

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane Mira-Bejaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés
Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par

BOUMEZIRENE Nassim

MOUSSAOUI Belaid

Thème

***Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation
spontanée du phénol par la poudre de dioxyde de manganèse***

Soutenu le 14/10/2021

Devant le jury composé de

M ^{me} N. BRINIS	Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa	Présidente
M ^{me} K. AOUDIA	Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa	Examinatrice
M ^{me} N. CHERCHOUR	Maître de Conférences à l'Université de Bejaïa	Encadreur

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE), Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université de Bejaia.

Tout d'abord, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir guidés à travers nos choix et notre travail.

Nous adressons nos vifs remerciements et notre gratitude à notre promotrice Madame N. CHERCHOUR, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, qui a la gentillesse de nous avoir proposée ce sujet. Nous voudrions également lui exprimer nos remerciements pour sa disponibilité, ses orientations, ses précieux conseils scientifiques qu'elle nous a prodigués tout le long de ce travail.

Nous remercions M^{elle} D. TAKHEDMIT, Doctorante au laboratoire LECVE, de nous avoir aidée tous le long de ce travail

Nous tenons à remercier profondément tous les membres de jury, Madame N. BRINIS, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, qui présidera le jury de soutenance et Madame K. AOUDIA, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour avoir accepté de valoriser et juger ce travail.

On tient à remercier aussi M^{me} BRADAI et M^{me} BENAMOUR pour les analyses UV-Visible.

A toute personne qui a contribué d'une façon ou d'une autre à l'accomplissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en signe de respect à :

Mes très chers parents que j'aime et qui m'ont toujours encouragée et soutenue durant toute ma carrière d'étude.

A mes frères : Nasserdin, Abderahime, Fahem, Syfax.

A toutes mes chères sœurs pour leur soutien et leur amour .

Aux petits de la famille Wail et Adem .

A mon ami et binôme Nassim et toute sa famille.

A mes chères amis : Cherif, Lyes et tous mes amis d'étude.

A ma chère amie T. Dyhia.

A tous mes amis de ma section.

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

Moussaoui Belaid

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*Mes chers parents, aucun mot ne serait exprimé
l'immense amour que je vous porte, ni la profonde
gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts
et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de
consentir pour moi, et mon bien-être.*

*A mes frères Nadjib, Tahar, Hocine, Belkacem et
Fouad.*

A mes sœurs Yassmina, Assia, Dida et Ryma.

A mon binôme Belaid et toute sa famille.

A mes amis Ouardia, Ali, Maamer, Hamouch.

A toute personne qui m'aime.

Nassim

Liste des abréviations

Å : Angström

A : Absorbance

AMD : Dioxyde de Manganèse Activé

C : Concentration des espèces absorbantes (mol.L^{-1})

CMD : Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique

EMD : Dioxyde de Manganèse Electrolytique

I : Intensité de la lumière transmise

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée

ℓ : Distance traversée par la lumière (cm)

NMD : Minerais naturels

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

UV : Ultra-violet

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Liste des Figures

Figure I.1 : Spectre UV du phénol.....	5
Figure II.1 : Structures cristallographiques des oxydes de manganèse : (a) Pyrolusite, (b) Ramsdelite, (c) Cryptomelane, (d) Ni-Todorokite, (e) OMS-5, (f) Birnessite et (g) Spinel.....	20
Figure III. 1 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	34
Figure IV.1 : Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201).....	39
Figure V.1 : Spectre UV-Visible du phénol.....	40
Figure V.2 : Effet de $[PhOH]_0$ sur la cinétique de la dégradation du phénol à λ_{210} et à λ_{270} , $pH = 2$, $m_{MnO_2} = 7$ mg et T_{amb}	41
Figure V.3 Spectres UV-visible enregistrés durant le traitement d'une solution de phénol. $[PhOH]_0 = 40$ mg.L ⁻¹ , $pH=2,5$, $m_{MnO_2} = 5$ mg.....	42
Figure V.4 : Tracé de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps à λ_{210} et à λ_{270} , (courbes tirées de la Figure V.2).....	42
Figure V.5 Effet de la lumière sur la dégradation du phénol. $[PhOH]_0 = 20$ mg.L ⁻¹ , $pH=3$, $m_{MnO_2} = 7$ mg et T_{am}	44
Figure V.6 : Diagrammes des résidus à λ_{210} et à λ_{270}	51
Figure V.7 : Courbes des effets d'interaction à λ_{210} entre : (a) la $[PhOH]_0$ et le pH , (b) : la $[PhOH]_0$ et la m_{MnO_2} et (c) le pH et la m_{MnO_2}	52
Figure V.8 : Courbes des effets d'interaction à λ_{270} entre : (a) la $[PhOH]_0$ et le pH , (b) : la $[PhOH]_0$ et la m_{MnO_2} et (c) le pH et la m_{MnO_2}	53
Figure V.9 : Courbes iso-réponses à λ_{210} . (a) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_2 : pH ; (b) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_3 : m_{MnO_2} et (c) dans le plan x_2 : pH et x_3 : m_{MnO_2}	55
Figure V.10 : Courbes iso-réponses à λ_{270} . (a) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_2 : pH ; (b) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_3 : m_{MnO_2} et (c) dans le plan x_2 : pH et x_3 : m_{MnO_2}	57

Liste des Tableaux

<i>Tableau I.1 : Propriétés du phénol</i>	4
<i>Tableau II.1 : Structures cristallines des oxydes de manganèse</i>	18
<i>Tableau II.2 : Porosité, conductivité et performances électrochimiques des différentes structures du MnO₂</i>	21
<i>Tableau III. 1 : Matrice d'un plan d'expériences 2³ et résultats expérimentaux</i>	34
<i>Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés</i>	38
<i>Tableau V.1 : Valeurs du taux de dégradations et de vitesse apparente (K_{app}) à différentes concentrations initiales en phénol, pH = 2, m_{MnO₂} = 7 mg et T_{amb}</i>	43
<i>Tableau V.2 : Valeurs de taux de dégradation et constantes de vitesse à différents pH, [PhOH]₀ = 20 mg.L⁻¹, m_{MnO₂} = 7 mg et T_{amb}</i>	43
<i>Tableau V.3: Valeurs de taux de dégradation et constantes de vitesse à différentes masse de dioxyde de manganèse (m_{MnO₂}), [PhOH]₀ = 20 mg.L⁻¹ et T_{amb}</i>	44
<i>Tableau V.4 : Valeurs des paramètres opératoire à différents niveaux</i>	45
<i>Tableau V.5 : Matrice des essais du plan factoriel à deux niveaux</i>	46
<i>Tableau V.6 : Matrice des essais au centre du domaine</i>	46
<i>Tableau V.7 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression</i>	47
<i>Tableau V.8 : Valeurs des t_j a des longueurs d'onde (λ₂₁₀ nm et λ₂₁₀)</i>	47
<i>Tableau V.9 : Valeurs des résidus (e_i) et les erreurs entre les valeurs prédites et expérimentales à λ₂₁₀</i>	50
<i>Tableau V.10 : Valeurs des résidus (e_i) et les erreurs entre les valeurs prédites et expérimentales à λ₂₇₀</i>	50

Introduction

La contamination des ressources en eau est un grave problème environnemental. La qualité de l'eau est en constante diminution en raison de l'existence de différents polluants tels que les colorants, les hormones synthétiques, le phénol, les substances chimiques et les produits pharmaceutiques. Le phénol est les composés phénoliques sont l'un des polluants organiques toxiques les plus persistants rejetés dans les effluents d'eaux usées, qui résistent à la dégradation environnementale par des processus chimiques, biologiques et photolytiques. Les principales sources de phénol sont les rejets des industries de transformation chimique telles que la production de pâte à papier, de produits pharmaceutiques, agrochimiques, pétrochimiques et de pesticides (**Alaa et al, 2020**). Néanmoins, ces composés sont considérés comme des polluants majeurs pour l'environnement d'après l'agence de protection de l'environnement aux Etats Unis EPA'S (United States Environmental Protection Agency) ils sont toxiques et cancérogènes, à cause de leur bioaccumulation. Ces composés sont stables et ont une solubilité significative dans l'eau, leur élimination jusqu'à un seuil non nocif, c'est-à-dire pour une concentration limite comprise entre 0,1 et 1,0 mg/L, n'est pas aisée (**Khalfa, 2018**). L'accumulation de ces polluants peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine en raison de leur toxicité, de leur capacité à perturber le système endocrinien et de leur comportement cancérogène (**Alaa et al., 2020**).

Dans ce contexte, plusieurs moyens conventionnels de traitement des eaux chargée on phénol ont été développés et ont permis de lutter efficacement contre se polluant (**Koyaouili, 2016**). Parmi ces derniers on distingue les procédés classiques et les procédés d'oxydation avancée (POA). Actuellement, les procédés d'oxydation avancée peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées. Ces procédés font appel à des sources d'espèces oxygénées très réactives, comme les radicaux $\bullet\text{OH}$, le peroxyde d'hydrogène, ... etc. Parmi ces derniers, nous trouvons la photodégradation catalytique ou photocatalyse qui apparait comme une technique prometteuse facile à mettre en œuvre et peu onéreuse (**Koyaouili, 2016**).

Le manganèse se présente naturellement sous forme de différentes variétés cristallographiques. D'autres, plus nombreuses encore, peuvent être obtenues au laboratoire grâce à des procédés physico-chimiques.

Plusieurs études s'intéressent au manganèse, d'une part pour ses propriétés d'adsorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux et d'autre part au large domaine de ses applications, notamment dans la métallurgie non ferreuse, la production des piles, les catalyseurs, les céramiques et dans l'industrie pharmaceutique (**Chalmin, 2003**).

Le but de notre travail est d'étudier la dégradation du phénol en utilisant le dioxyde de manganèse obtenu par voie hydrothermale. L'objectif recherché est de modéliser et d'optimiser, par la méthode des plans d'expériences, le procédé de dégradation spontanée du phénol par le dioxyde de manganèse.

Ce travail est réparti en cinq chapitres :

Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique du phénol et ses techniques d'élimination.

Le deuxième chapitre est consacré au dioxyde de manganèse, ses propriétés, ses procédés de synthèse et domaine d'application.

Le troisième chapitre résume l'ensemble des notions fondamentales relatives aux plans d'expériences incluant les plans factoriels complets à deux niveaux.

Dans le quatrième chapitre on présente les différentes techniques et conditions expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Le dernier chapitre est divisé en deux parties, la première présente les différents résultats obtenus de l'influence des paramètres opératoires étudiés sur la cinétique de dégradation du phénol, la seconde partie est consacrée à l'élaboration du modèle basé sur les plans factoriels complets à deux niveaux et l'optimisation du procédé étudié.

Et on finit par une conclusion résumant les résultats obtenus de cette étude.

Chapitre I

Revue bibliographique sur le phénol

I.1. Généralités sur le phénol

I.1.1. Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhardt inventa le nom de « phénol », nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle. Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous-produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants, ...etc. (Balaska, 2015).

I.1.2. Définition

Le phénol se présente sous la forme d'un solide cristallin, incolore, blanc ou rosé, soit comme un liquide à forte odeur, semblable à celle du goudron ou des médicaments, soit sous forme de solution. Sa solubilité dans l'eau est partielle à la température de la pièce et entière au-delà de 68 °C. Il est considéré comme étant un polluant majeur de l'eau et des sols, soit directement, soit comme intermédiaire de dégradation d'autres composés phénoliques d'après l'Agence de Protection de l'Environnement des États Unis (US EPA) (Touré, 1996).

