERIS, « Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [40] B. Charriere, « Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt », thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).
- [41] Organisation Mondiale de la Santé, « Environmental health criteria for chlorophenols », (1987).
- [42] L.A. Pacheco Palencia, « Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (*Euterpe Oleracea* Mart) », PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).
- [43] L. Layton, « Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BsPA », *Washington Post*, U.S.A (2010).
- [44] B. Harzallah, « Étude de la biodégradation de composés phénoliques par le microbiote des effluents de la raffinerie de pétrole de Skikda. Caractérisation moléculaire des bactéries et du processus enzymatique mis en œuvre », thèse de Doctorat, Université de Constantine (2018).

- [45] N. Bonnard, M-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, S. Miraval, O. Schneider, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (2008).
- [46] A. Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence de HPA de type DAWSON », thèse de Doctorat, Université de Annaba (2015).
- [47] Z. Haddoum, O. Maouche, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux $\text{LaNO}_3/\text{SBA-15}$ », mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [48] A. Elguidoumi, « Étude de l'élimination du phénol en milieu aqueux par procédés d'adsorption et oxydation catalytique », thèse de Doctorat, Université sidi Mohammed ben Abdellah, Maroc (2017).
- [49] M. Ehtash, « Purification des eaux polluées par de phénol dans un pertracteur à disque tournant », Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France (2011).
- [50] S. Horikoshi, H. Hidaka, H. Serpone, *Chemical Physics Letters*, 376 (2003) 475-480.
- [51] Journal Officiel de la République Algérienne N°26 24 Rabie El Aouel 1427, 23 avril 2006.
- [52] R.A. Goyer, M.A. Lehimen, « Toxicology of trace elements », Edition John Willey and Sons (1977).
- [53] M. Medhahed, Y. Sidi Yekhlef, « Adsorption du phénol par des adsorbants naturels », mémoire de Master, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib, Ain Témouchent (2017).
- [54] H. Guenounou Yahiaoui, « Modélisation et optimisation des procédés d'adsorption sur du charbon actif dans les réacteurs à lit fixe. Application au traitement des eaux phénoliques », mémoire de Magister, Université de Bejaia (2013).
- [55] S. Cheurfa, S. Benamara, « Etude de l'élimination de phénol du milieu aqueux par extraction liquide-liquide en utilisant le liquide ionique hexafluorophosphate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium », mémoire de Master, Université de Bejaia (2017).
- [56] E. Fourest, « Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industriels en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés », thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble, France (1993).
- [57] G. Libralato, A. Volpi Ghirardini, F. Avezzi, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 928-936.
- [58] E. Poulin, J-F. Blais, G. Mercier, Transformation of Red Mud from Aluminium Industry into a Coagulant for Wastewater Treatment, *Hydrometallurgy*, 92 (2008) 16-25.
- [59] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1739-1758.
- [60] J-C. Boeglin, *Technique de l'Ingénieur*, J3942 (1998).
- [61] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).

- [62] C. Manole Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants, organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [63] A. Khalfa, « Elimination de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée », thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (2018).
- [64] Z. Benboudjema, K. Nedjma, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthylorange et jaune brillant) par voie électrochimique », mémoire de Master, Université de Bejaia (2016).
- [65] N. Yahiaoui, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de Magister Université de Tizi Ouzou (2012).
- [66] S. Ramdani, F. Soltana, « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero-Crossing », mémoire d'Ingénieur Université A. M Bejaia (2003).
- [67] R. Meyer, C. Denier « Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bulletin de l'Union des Physiciens 784 (1996) 895 – 908.
- [68] A. Benaissa, « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », thèse de Doctorat, Université de Constantine (2011).
- [69] L. Boukemara, « Etude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxy-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, mémoire Magister Université de Constantine (2009).
- [70] N. Harfouche, « Electrodéposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie lithium-ion et de protection contre la corrosion » thèse de Doctorat, Université de Toulon, France (2016).

Résumé

Les procédés électrochimiques d'oxydation sont des procédés modernes de dépollution et qui peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. Par ailleurs, de nouvelles techniques peu coûteuses et respectueuses de l'environnement, sont également intéressantes. Cette étude consiste à comparer deux procédés de dégradation du phénol : un procédé de dégradation électrochimique du phénol et un procédé de dégradation spontanée du phénol basé sur l'interaction du phénol avec la poudre de MnO_2 synthétisé par voie hydrothermale. Cette étude a montré que les deux procédés permettent d'obtenir des taux de dégradation du phénol supérieurs à 80 % pour des solutions acides de phénol. Par conséquent, les deux procédés étudiés sont efficaces et prometteurs pour la dégradation du phénol voire d'autres effluents industriels contenant des composés organiques récalcitrants et toxiques.

Mots-clés : traitement électrochimique, dégradation spontanée, phénol, MnO_2 .

Abstract

Electrochemical oxidation processes are modern methods of depollution and can be applied to a large number of pollutants. In addition, new techniques that are inexpensive and environmentally friendly are also interesting. This study compares two processes of phenol degradation: a process for the electrochemical degradation of phenol and a process for the spontaneous degradation of phenol based on the interaction of phenol with hydrothermally synthesized MnO_2 powder. This study showed that both processes yield phenol degradation rates greater than 80 % for acidic solutions of phenol. Therefore, the two processes studied are effective and promising for the degradation of phenol or other industrial effluents containing recalcitrant and toxic organic compounds.

Keywords : electrochemical treatment, spontaneous degradation, phenol, MnO_2 .