Le phénol de formule brute C_6H_6O est composé d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique (Valeur Moyenne d'Exposition dans l'air des locaux de travail VME = 19 mg.m^{-3}) qui

provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine. On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon. A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air appelé procédé Hock. Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant.

Les composés phénoliques définissent un ensemble de substances appelées « tannins ». Ce sont des alcools aromatiques qui proviennent de végétaux, ils sont souvent des constituants très odoriférants, tels que la vanilline, le thymol, l'eugénol, ... etc. Les phénols sont les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Les phénols dérivés du toluène sont appelés crésols (Arris, 2008).

I.1.3. Propriétés du phénol

I.1.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le tableau I.1 regroupe quelques propriétés du phénol (Balaska, 2015).

Tableau I.1 : Propriétés 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
p _{ka} (25°C)	9,95

En plus des propriétés physiques du phénol, ce dernier absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption).

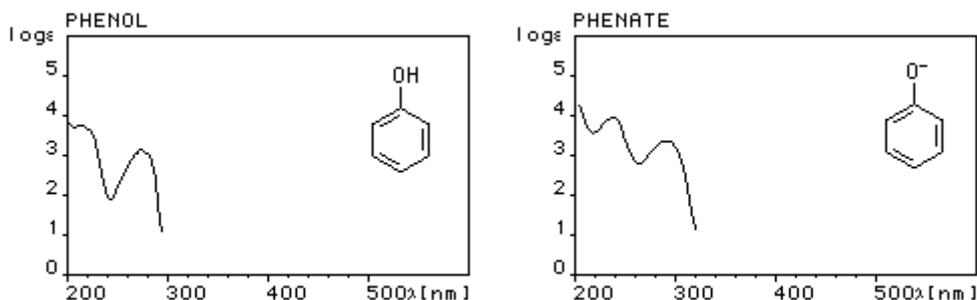


Figure I.1 : Spectre UV du phénol

I.1.3.2. Propriétés acido-basique

Le phénol est plus acide que les alcools de pKa du couple phénol/phénolate (pH_{OH}/PhO⁻) et de 9.95). En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après (**Ehtash, 2011**).

I.1.3.3. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium, ...etc. et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène (**Ehtash, 2011**).

I.1.4. Utilisation du phénol

Le phénol trouve plusieurs utilisations. En synthèse organique, il est à la base de la production d'un grand nombre de produits comme : le bisphénol A, des alkylphénols, des diphénols, des chlorophénols tels que le pentachlorophénol utilisé dans le traitement du bois, des nitrophénols, des aminophénols tels que le paraminophénol intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique et l'aniline qui est un intermédiaire important dans l'industrie des colorants azoïques. Il est également utilisé pour la fabrication des pesticides, lubrifiants, parfums, peintures, solvants, coke, matériaux isolants. Il sert aussi de désinfectant, d'anesthésiant et d'antiseptique généraux, et on le trouve dans un certain nombre de produits de consommation,

notamment les onguents, les gouttes pour les oreilles et le nez, les lotions pour boutons de fièvre, les gargarismes et bains de bouche, les gouttes pour soulager les maux de dents, les liniments, les pastilles et aérosols pour les maux de gorge ainsi que les lotions antiseptiques (El Gaidoumi, 2017).

I.1.5. Principales sources d'exposition

I.1.5.1. 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 (Khalifa, 2018).

I.1.5.2. 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 (Khalifa, 2018).

I.1.6. Toxicité et écotoxicité du phénol

I.1.6.1. Toxicité du phénol (Effet sur l'homme)

Le phénol est classé par l'Union Européenne comme mutagène catégorie III. La majorité des phénols et de leurs dérivés sont des substances toxiques. Beaucoup d'entre eux sont classés comme des déchets dangereux, et certains d'entre eux sont connus ou soupçonnés d'être cancérogènes. Aussi le phénol est répertorié sur la liste prioritaire des substances dangereuses identifiées par (ATSDR, 2007 ; Ehtash, 2011).

Le phénol est rapidement absorbé lors de son introduction dans l'organisme. L'absorption percutanée d'une solution de concentration égale à 25 mg.kg⁻¹ de ¹⁴C-phénol est d'environ 19 % pour la peau humaine. Après absorption, le phénol se distribue rapidement dans tout l'organisme avec des concentrations supérieures à celle du sérum dans le foie, la rate, les reins et les surrénales. Il existe peu de données expérimentales chez les volontaires sains publiées

dans les bases de données bibliographiques et/ou toxicologiques. Une étude a consisté à déposer du phénol de concentrations égales à 2,5-5-10 g.L⁻¹ sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à 0,08 mg.cm⁻².h⁻¹. L'application du phénol concentrée sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles. L'ingestion de 5-500 mg, accidentelle ou intentionnelle est mortelle chez les nourrissons et des décès d'adultes apparaissent après l'ingestion de 1-32 g.

Les vapeurs sont également toxiques. La valeur limite de la concentration admissible dans l'air est fixée pour la France à 0,0002 mg.L⁻¹. Une quantité importante peut entrer dans la peau quand le corps est en contact avec des vapeurs du phénol. Il est ensuite transformé en d'autres produits chimiques appelés métabolites. La plupart de ces autres produits chimiques quittent le corps sous forme d'urines en quelques jours. Lorsque de l'air contenant du phénol est respiré la plupart du phénol va rapidement entrer dans le corps par l'intermédiaire des poumons et donne des signes d'irritation respiratoire avec toux et dyspnée. Un œdème pulmonaire retardé, de mécanisme (Ehtash, 2011).

Il est conseillé de stocker le phénol dans des locaux frais bien ventilés à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur et à l'abri de l'humidité et des récipients fermés et soigneusement étiquetés (Djebbar, 2014).

I.1.6.2. Ecotoxicité du phénol (Effet sur l'environnement)

La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol. Le phénol est un produit répandu et très toxique dans l'eau, des polluants du sol et la vie aquatique. Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont donc susceptibles d'atteindre sources d'eau potable en aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer de graves odeur et un goût désagréables et posent des. La bioaccumulation du phénol d'une concentration de 2 mg.L⁻¹ ou plus dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons et des concentrations entre 10 et 100 mg.L⁻¹ entraînent la disparition de la vie aquatique dans les 96 heures.

Lorsque cet effluent est rejeté dans l'environnement sans traitement préalable, il provoque de graves dommages par contamination du sol, de la surface et des eaux. Des législations ont donc été mises en place pour réguler la teneur en phénol des eaux résiduaires. Ainsi, pour l'Agence de Protection Environnemental des Etats-Unis (US EPA), la limite maximale

acceptable de la concentration du phénol dans les eaux usées est estimée à moins de 1 mg.L^{-1} afin de protéger la santé humaine contre les effets toxiques potentiels causés par l'exposition au phénol. Cependant le phénol est rapidement métabolisé par les poissons et ces résultats indiquent une rétention de certains métabolites du phénol. 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 (Ehtash, 2011).

I.1.7. Comportement du phénol dans l'environnement

Il existe plusieurs publications scientifiques sur la vitesse de dégradation du phénol dans divers milieux. On s'attend à ce que la photo-oxydation dans l'air et la biodégradation dans l'eau et le sol soient les principaux facteurs de disparition du composé. Voici un court résumé du devenir du phénol dans chaque milieu (Khalifa, 2018).

I.1.7.1. Dans l'atmosphère

Dans l'atmosphère, le phénol existe surtout en phase gazeuse. Sa demi-vie estimative y varie en général selon des conditions atmosphériques précises (par exemple, température, moment de l'année); les publications donnent des temps de 2,28 à 22,8 h pour sa réaction avec les radicaux hydroxyles. En raison de sa courte durée de vie, le phénol ne devrait pas franchir de grandes distances dans l'atmosphère. Il est susceptible d'en être éliminé par la photo-oxydation mettant en jeu des radicaux hydroxyles et nitrate, la photolyse (Khalifa, 2018).

I.1.7.2. Dans le sol

Les propriétés physico-chimiques du sol qui influent sur le devenir et le comportement du phénol sont le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique, la teneur en argile et la texture du sol. Le phénol peut participer à de nombreux processus entraînant son élimination, notamment la biodégradation, l'adsorption et la désorption, la volatilisation et l'oxydation. Ces processus déterminent sa mobilité (par exemple, sa lixiviation), sa répartition et sa persistance dans le sol. Le phénol est une substance naturellement abondante, qui tend à se biodégrader rapidement dans l'environnement. Les microorganismes du sol, aérobies comme anaérobies, sont capables de l'utiliser comme substrat de croissance, bien que sa décomposition soit plus rapide en aérobiose qu'en anaérobiose. La demi-vie signalée du phénol, du fait de la biodégradation, dans les divers types de sols, varie de 2,7 à 552 h. La

dégradation du phénol diminue lorsqu'il se présente en forte concentration, ce qui inhibe le processus de dégradation (**Khalifa, 2018**).

I.1.7.3. Dans l'eau

Le phénol réagit comme un acide faible dans l'eau, mais, en raison de son pKa élevé (9,99), on ne s'attend pas à ce qu'il se dissocie dans la gamme des pH que l'on observe ordinairement dans le milieu naturel. Le phénol peut participer à de nombreux processus qui entraîneront sa disparition, notamment la biodégradation, la photooxydation, la photolyse et la volatilisation. La biodégradation est un processus majeur d'élimination du phénol présent dans les eaux de surface, pourvu que sa concentration ne soit pas suffisamment élevée pour inhiber significativement ce processus. On fait observer que le phénol n'est pas persistant dans l'eau et qu'il est totalement biodégradé en environ 70 h. On pense que sa demi-vie dans l'eau est de 55 h. Dans les eaux de surface éclairées par le soleil, le phénol réagit généralement avec les radicaux hydroxyles et peroxyde ainsi que l'oxygène singulet. On signale une demi-vie de 100 h dans l'hypothèse d'une réaction avec le radical hydroxyle, et de 19,2 h dans celle d'une réaction avec le radical peroxyde. Dans les eaux estuariennes, la photolyse est un processus mineur de transformation, particulièrement l'été, lorsque prédomine la biodégradation. La demi-vie du phénol due à sa volatilisation des eaux de surface est de 3,2 mois. La demi-vie estimative du phénol dans les eaux souterraines varie de 12 à 168 h. De nombreux facteurs influent sur le potentiel de contamination des eaux souterraines, notamment la profondeur, le type de sol, ainsi que l'abondance des microbes (**Khalifa, 2018**).

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 L'agence de protection de l'environnement (US EPA). De même que l'union européenne a limité la concentration maximale tolérée pour les eaux de consommation à $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (**Décret exécutif N° 89-3 du 03/01/89**). L'US EPA a établie une norme de purification de l'eau de moins de une partie par billion (1 ppb) de phénol dans les eaux de surface, tandis que les limites des phénols pour les émissions des eaux usées sont de $0,5 \text{mg.L}^{-1}$. L'Algérie tolère une concentration maximale des phénols de $0,3 \text{mg.L}^{-1}$ pour les rejets industriels (**Décret exécutif N° 06141 du 19/04/2006**).

La concentration de phénol dans les eaux résiduaires de l'industrie est importante. Elle est égale à 4g.L^{-1} dans les effluents d'usines à gaz, à $1-2 \text{g.L}^{-1}$ dans les eaux de gaz à four à coke

et à plus de 10-15 g.L⁻¹ dans les eaux d'extinction d'ateliers de transformation du lignite. Il est donc primordial de traiter les eaux phénolées (**Ehtash, 2011**).

I.2. Techniques d'élimination des phénols

Les effluents aqueux contenant du phénol, peuvent être traités par deux types de procédés. Au cours du traitement, le phénol peut être détruit, ou récupéré.

I.2.1. Techniques destructives

Les techniques destructives les plus utilisées sont les procédés biologiques et les procédés d'oxydation avancée.

I.2.1.1. Procédés biologiques

Les traitements biologiques, techniques conventionnelles de traitement des polluants organiques, utilisent des micro-organismes (microfaune d'animaux, microflore de bactéries, métazoaires, protozoaires, ...etc.) pour éliminer les polluants biodégradables dans l'eau. Nous pouvons distinguer le traitement aérobie et le traitement anaérobie.

Le traitement aérobie se déroule en présence de l'oxygène en libérant du gaz carbonique. 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 (**Ehtash, 2011 ; El Gaidoumi, 2017**). D'après la littérature, le traitement biologique des solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 mg.L⁻¹, a montré que ce procédé en utilisant un réacteur discontinu séquentiel (SBR)ensemencé avec une culture d'halophile permet d'éliminer 99,5% de phénol. Pour des charges élevées en phénol, les traitements biologiques classiques ont une faible efficacité et conduisent à des problèmes opérationnels, tels que la production de boues en excès. Toutefois, le traitement biologique présente un inconvénient : il n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques car le phénol présente des effets phyto-toxiques sur les micro-organismes actifs. La toxicité du phénol peut provoquer une inhibition des processus de dégradation, une diminution de la décantation. Les phénols sont hautement toxiques et ne sont pas facilement dégradés biologiquement à des concentrations supérieures à 200 mg.L⁻¹. Les fortes concentrations du phénol dans l'effluent conduisent rapidement à l'absence de croissance des micro-organismes (**Ehtash, 2011**).

Le traitement anaérobie (en absence d'oxygène) conduit à une fermentation, libérant ainsi du gaz carbonique et du méthane et anaérobie en absence de l'oxygène. L'efficacité des

biodégradations anaérobies n'est pas élevée, c'est pourquoi la biodégradation du phénol en milieu aérobie est préférée (Ehtash, 2011). Toutefois, 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 (El Gaidoumi, 2017).

I.2.1.2. Procédés d'oxydation avancés (POA)

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par l'utilisation commune des espèces chimiques radicalaires, pour la dégradation des composés organiques non biodégradables en produits finis à l'état ultime (Tarkwa, 2019). Les procédés d'oxydation avancés (POA) à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau et sont des alternatives pour les polluants réfractaires aux procédés classiques de dépollution. Ils sont basés sur la génération *in situ* d'entités très réactives et très oxydantes, des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ responsables de la dégradation des polluants organiques (Ehtash, 2011 ; Koyaouli, 2016). L'utilisation du radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$ est intéressante en raison de sa non sélectivité et de son fort potentiel standard ($E^{\circ}_{\text{HO}\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \text{ V/ESH}$) (Tarkwa, 2019).

Les POA recensés dans la littérature pour l'oxydation des polluants organiques notamment le phénol peuvent être résumés comme suit :

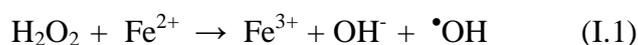
- Les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (réaction Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;
- Les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (réaction photo-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$;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

Dans ce qui va suivre nous allons décrire brièvement le procédé Fenton qui aboutit à la génération de radicaux hydroxyles pour dégrader le phénol.

➤ Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton, en 1894, rapporta que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} formait un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, ...etc.

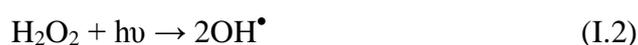
(Koyaouili, 2016) mais aussi des sols pollués (Balaska, 2015). Le peroxyde d'hydrogène subit en présence des ions ferreux et comme première étape, une décomposition avec formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ selon la réaction (I.1) (Schaller, 1996).



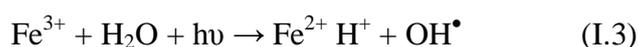
➤ Procédés photocatalytiques en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles (Zaviska *et al.*, 2009).

Par exemple, la photolyse du peroxyde d'hydrogène consiste à provoquer la rupture du peroxyde, par rayonnement UV, à une longueur d'onde inférieure à 280 nm (équation I.2). Cependant, le très faible coefficient d'absorption molaire du peroxyde d'hydrogène implique que seule une petite fraction de la lumière incidente est exploitée dans ce procédé (El Gaidoumi, 2017).



La réaction photo-Fenton utilise des rayonnements UV qui sont en partie absorbés par les polluants organiques de l'eau. La décomposition de H_2O_2 en deux radicaux $\text{HO}\bullet$ suivant la réaction (I.3) (Zaviska *et al.*, 2009) se réalise alors d'une manière lente (Ehtash, 2011).



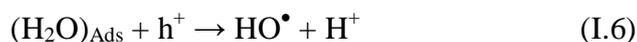
➤ Les réactions photocatalytiques en phase hétérogène

Les procédés photocatalytiques font appel aux propriétés de semi-conducteurs de type oxyde (ex : TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (ex : CdS , ZnS), en présence de dioxygène. Relativement efficaces, ils sont peu onéreux car réalisés à température ambiante et à pression. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés mais le plus prometteur reste l'oxyde de titane TiO_2 , qui est,

tout à la fois, stable, peu coûteux et performant. L'absorption d'une radiation UV par le semi-conducteur conduit à l'excitation d'un électron, qui passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du matériau. Il se forme ainsi une paire électron-trou (e^-h^+) (réaction I.4) (**El Gaidoumi, 2017**).



Sur la surface activée du catalyseur, les électrons excités peuvent réduire le dioxygène en ions radicalaires superoxydes (réaction (I.5)) tandis que les trous sont capables d'oxyder l'eau et les ions hydroxydes adsorbés en radicaux hydroxyles (réactions (I.6) et (I.7)). Certains substrats adsorbés peuvent également être directement oxydés (réaction I.8) (**El Gaidoumi, 2017**).



La dégradation photocatalytique par TiO_2 du phénol et des solutions phénolées a été étudiée. D'après la littérature, l'utilisation de semi-conducteur (TiO_2) présente un inconvénient qui limite le potentiel du TiO_2 dans le traitement des eaux usées, quand il est sous forme de nano- TiO_2 . La principale limite réside dans la nécessité d'avoir de haute énergie UV pour alimenter la lumière le spectre d'absorption de TiO_2 ce qui limite l'efficacité du procédé (**Ehtash, 2011 ; El Gaidoumi, 2017**). Un autre inconvénient de cette technique est la séparation délicate de l'effluent traité et du dioxyde de titane, ce dernier est très pulvérulent et ayant tendance à s'agglomérer au cours de cette opération (**El Gaidoumi, 2017**). Par ailleurs, l'irradiation directe de solutions phénolées génère beaucoup de composés organiques toxiques, comme les polychlorobiphényles dibenzo-p-dioxines (**Ehtash, 2011**).

I.2.2. Procédés non destructifs

Les méthodes non destructives permettant de récupérer le phénol sont : l'adsorption, les séparations par membrane, l'ultrafiltration et l'extraction par membrane liquide ne modifient pas la nature des espèces (**Ehtash, 2011**).

I.2.2.1. L'adsorption

Au cours de l'adsorption, des interactions entre des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) et une surface solide (adsorbants) ont lieu. Ces interactions permettent la fixation de l'adsorbat sur la surface solide. Les argiles et les charbons actifs sont considérés comme de bons adsorbants naturels. On distingue deux types d'adsorption (**Ehtash, 2011**).

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Wan der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilocalories par mole (**Arris, 2008**). Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à $20 \text{ kcal.mole}^{-1}$ (**Badaoui, 2018**). Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (**Arris, 2008**).

L'adsorption chimique met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant; La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche; Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et $200 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (**Badaoui, 2018**).

L'adsorption est donc un moyen efficace pour traiter des eaux usées contenant de faibles quantités de phénol. Elle ne pose que peu de problèmes. De plus, pour des raisons de coût du charbon actif, cette technique ne peut pas être utilisée pour traiter des eaux résiduaires ou des rejets industriels, contenant de fortes concentrations de phénol (**Ehtash, 2011**).

I.2.2.2. L'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques. Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction.

Les premières industries qui ont développé cette technique, ce sont les industries pharmaceutique et nucléaire dans les années 40-50. Dans les années 55-65, c'est au tour des industries pétrolière et pétrochimique de l'utiliser. Dans les années 60, l'extraction liquide-liquide est développée en hydrométallurgie et permet de récupérer les métaux, comme l'uranium, le cuivre, le gallium, ...etc. contenus dans des solutions aqueuses. Elle joue un rôle important dans des secteurs industriels pour la récupération du phénol. Elle présente des avantages par rapport aux autres techniques : elle permet de traiter des eaux usées ayant une concentration en phénol supérieure à 3.10^3 mg.L^{-1} . Elle devient même rentable quand la concentration en phénol est supérieure à 10^4 mg.L^{-1} (Ehtash, 2011).

I.2.2.3. La séparation par membranes

Les procédés de séparation par membranes sont utilisés pour le traitement des eaux. Ils sont classés en fonction du type de membranes et de la nature de la force motrice. Les séparations par membrane présentent des avantages par rapport aux procédés classiques : le coût d'investissement est réduit, la consommation d'énergie est faible et les coûts d'installation sont réduits grâce à une conception modulaire et à un fonctionnement simplifié. La pervaporation et l'ultrafiltration sont utilisées pour traiter des effluents contenant du phénol (Ehtash, 2011).

L'ultrafiltration est une technique baro-membranaire. Elle utilise une membrane microporeuse et élimine ainsi les particules en fonction de la taille des pores. L'ultrafiltration est utilisée pour l'élimination des différents polluants organiques et inorganiques à partir de solutions aqueuses. Ce procédé permet d'enlever efficacement la plupart des particules, les microorganismes, et les colloïdes et de produire une eau de bonne qualité pour une consommation énergétique minimale. Son principal inconvénient est que le flux de perméat diminue au cours de l'opération en raison de l'apparition du phénomène de colmatage. Dans ce cas, l'ultrafiltration peut même être bloquée (Ehtash, 2011).

La pervaporation est une méthode de séparation de mélanges liquides, qui utilise une différence de potentiel chimique, à travers une membrane dense. La pervaporation est une technique tout à fait récente puisque la première industrialisation de ce procédé remonte aux années 80. Cette technique a suscité un intérêt important pour la récupération du phénol contenu dans les eaux usées. Pour de telles applications, des membranes à base de polymères sont largement utilisées. L'utilisation d'une membrane PEBA constituée de copolymères montre une bonne sélectivité au phénol, quand on traite un mélange contenant jusqu'à 8% en masse de phénol. La pervaporation présente de nombreux avantages : la consommation

d'énergie est minimale, aucune régénération n'est nécessaire et il n'y a pas de contamination secondaire. Son principal inconvénient est l'existence de faibles flux par rapport aux autres procédés de séparation membranaire (**Ehtash, 2011**).

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1. Manganèse et ses principaux composés

De numéro atomique 25 et d'une masse atomique de $54,938 \text{ g.mol}^{-1}$, le manganèse est le 12^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre, avec une concentration moyenne de 716 ppm. Son degré d'oxydation peut varier de 0 à +7. Les degrés d'oxydation +1 et +6 sont très peu fréquents, mais ont déjà été observés (**Grangeon, 2008**). Le manganèse, présent dans l'écorce terrestre à hauteur de 0,1 %, est un métal aux multiples propriétés. Les minerais les plus abondants sont la pyrolusite MnO_2 , la psilomelane $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ et la rhodochrosite MnCO_3 (**Clozel et al, 2008**).

En 2018, la production minière mondiale de manganèse s'élevait à 20,3 millions de tonnes de Mn contenu et était répartie dans 30 pays dont l'Australie, le Gabon et l'Afrique du Sud qui possède les plus grandes réserves et produit la plupart du manganèse mondial. Les dérivés du manganèse employés par les industriels sont nombreux : carbonate de manganèse, chlorure de manganèse, oxyde de manganèse, sulfate de manganèse, manganèse tricarbonyle, acétate de manganèse, etc. (**Ineris, 2020**).

L'un des principaux composés du manganèse est le dioxyde de manganèse (MnO_2). Ce corps chimique composé de Mn (IV) noir, insoluble en pratique dans l'eau, possède plusieurs formes cristallographiques différentes dont $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\delta\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$ et $\varepsilon\text{-MnO}_2$ ayant chacune un mode d'empilement différent d'octaèdres MnO_6^{2-} . Il se présente généralement au laboratoire sous la forme d'une poudre de couleur noire à brune. Cet oxyde, qui constitue un des principaux minerais de manganèse, existe à l'état naturel sous la forme du minéral pyrolusite, noir à gris sombre. Elle est de structure réticulaire tétragonale, le plus souvent massive et fibreuse, poudreuse ou filaire, parfois en croûte fibreuse (**Dogha et Kaloun, 2019 ; Tatchemo, 2018**).

II.2. Structures cristallines des oxydes de manganèse

Le manganèse étant un métal de transition, il possède plusieurs degrés d'oxydation et existe sous diverses formes d'oxydes stables (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) possédant différentes

structures cristallographiques (Mery, 2016). Le tableau II.1 regroupe les structures cristallographiques de quelques oxydes de et leur description.

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+}). Les oxydes de manganèse existent sous plusieurs formes cristallographiques : α , β , γ , χ , δ et λ . Ces formes vont d'une dimension (1D) à trois dimensions (3D), ce qui impacte considérablement ses propriétés. Elles sont constituées d'empilement d'octaèdres où chaque atome de Mn est entouré par 6 atomes d'oxygène (MO_6). Ces octaèdres peuvent être assemblés par leurs sommets et/ou par leurs côtés conduisant à une grande variété d'arrangements structurels qui peuvent être classés en trois grands groupes : les structures compactes, les structures tunnels (tectomanganates), les structures lamellaires (phyllomanganates) (AH-Lung, 2019 ; Cherchour, 2012 ; Ndjeri-Ndjouhou, 2012 ; Schmit, 2014).

Tableau II.1 : Structures cristallines des oxydes de manganèse (Mery, 2016).

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
Mn₂O₃ (bixbyite)	Cubique centré
Mn₃O₄ (hausmannite)	Spinelle, tétragonale
α-MnO₂ (psilomelane)	Monoclinique
β-MnO₂ (pyrolusite)	Structure rutile
β-MnO₂ (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ-MnO₂ (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdellite
η-MnO₂	Variante de γ -MnO ₂
δ-MnO₂ (phyllomanganate)	Birnessite
ε-MnO₂	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn^{4+} statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

II.2.1. Structures « tunnel »

Les structures « tunnel » sont aussi appelées tectomanganates ou OMS « octahedral molecular sieve » sont constituées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres MnO_6 assemblées par les sommets, les chaînes sont liées les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire. Divers cations et des molécules d'eau occupent les cavités formées par ces tunnels de dimensions $[m \times p]$ avec m et

p, le nombre d'octaèdres composant les parois des tunnels. Pour les structures qui contiennent des cations dans les cavités, l'équilibre des charges est assuré par un changement du degré d'oxydation du manganèse, qui passe de Mn^{4+} à Mn^{3+} .

Les tectomanganates à chaîne simple (exemple la pyrolusite β - MnO_2 (1×1)) et à chaînes doubles ou triples (hollandite α - MnO_2 (2×2) ou la todorokite (Ca,Na,K) $(Mn,Mg^{2+})_2O_{12},xH_2O$ (3×3)) (voir Figure I.1) sont les tectomanganates les plus connus, elles diffèrent par leur diamètre, leur surface, leur hydratation et leur capacité à l'échange cationique (**Cherchour, 2012 ; Ndjeri-Ndjouhou, 2012 ; Tailliez, 2020**). La structure avec la plus petite taille de tunnel, la pyrolusite est stœchiométrique et la forme la plus stable thermodynamiquement (**Cherchour, 2012 ; Shmith, 2014**).

II.2.2. Structures compactes

Cinq oxydes de manganèse à structure compacte sont répertoriés dans la littérature : la manganosite MnO (Mn(II)), l'hausmannite Mn_3O_4 (Mn(II) - Mn(III)), la groutite α - $MnOOH$ (Mn(III)), la manganite γ - $MnOOH$ (Mn(III)), et la bixbyite Mn_2O_3 (Mn(III)) (**Ndjeri-Ndjouhou, 2012**). Elles sont souvent issues de la décomposition à haute température de composés lamellaires au manganèse (**Cherchour, 2012 ; Tailliez, 2020**).

II.2.3. Structures lamellaires

Les structures lamellaires (appelées phyllomanganates) sont constituées de feuillets d'octaèdres assemblés par les sommets. La présence dans ces feuillets de cations manganèse hétérovalents ou de lacunes induit un déficit de charge compensé par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. La distance interfoliaire dépend de la taille des cations et du nombre de molécules d'eau insérées entre les feuillets. Ainsi, un nombre plus important de molécules d'eau entre les feuillets se traduit par une distance interfoliaire plus importante (comprise entre 7 Å et 10 Å) (**Cherchour, 2012 ; Ndjeri-Ndjouhou, 2012**). De la même manière que dans les tectomanganates, pour compenser le surplus de charges positives de l'espace interfeuillelet induit par les cations, le manganèse présente une valence mixte $3^{+}/4^{+}$. Deux sous-familles d'oxydes composent les phyllomanganates :

La première répertorie les matériaux qui ne possédant que des feuillets composés de manganèse. La feitknechtite, la birnessite, la busérite et la chalcophanite en sont des exemples. Au cours des dernières années, les birnessites ont été très largement utilisées en tant que matériau actif pour des applications de type stockage de l'énergie comme les

batteries ou les supercondensateurs. Que ce soit par des réactions de calcination, par synthèse sol-gel ou hydrothermale.

La seconde, appelée "structures sandwich", fait référence aux matériaux présentant une alternance régulière de feuillets de type MnO_2 et de feuillets d'hydroxydes en coordination octaédrique de type $\text{M}(\text{O},\text{OH})_2$ avec M, un métal de transition (Al, Ni, Co, Mg ou Zn) ou le lithium. La lithiophorite, de formule $\text{LiAl}_6(\text{Mn}_2^{4+}, \text{Mn}^{3+})\text{O}_6(\text{OH})_6$ est la structure la mieux décrite dans la littérature, l'asbolane fait également partie des "structures sandwich". De composition chimique très variable, ce minéral est formé de feuillets MnO_2 alternant avec des "îlots" $\text{M}(\text{OH})_2$ où M est un métal de transition comme Co, Ni, Mg, Zn, Al (**Cherchour, 2012 ; Tailliez, 2020**). La Figure II.1 illustre les structures cristallographiques de quelques oxydes de manganèse.

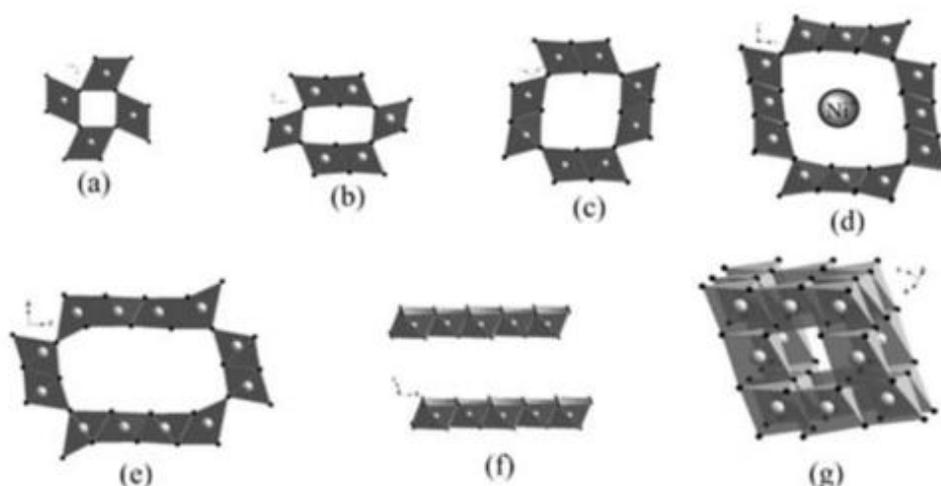


Figure II.1 : Structures cristallographiques des oxydes de manganèse : (a) Pyrolusite, (b) Ramsdelite, (c) Cryptomelane, (d) Ni-Todorokite, (e) OMS-5, (f) Birnessite et (g) Spinel (**AH-Lung, 2019**).

II.3. Propriétés du dioxyde de manganèse

II.3.1. Propriétés conductrices

Il est connu que le dioxyde de manganèse est semi-conducteur avec une conductivité qui varie d'une espèce et d'une autre de 10^{-6} à 10^{+3} Cm^{-1} . La résistance électrique de MnO_2 dépend de la composition et de la forme cristalline de ce dernier (**Belgherbi, 2011**).

II.3.2. Propriétés électrochimiques

Les performances électrochimiques des oxydes de manganèse dépendent de diverses propriétés telles que leur surface spécifique (et leur porosité) électrochimiquement active, leur morphologie, leur cristallinité, leur conductivité...etc. Toutes ces propriétés peuvent en effet

varier selon les conditions de synthèses (précurseurs utilisés, durée de la synthèse, température de la synthèse, type de synthèse, ... etc.) (Mery, 2016).

La porosité, conductivité et performances électrochimiques des différentes structures du MnO₂ sont résumé dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Porosité, conductivité et performances électrochimiques des différentes structures du MnO₂ (AH-Lung, 2019).

Structure	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	δ _{électronique} (S.cm ⁻¹)	δ _{ionique} (S.cm ⁻¹)	Capacitance (F.g ⁻¹)
Pyrolusite	19	7	0,0013	10 ⁻⁶	0,004	28
Ramsdelite	29	16	0,0016	0,003	0,008	87
Cryptomelane	33	15	0,0011	0,009	0,01	125
Ni-Todorokite	36	17	0,0016	8,10 ⁻⁶	0,005	42
OMS-5	45	9	0,0045	38,10 ⁻⁵	0,02	217
Bernessite	85	30	0,0011	58,10 ⁻⁷	0,015	225
Spinel	156	64	0,003	28,10 ⁻⁴	0,017	241

II.3.3. Propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riches en manganèse. 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 manganoux. L'oxyde des matières organique par MnO₂ jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques (Cherchour, 2012 ; Dogha et Kaloun, 2019).

II.3.4. 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 (Cherchour, 2012 ; Dogha et Kaloun, 2019).

Les oxydes de manganèse sont très présents dans la nature sous forme de minéraux et sont connus pour leur pouvoir oxydant. Parmi les nombreuses études portant sur l'activité des oxydes de manganèse en géochimie, une étude a démontré que l'ammoniac (et l'azote organique) peut être oxydé par MnO_2 à l'air. Le manganèse se réduit en oxydant l'ammoniac et par la suite ré-oxydé par l'oxygène pour être à nouveau actif (Shmith, 2014).

Plus récemment, les chimistes inorganiciens se sont à nouveau penchés sur les oxydes de manganèse pour catalyser l'oxydation de composés organiques volatils, catalyser des réactions de réduction sélective comme celle de NO par NH_3 , catalyseur de l'oxydation de l'eau (Shmith, 2014).

II.3.5. 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'ion où les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement -OH et les ions en solution, ce mécanisme d'échange proposé ne considère que l'échange superficiel.

La quantité des groupements -OH de surface pourrait influencer les propriétés semi-conductrice des électrodes de MnO_2 et donc leurs performances électrochimiques plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements -OH peuvent être 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. (Cherchour, 2012 ; Dogha et Kaloun, 2019).

II.4. Sources de dioxyde de manganèse

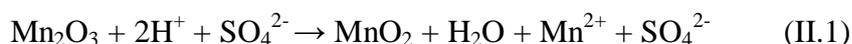
II.4.1. Dioxyde de manganèse naturel (DMN)

Malgré que les gisements de manganèse sont relativement importants (0,3% de l'écorce terrestre), ceux qui contiennent la variété γ et appelé Nsutite, en référence à un minerais de gisement N'suta (Ghana), ce minerais a permis à Glemser de mettre en évidence pour la première fois en 1939, la variété γ ; des gisements analogues existent au Caucase (URSS), en Grèce (mine de SKalistiri), au Gabon (Moanda); au Maroc (gisement d'Imini et Bouarfa) et au Mexique (Peidra Negra) , ces minerais sont caractérisés par une teneur en MnO_2 élevée

(jusqu'à 80% pour le Moanda) avec la présence des rais caractéristique. L'inconvénient majeur de ce matériau est sa faible pureté chimique (**Belgherbi, 2011**).

II.4.2. Dioxyde de manganèse activé (DMA)

Si la teneur en Mn^{4+} du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600 °C et 800 °C en présence ou non d'agent réducteur, les oxydes obtenus Mn_2O_3 et Mn_3O_4 , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud; la dismutation des solutions aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganéux en solution. Dans l'acide utilisé; cette réaction peut s'écrire comme suit (**Belgherbi, 2011**) :



II.4.3. Synthèse de dioxyde de manganèse par voie chimique (CMD)

La synthèse par voie chimique possède des avantages par rapport aux autres méthodes (comme la synthèse électrochimique par exemple). Elle est assez simple à mettre en œuvre, répétable, de faible coût et elle est surtout mieux adaptée à une préparation à grande échelle (**Mery, 2016**).

II.4.3.1. Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale utilisée seule est une technique intéressante et efficace dans le but de préparer des matériaux nanostructurés tels que les nanoparticules, les nanotiges, les nanotubes, les nanofils, ... etc. et différentes variétés cristallographiques telles que α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , par le contrôle du processus de synthèse, réactifs utilisés, température de synthèse, durée de synthèse, pH de la solution, ...etc. En effet, AH-Lung (**AH-Lung, 2019**) a rapporté que la synthèse hydrothermale basée sur des solutions aqueuses de $MnSO_4 \cdot H_2O$ et de $KMnO_4$ a conduit à la formation de nanocristaux de MnO_2 de morphologies différentes telles que des nanotiges et des plaquettes selon la modification du temps de synthèse. Les nanocristaux de MnO_2 sont formés selon la réaction suivante :



Un oxyde de manganèse de type cryptomelane $K(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$ a été synthétisé via une synthèse hydrothermale modifiée en utilisant le persulfate et sulfate de potassium pour réduire le sulfate de manganèse pendant 4 jours à une température de 250 °C.

Une birnessite avec du sodium pré-intercalé ($\text{Na}_{0,35}\text{MnO}_2$) a été réalisée à partir d'une solution aqueuse de MnSO_4 , KMnO_4 et de Na_2SO_4 en milieu basique (NaOH) à 75°C pendant 12h.

La voie hydrothermale est donc une méthode simple et intéressante pour contrôler la structure et la morphologie finale du MnO_2 en modifiant les conditions opératoires. Cette méthode conduit essentiellement à des matériaux cristallins et il s'agit de la technique de synthèse de MnO_2 encore actuellement la plus utilisée (AH-Lung, 2019 ; Makhloufi, 2016).

II.4.3.2. Synthèse chimique par oxydoréduction

Cette méthode de synthèse demeure très similaire à la voie hydrothermale et se base sur la réduction d'un agent oxydant tel que le KMnO_4 par un agent réducteur à température ambiante. Les matériaux obtenus peuvent être soit amorphes soit cristallins. Par exemple du MnO_2 amorphe a été obtenu par réduction du KMnO_4 par MnSO_4 (éq II.5), du borohydrure de potassium et de l'acide chlorhydrique.



Une étude a également été menée en utilisant différents alcools, de primaires à tertiaires, comme agents réducteurs sur le permanganate. Différentes morphologies d'oxydes nanostructurés (MnO_2 et Mn_2O_3) ont alors été synthétisées par ce procédé simple de précipitation. L'état d'oxydation du manganèse dans l'oxyde est alors contrôlé selon l'alcool employé avec l'obtention notamment de matériaux présentant des surfaces spécifiques très différentes. Cette méthode a été également employée pour synthétiser des matériaux cristallins. Des poudres de MnO_2 cristallines de morphologie de type bâtonnets et de structure α - et γ - MnO_2 ont été obtenues avec des conditions de hautes viscosités et à 65°C . De la birnessite à température ambiante a été synthétisée en réduisant du permanganate de potassium avec une solution d'hydroxylamine acidifiée. L'oxydoréduction est donc une méthode de synthèse intéressante pour la préparation de MnO_2 amorphes et cristallins (AH-Lung, 2019).

II.4.3.3. Synthèse assistée par microonde

La synthèse assistée par micro-onde est une voie nettement plus rapide que les autres méthodes de synthèses. Elle est également simple et permet de chauffer de façon uniforme la solution conduisant à une nucléation plus homogène et donc à une cristallisation plus rapide des matériaux. Ces avantages en font une technique de choix pour l'élaboration d'oxydes cristallins. La voie assistée par microonde permet d'obtenir différentes structures d'oxyde de

manganèse selon les paramètres intrinsèques de l'appareil à micro-onde mais également des précurseurs utilisés. Elle va permettre notamment de synthétiser les matériaux très rapidement. Cependant cette technique reste très peu adaptée à une production en masse permettant un transfert industriel (AH-Lung, 2019).

II.4.3.4. Synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des méthodes les plus utilisées pour la préparation des matériaux inorganiques ou les matériaux hybrides organiques-inorganiques (Benyahya, 2009). Le mot sol-gel composé de sol, veut dire une suspension de particules colloïdales dans un liquide, les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm. Le mot gel, signifie un solide semi rigide qui peut être colloïdal ou un polymère (Khellaf, 2018). Le procédé est basé sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide. Cette technique présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, et aussi de contrôler la morphologie des objets synthétisés. (Boumezoued, 2020). La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (poudres, films minces, fibres...) (Khellaf, 2018).

Ces multiples avantages ont rendu cette technique très attractive dans des domaines technologiques, comme l'optique, l'électronique, les adsorbants, les catalyseurs, les membranes et les biomatériaux. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse (Boumezoued, 2020).

II.4.3.5. Synthèse par décomposition thermique

La synthèse de la variété β -MnO₂ ou pyrolusite se fait par décomposition thermique des nitrates de manganèse. La méthode générale consiste à chauffer du Mn(NO₃)₂ dans un four à 180°C pendant 48 heures.

La variété γ -MnO₂ a été synthétisé par décomposition du Mn(NO₃)₂ dans un courant d'air chauffé à une température située entre 150-200°C.

Récemment le MnO₂ a été obtenu par décomposition thermique de Mn(NO₃)₂ dans un four à micro-ondes, le MnO₂ dopé par des cation tels que Li⁺, Cr⁺³, Th⁺⁴, V⁺⁵, est obtenu par décomposition thermique des nitrates de manganèse en présence de petites quantités des nitrates de Li, Cr, Th, V (Belgherbi, 2011).

II.4.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La voie électrochimique offre de nombreux avantages à savoir la possibilité de former des couches homogènes d'épaisseur et de composition contrôlées dans des conditions chimiques douces et l'absence de post-traitement après synthèse (**Bouabdalaoui, 2013**). La synthèse de MnO₂ par voie électrochimique s'effectue par oxydation anodique de sels de manganèse divalents en milieu acide dans les conditions suivantes (**Belgherbi, 2011**) :

- Concentration d'électrolyte : allant de 0,5 à 1,2 moles.L⁻¹ ;
- Température de l'électrolyte : élevée pouvant varier de 88 °C à 98 °C ;
- Nature de l'électrode : anode en titane, graphite, ...etc. ;
- Densité de courant anodique : elle de l'ordre de 0,7 à 1,2 A.dm⁻².

Le mécanisme réactionnel de formation de MnO₂ est comme suivi :

- Réaction anodique :



- Réaction cathodique :



- Réaction globale :



II.5. Applications du dioxyde de manganèse

Aujourd'hui, le manganèse est le quatrième métal le plus utilisé dans le monde après le fer, l'aluminium et le cuivre (avant le zinc). Sa production mondiale est de l'ordre de 20 millions de tonnes brutes par an (pour ce qui concerne le minerai de manganèse). Plus de 90 % du manganèse produit est destiné au secteur de la sidérurgie, le reste est employé dans des secteurs industriels variés (production de batteries et piles, carburant, produits phytosanitaires, ...etc.) (**Clozel et al., 2008 ; Ineris, 2020**).

Le manganèse et certains de ses composés sont utilisés dans des différents procédés industriels. Les formes les plus courantes sont le Mn métallique, le Mn²⁺, Mn³⁺ et Mn⁴⁺ retrouvés principalement sous forme de MnCl₂, MnSO₄, MnPO₄, MnO₂ et Mn₃O₄. Sous forme d'alliages avec différents métaux, principalement le fer, le manganèse confère à ces produits une dureté accrue (**Tighiouaret et Hassani, 2019**).

Les composés du manganèse sont relativement répandus dans l'environnement, ce qui fait que l'oxyde de manganèse (MnO_x) est peu cher et il est également peu toxique. Cet oxyde trouve de nombreuses applications du fait de son pouvoir oxydant élevé lié à la présence de manganèse au degré d'oxydation (+IV) et à sa capacité d'insérer des ions dans sa structure (**Bouabdalaoui, 2013**).

II.5.1. Systèmes de stockages d'énergie

II.5.1.1. Production des piles et batteries

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines. 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 (**Cherchour, 2012**).

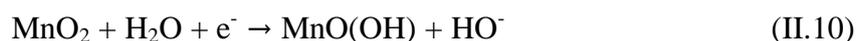
Le secteur des piles sèches représente près de la moitié des utilisations chimiques du manganèse (soit 5 % du total). Selon les matériaux qui constituent l'électrolyte, les piles se différencient entre les piles salines, alcalines, les accumulateurs (ou piles rechargeables). Dans les piles alcalines, le dioxyde de manganèse doit être actif électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α ou γ , contenant du manganèse à l'état de valence III et IV, des groupements hydroxyles et de l'eau, il s'agit de phyllo-manganates. Les piles salines sont des piles peu coûteuses à l'achat, mais qui sont à usage unique. Elles sont employées pour des applications d'usage domestique (télécommandes, lampes torche, horlogeries, etc.). Elles contiennent du dioxyde de manganèse, utilisé au pôle positif en présence de carbone, qui augmente la conductibilité électrique (**Belgherbi, 2011 ; Clozel et al., 2008 ; Ineris, 2020**).

Le mécanisme réactionnel des piles alcalines est le suivi :

- **Anode**



- **Cathode**



- **Réaction globale**



Les batteries lithium-ion ou accumulateurs Li-ion sont basées sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode négative en graphite et une cathode dont les matériaux peuvent

comporter du manganèse (Nickel-Cobalt-Manganèse, LiMn_2O_4 , Nickel-Cobalt-Aluminium, LiFePO_4). Les applications de ces batteries sont variées : véhicules électriques, satellites, produits électroniques (téléphones, ordinateurs portables, etc.) ou encore l'outillage manuel sans fil (**Ineris, 2020**).

II.5.1.2. Matériau d'électrode pour supercondensateurs

Depuis plusieurs années, les oxydes de manganèses sont l'un des meilleurs candidats et les plus étudiés pour leur utilisation comme matériau d'électrode pour les supercondensateurs. En effet, en plus de leur faible coût et leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement, leur capacité spécifique élevée en fait l'un des oxydes métalliques les plus prometteurs dans ce domaine (**Mery, 2016**).

De nombreuses études sont réalisées sur l'optimisation des conditions de synthèse des oxydes afin de contrôler les états d'oxydation, la distribution des cations au sein du matériau et d'obtenir des morphologies et des structures cristallines bien définies, le but étant d'augmenter les propriétés de stockage électrochimique de ces derniers. Ainsi une capacitance spécifique $C = 177 \text{ F.g}^{-1}$ est atteinte pour MnO_2 synthétisé par voie chimique et une surface spécifique de $339 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (**Mery, 2016**) et des capacitances spécifiques de 200 F.g^{-1} (avec $156 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sont atteintes pour des oxydes de manganèse de type Birnessite synthétisés par voie chimique (**AH-Lang, 2019**).

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer le stockage des charges au sein du MnO_2 . L'un de ces mécanismes implique l'adsorption/désorption des protons H^+ ou des cations M^+ qui proviennent de l'électrolyte :



Il s'agit essentiellement d'un processus de surface qui est susceptible d'être prédominant dans les MnO_2 amorphes. L'autre mécanisme est basé sur l'intercalation/dé-intercalation de H^+ ou de M^+ :



Ce mécanisme devrait être prédominant dans les MnO_2 dont la structure est bien cristallisée. De manière générale, la capacitance du MnO_2 et ses propriétés de stockage sont limitées par sa faible conductivité électronique (10^{-5} à $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) (**Mery, 2016**). Il est de plus en plus utilisé en tant que composite avec des matériaux carbonés où les capacitances sont nettement

améliorées pour des électrodes composites MnO_2 /matériau carboné comme MnO_2 -NTC (nanotubes de carbone) contrebalancent ainsi la faible conductivité électronique de l'oxyde. De nombreuses études ont été réalisées afin de combler le manque de conductivité de MnO_2 et d'améliorer les propriétés de stockage est l'incorporation d'éléments métalliques au sein de ce matériau comme le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le fer (Fe), le cobalt (Co) ou encore le ruthénium (Ru) ou le dopage le MnO_2 avec de petites quantités d'éléments métalliques comme l'aluminium (Al), l'étain (Sn) ou encore le plomb (Pb) (AH-Lang, 2019 ; Mery, 2016).

II.5.2. Processus chimiques

A travers les 5% restants de sa production, le manganèse se retrouve dans de nombreux domaines et produits. Le carbonate, l'oxyde et dioxyde de manganèse comme catalyseur dans des processus chimiques (Clozel *et al.*, 2008). Le dioxyde de manganèse, le permanganate de potassium sont des oxydants puissants. Le permanganate de potassium est destiné au traitement des eaux usées (traitement par oxydation), purification de l'eau potable et la désodorisation des rejets industriels (peinture, conditionnement du poisson, ... etc.) (Clozel *et al.*, 2008 ; Ineris, 2020). Quatre autres composés du manganèse sont employés comme produits de traitement des eaux (mais aussi régulateurs de pH), il s'agit : de l'acétate de manganèse, du sulfate de manganèse, du carbonate de manganèse, du chlorure de manganèse et du tétraoxyde de manganèse (Ineris, 2020).

II.5.3. Autres utilisations

On peut citer quelques exemples : la purification des verres, les fibres isolantes, la céramique, la pyrotechnie et l'agriculture (mancozèbe et la manèbe, deux dérivés du manganèse, ont une action fongicide reconnue, de l'oxyde ou du sulfate de manganèse peuvent être utilisés comme fertilisants). D'un emploi assez courant, l'oxyde de manganèse est utilisé pour teinter les glaçures et les vitraux, il s'agit cependant de la seule utilisation qui se rapporte aux propriétés colorantes de l'oxyde de manganèse (Clozel *et al.*, 2008 ; Ineris, 2020). Le manganèse peut être aussi utilisé pour décolorer des verres silicatés qui contiendraient trop d'impuretés en fer. Toutefois, l'action des UV favorise la formation de Mn(III) qui colore les verres en violet (Chalmin, 2003).

II.5.4. Dépollution

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des :

Effluents organiques : tels que l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique), l'oxydation du phénol (nanofils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermal), dégradation des colorants phénoliques (phénothiazines) contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermal).

Métaux lourds : traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ($\delta\text{-MnO}_2$ hydrothermal).

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 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) (**Cherchour, 2012**).

Chapitre III

Plans d'expériences

III.1. Définition et intérêt des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences repose sur des bases statistiques. La différence principale avec la méthode intuitive qui consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile, vient du fait que l'on fait varier tous les niveaux à la fois à chaque expérience. Cette méthode conduit à établir un plan comportant le minimum d'expériences, tout en apportant le maximum de précisions dans les résultats. Le principe de la méthode consiste à ne pas étudier tous les points expérimentaux possibles, mais seulement certains points choisis pour leur propriété d'orthogonalité, que nous allons définir (**Gillon, 1997**).

L'intérêt majeur des plans d'expérience réside dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser lors de la phase d'essais, en déterminant au préalable les réels facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier (**Belkadi et Makked, 2016 ; Linder 2005**). Par ailleurs, ces plans permettent de (**Bahloul, 2016**) :

- Étudier un grand nombre des variables ;
- Détecter les interactions entre ces variables ;
- Détecter les zones optimales du domaine d'étude ;
- Obtenir un modèle expérimental du phénomène ;
- Obtenir une meilleure précision.

III.2. Termes de bases des plans d'expériences

III.2.1. Réponse

On qualifie de réponse la grandeur, généralement notée « y », qui est observée pour chaque expérience réalisée. En d'autres termes, c'est le résultat mesuré d'une étude. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de ces dernières, forme la surface de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs (**Belkadi et Makked, 2016**).

III.2.2. Facteur

Un facteur peut être toute variable obligatoirement contrôlable, pouvant influencer sur la réponse observée. La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur tient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau. Les facteurs peuvent être quantitatifs, qualitatifs, contrôlables, incontrôlables, continus ou discontinus (**Belkadi et Maked, 2016**).

Les facteurs étudiés sont notés Z_j ($j = 1$ à k , k le nombre de facteurs). Lorsque la variable naturelle Z_j prend deux niveaux dans une expérimentation, on convient de désigner par $Z_{j\min}$ son niveau inférieur et par $Z_{j\max}$ son niveau supérieur (**Announ et Chaou, 2019**).

III.2.3. Variables centrées réduites

Les niveaux sont représentés par les signes (+1) et (-1) symbolisant la valeur maximale et minimale d'un facteur. Grâce à cette représentation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes (Z_j) aux variables centrées réduites est la suivante (**Touazi, 2011**) :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad (\text{III. 1})$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{j\max} + Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III. 2})$$

$$\Delta Z_j = \frac{Z_{j\max} - Z_{j\min}}{2} \quad (\text{III. 3})$$

Avec :

x_j : variable centrée réduite correspondant à Z_j ;

Z_j : variable réelle ;

Z_j^0 : valeur moyenne des variables réelles ;

ΔZ_j : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

$Z_{j\max}$: valeur maximale de la variable réelle ;

$Z_{j\min}$: valeur minimale de la variable réelle.

III.2.4. Matrice d'expériences

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente l'ensemble des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondants au nombre d'expériences et K colonnes correspondantes au nombre de variables (**Belkadi et Makked, 2016**).

III.3. Types de plans d'expériences

Il existe de nombreux types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations. Le principe de ce choix est de sélectionner le plan le plus rentable, présentant le moins d'expériences possible pour obtenir le plus d'informations possible (**Bahloul, 2016 ; Blondet, 2017**).

- Les plans factoriels complets ;
- Les plans factoriels fractionnaires ;
- Les plans de Plackett et Burman ;
- Les plans de Taguchi ;
- Les plans pour surfaces de réponse ;
- Les plans de mélanges ;
- Les plans complètement randomisés ;
- Les plans des plans randomisés.

III.4. Modélisation par les plans factoriels complets à deux niveaux

Les plans factoriels à deux niveaux sont les simples, ils permettant de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences à réaliser se calcule par (**Gillon, 1997**) :

$$\text{Le nombre d'expériences} = 2^k$$

Le 2 signifie le nombre de niveaux par facteurs. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes, pour un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2^3 , les points expérimentaux sont représentés aux sommets d'un cube comme représenté sur la Figure III.1, et la matrice des expériences, représentée sur le tableau III.1, traduit l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables codées (**Announ et Chaou, 2018**).

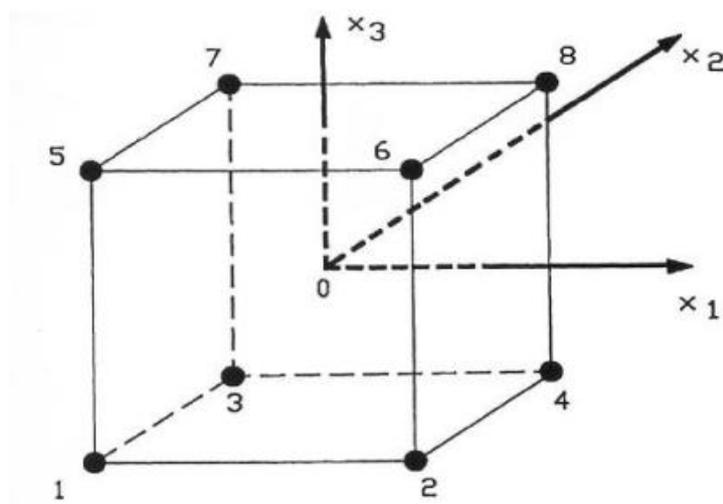


Figure III.1 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3 (Announ et Chaou, 2018).

Tableau III.1 : Matrice d'un plan d'expériences 2^3 et résultats expérimentaux (Announ et Chaou, 2018)

N° de l'essai	Z_1	Z_2	Z_3	Réponse
	x_1	x_2	x_3	y
1	-1	-1	-1	y_1
2	-1	-1	1	y_2
3	-1	1	-1	y_3
4	-1	1	1	y_4
5	1	-1	-1	y_5
6	1	-1	1	y_6
7	1	1	-1	y_7
8	1	1	1	y_8

III.4.1. Calcul des coefficients du modèle

Pour le calcul des coefficients du modèle on utilise une méthode de régression basée sur la méthode des moindres carrés. Les ordres de grandeur de ces coefficients que l'on note B sont donnés par la relation suivante :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (\text{III.4})$$

Où X est la matrice des effets X^t est la matrice transposée de X , $(X^t X)$ est la matrice d'information, $(X^t X)^{-1}$ est la matrice de dispersion et Y est le vecteur des réponses (**Touazi, 2011**).

III.4.2. Vérification de la signification des coefficients

La variance de sondage est calculée par la relation suivante (**Announ et Chaou, 2018 ; Touazi, 2011**) :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{III. 5})$$

Pour $f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté.

n_0 : nombre d'expériences au centre et \bar{y}_0 la moyenne des mesures au centre avec :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad i = 1, 2, \dots, n_0 \quad (\text{III. 6})$$

➤ Test de Student

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. Donc, pour expliquer la valeur obtenue nous pouvons faire deux hypothèses (**Announ et Chaou, 2018 ; Touazi, 2011**) :

- Hypothèse H_0 : l'effet réel est nul ; $H_0 = \ll b_j = 0 \gg$.
- Hypothèse H_1 : l'effet est non nul ; $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg$.

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \quad (\text{III. 7})$$

Avec :

S_{b_j} : écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \quad (\text{III. 8})$$

On utilise la table de Student afin de déterminer la valeur $t_{\alpha}(f)$ pour un niveau α et le nombre de degrés de liberté f en utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté, donc le coefficient est significatif.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté, donc le coefficient n'est pas significatif.

III.4.3. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs (Alioui et Yanes, 2015).

➤ Recherche de biais du modèle

La variance résiduelle $S_{rés}^2$ est estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad (\text{III. 9})$$

$(N - \lambda)$: Degré de liberté

λ : étant le nombre de coefficient significatifs.

y_i : Résultats expérimentaux.

\hat{y}_i : Résultats calculés à partir du modèle.

Le test de Fisher consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{III. 10})$$

Si : $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{0,95}(N - \lambda, n_0 - 1)$, alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquées par le modèle est aléatoire.

➤ Test de signification de la régression

Le test de Fisher nous permet de vérifier si l'équation est adéquate.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (\text{III. 11})$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{III. 12})$$

Si le rapport de l'équation (III.11) est supérieur de la valeur tabulée $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = (\lambda - 1)$ et $f_2 = (N - \lambda)$ l'équation est adéquate (Alioui et Yanes, 2015 ; Annou et Chaou, 2018).

III.4.4. Coefficient de détermination

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :

$$R^2 = \frac{\text{Variation due à la régression}}{\text{Variation totale}} \quad (\text{III. 13})$$

Soit :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{III. 14})$$

Lorsque l'échantillon est l'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = N - \ell$ est plus petit. La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 (1 - R^2) \frac{(\ell - 1)}{(N - \ell)} \quad (\text{III. 15})$$

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est meilleur (Belabbani et Madi, 2018).

III.4.5. Analyse des résidus

Lorsqu'on utilise le modèle pour estimer la réponse, on mesure généralement un écart appelé résidu. Cet écart apparaît lorsque le nombre d'expériences est supérieur au nombre de degrés de liberté du modèle, c'est à dire à condition de disposer de plus d'informations qu'il est nécessaire pour calculer les coefficients du modèle. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées. Le résidu est donc la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée par le modèle (Amoura, 2011 ; Belabbani et Madi, 2018) :

$$e_i = (y_i - \hat{y}_i) \quad (\text{III.16})$$

Le calcul de la moyenne des résidus se fait de la manière suivante :

$$\text{MOY}_r = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i)}{N} \quad (\text{III. 17})$$

Chapitre IV

Techniques et conditions expérimentales

IV.1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant notre étude sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés

Produits chimiques	Marques	masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté (%)
MnSO ₄ .H ₂ O	BIOCHEM	169,02	98
H ₂ SO ₄	ALDRIH	98,08	96
Phénol	BIOCHEM	94,11	99,5

IV.2. Méthode d'analyse par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert (équation (IV.1)), la densité optique DO_λ (ou l'absorbance A) est fonction de la concentration C de la solution exprimée en mol.L⁻¹, du coefficient d'absorption molaire ε_λ exprimée en L.mol⁻¹.cm⁻¹ et de la longueur du trajet optique ℓ exprimée en cm (**Haddou, 2010**).

$$A = DO_\lambda = -\log(I/I_0) = \varepsilon_\lambda \ell C \quad (\text{IV.1})$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution.

Dans notre étude, les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque EVOLUTION 201 (Figure IV.1) relié à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats d'analyse, les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz avec un trajet optique égale à 1 cm.

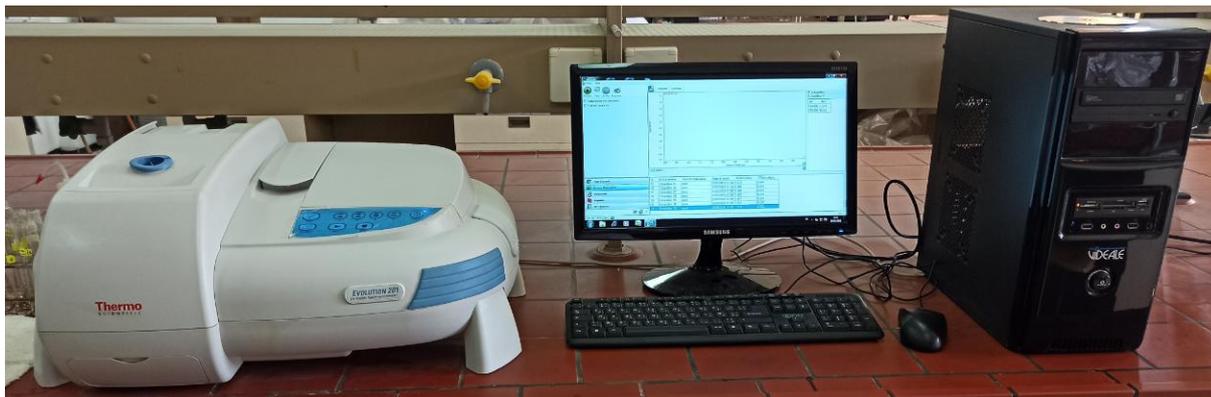


Figure IV.1 : Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201).

IV.3. Synthèse du dioxyde de manganèse

La poudre de dioxyde de manganèse a été synthétisée par voie hydrothermale qui consiste à porter une solution aqueuse de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et d'un oxydant à une température élevée durant 24 h. Après filtration, la poudre noire obtenue est rincée puis séchée.

IV.4. Dégradation du phénol

La dégradation du phénol est réalisée par interaction de MnO_2 avec le phénol durant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique en utilisant un agitateur de marque VELP SCIENTIFICA. Durant l'expérience, des prélèvements de la solution de phénol traitée ont été effectués pour analyse par spectroscopie UV-visible.

Le procédé de dégradation du phénol est réalisé en variant le pH, la concentration initiale en phénol ($[\text{PhOH}]_0$) et la quantité de dioxyde manganèse (m_{MnO_2}) dans les domaines suivants :

- pH : [2 – 5];
- $[\text{PhOH}]_0$: [20 – 80] $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;
- m_{MnO_2} : [1 – 7] mg.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1. Etude de la cinétique de dépollution du phénol

Le travail présenté dans cette partie est l'étude cinétique de la dégradation spontanée du phénol par interaction de ce composé organique avec le dioxyde de manganèse synthétisé par voie hydrothermale.

Le traitement des solutions aqueuses de phénol a été réalisé par interaction du phénol avec MnO_2 durant 24 h à température ambiante et sous agitation. La cinétique de dégradation de ce polluant est étudiée en faisant varier la concentration initiale en phénol ($[\text{PhOH}]_0$), le pH et la masse MnO_2 (m_{MnO_2}). Des prélèvements ont été effectués tout au long du traitement pour analyse spectroscopique UV-Visible.

Le spectre d'une solution phénolée enregistré avant traitement, représenté sur la Figure V.1, montre que ce composé absorbe à deux longueurs d'onde 210 nm et 270 nm.

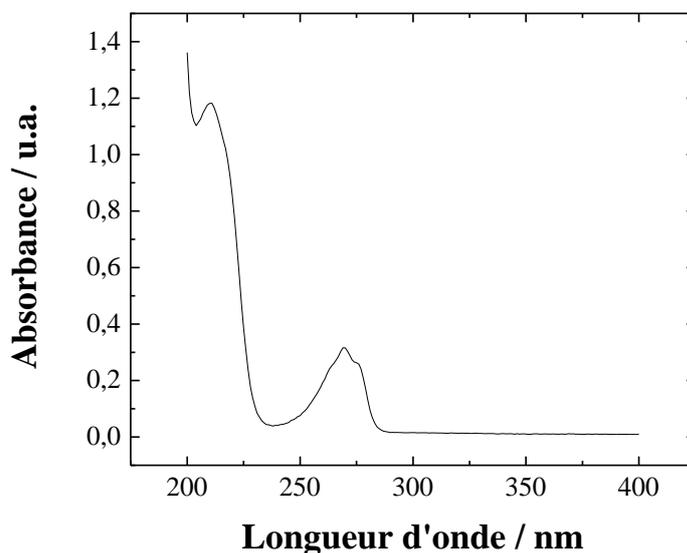


Figure V.1 : Spectre UV-Visible du phénol

Le taux d'élimination de phénol est calculé à partir de l'équation (V.1).

$$\text{le taux d'élimination de phénol (\%)} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

Avec :

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

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

La courbe d'étalonnage est représentée dans l'annexe.

V.1.1. Influence de la concentration initiale en phénol

La Figure V.2 représente l'évolution du taux de dégradation du phénol en fonction du temps et en variant la concentration initiale en phénol $[PhOH]_0$. D'après cette figure, nous constatons que le taux de dégradation du phénol est inversement proportionnel à la concentration initiale en phénol qui atteint, de manière générale, des valeurs maximales au bout de 08 h de traitement. Nous constatons également le phénol est quasiment éliminé au bout de 24 h de traitement pour une concentration de 20 mg.L^{-1} et un $pH = 2$ avec taux de dégradation de 98 % observé à λ_{210} et près de 95 % à λ_{270} .

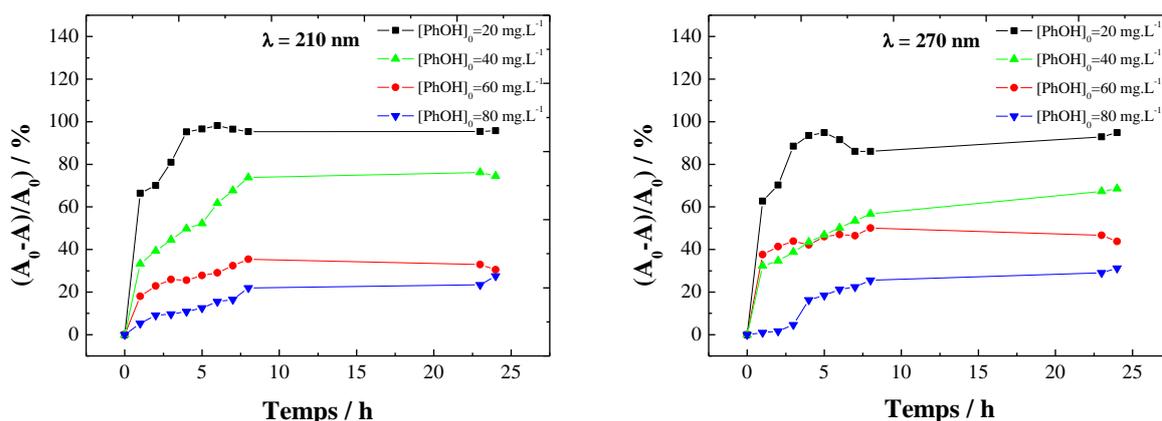


Figure V.2 : Effet de $[PhOH]_0$ sur la cinétique de la dégradation du phénol à λ_{210} et à λ_{270} , $pH = 2$, $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$ et T_{amb} .

La Figure V.3 montre l'évolution des spectres d'absorbance UV-visible durant 24 h de traitement de la solution aqueuse de phénol de $[PhOH]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 2,5$ et $m_{MnO_2} = 5 \text{ mg}$. Les spectres enregistrés corroborent avec les résultats obtenus sur la Figure V.2 et montrent ainsi une décroissance remarquable des pics d'absorbance reflétant une décroissance de la concentration du phénol au cours du traitement. Par conséquent, l'interaction du phénol avec le dioxyde de manganèse synthétisé par voie hydrothermale se révèle efficace comme procédé de dégradation du phénol.

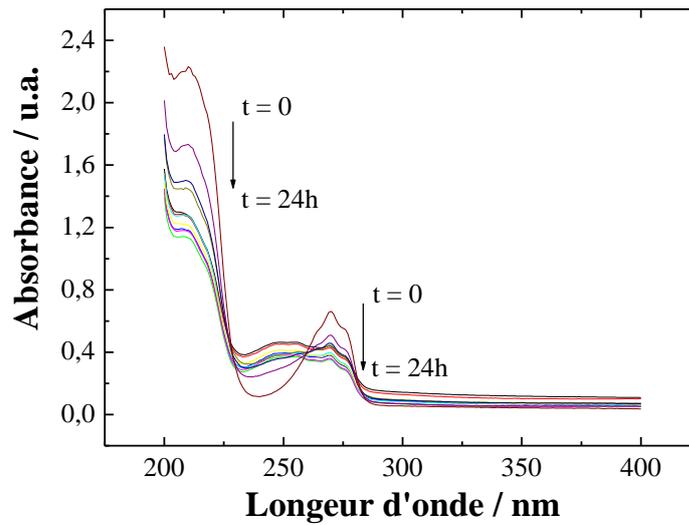


Figure V.3 : Spectres UV-visible enregistrés durant le traitement d'une solution de phénol.
 $[PhOH]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=2,5$, $m_{MnO_2} = 5 \text{ mg}$.

La cinétique de dégradation du phénol montrée sur la Figure V.4 par les tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps suit l'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente (K_{app}), correspondent à la pente de la droite, inversement proportionnelle à la concentration initiale en phénol. Par conséquent, la cinétique de dégradation du phénol est d'autant plus rapide que la concentration initiale en phénol est plus faible. Les résultats obtenus sont regroupée dans le tableau V.1.

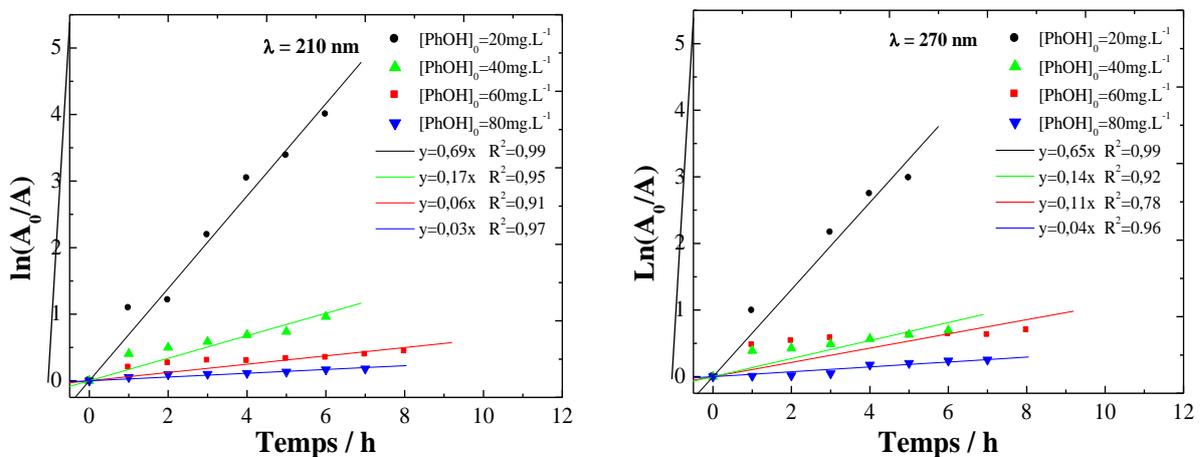


Figure V.4 : Tracé de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps à λ_{210} et à λ_{270} , (courbes tirées de la Figure V.2).

Tableau V.1 : Valeurs du taux de dégradations et de vitesse apparente (K_{app}) à différentes $[PhOH]_0$, $pH = 2$, $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$ et T_{amb} .

	λ_{210}				λ_{270}			
[PhOH]₀ (mg.L⁻¹)	20	40	60	80	20	40	60	80
Taux de dégradation (%)	98,17	76,20	35,40	27,57	94,91	68,52	50,10	31,18
K_{app} (h⁻¹)	0,69	0,17	0,06	0,03	0,65	0,14	0,11	0,04
R²	0,99	0,95	0,91	0,97	0,99	0,92	0,78	0,96

V.1.2. Influence du pH

La cinétique de dégradation du phénol est étudiée en faisant varier le pH des solutions aqueuses de phénol en milieux acides avec $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$.

Les résultats obtenus ont montré que le taux de dégradation du phénol le plus élevé est obtenu à $pH = 2$ avec des valeurs de 98 % à λ_{210} et 94 % à λ_{270} et un taux plus faible de 55,25 % et 53,92 % à λ_{210} et 94 % à λ_{270} respectivement sont obtenus à $pH = 5$ (Voir annexe).

La dégradation du phénol suit une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente (K_{app}) plus élevée observé à $pH = 2$. La cinétique est moins rapide dans les milieux faiblement acides (Voir annexe). Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Valeurs de taux de dégradation et constantes de vitesse à différents pH, $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$ et T_{amb} .

	λ_{210}				λ_{270}			
pH	2	3	4	5	2	3	4	5
Taux de dégradation (%)	98,17	98,21	70,79	55,28	94,91	94,19	63	53,92
K_{app} (h⁻¹)	0,69	0,44	0,15	0,14	0,65	0,37	0,10	0,12
R²	0,99	0,96	0,80	0,81	0,99	0,92	0,97	0,97

V.1.3. Influence de la quantité de la poudre MnO₂

L'influence de la quantité du dioxyde de manganèse introduite en solution aqueuse du phénol est étudiée dans la gamme de 1 à 7 mg avec $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et à $pH = 2$. Les résultats obtenus ont confirmé que le MnO_2 synthétisé par voie hydrothermale est un bon oxydant pour l'élimination du phénol et la cinétique de dégradation de ce polluant est d'ordre 1 (voir annexe). En effet, plus la quantité de MnO_2 utilisée est importante, plus la constante de vitesse

apparente est élevée meilleure est la dégradation (tableau V.3), d'où l'efficacité de ce procédé.

Tableau V.3: Valeurs de taux de dégradation et constantes de vitesse à différentes masse de dioxyde de manganèse (m_{MnO_2}), $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ et T_{amb} .

	λ_{210}				λ_{270}			
m_{MnO_2} (mg)	1	3	5	7	1	3	5	7
Taux de dégradation (%)	21,97	62,75	79,28	98,17	19,61	49,05	74,86	94,91
K_{app} (h^{-1})	0,02	0,20	0,14	0,69	0,02	0,15	0,16	0,65
R^2	0,66	0,78	0,82	0,99	0,97	0,79	0,98	0,99

V.1.4. Effet de la lumière sur le procédé de dégradation du phénol

La Figure V.5 représente l'effet de la lumière sur le taux de dégradation d'une solution aqueuse du phénol de concentration $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 3$, $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$. D'après les graphes tracés, nous constatons que le taux de dégradation du phénol est élevé lorsque l'échantillon est exposé à la lumière. Il quasiment dégradé après traitement. Ce taux baisse en moyenne de 15 % lorsque l'échantillon est traité à l'abri de la lumière. Ces résultats sont également observés à $pH = 2$, ce qui confirme l'efficacité de ce matériau pour la dépollution du phénol grâce à ses propriétés oxydantes d'une part et ses propriétés photocatalytiques influent d'une manière significative sur la dégradation du phénol.

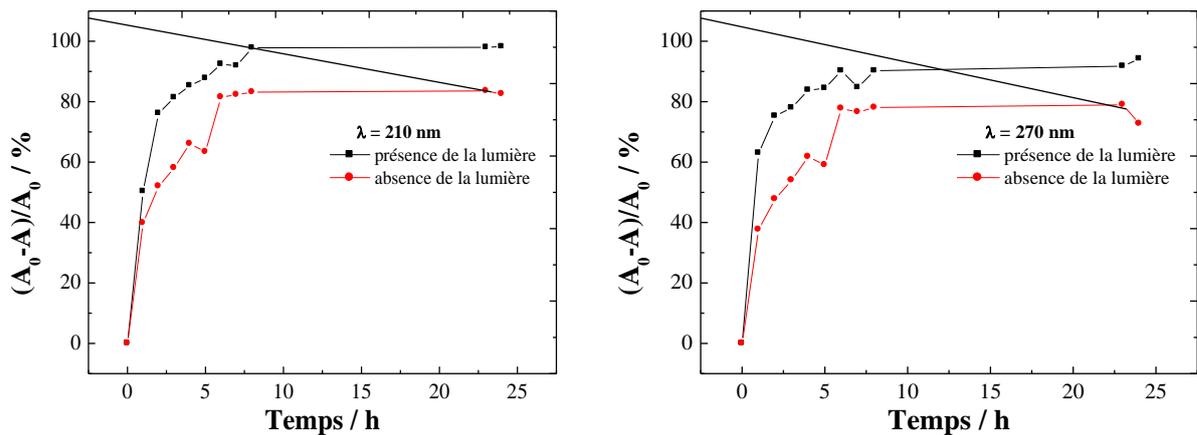


Figure V.5 : Effet de la lumière sur la dégradation du phénol. $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=3$, $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$ et T_{amb} .

V.2. Modélisation du procédé de dégradation de phénol

La modélisation des paramètres opératoires est réalisée par la méthodologie des plans d'expériences en utilisant un plan factoriel complet à deux niveaux (2^k).

V.2.1. Plan d'expérimentation

Pour établir l'équation du modèle, les paramètres opératoires à savoir la concentration initiale en phénol $[\text{PhOH}]_0$, le pH et la quantité de MnO_2 (m_{MnO_2}) sont variés sur deux niveaux et donner dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres opératoire à différents niveaux

Variables réelles	Variables centrées Réduites	Niveau bas -1	Point centrale 0	Niveau haut 1
$Z_1 : [\text{PhOH}]_0 \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	x_1	20	40	60
$Z_2 : \text{pH}$	x_2	2	2,5	3
$Z_3 : m_{\text{MnO}_2} \text{ (mg)}$	x_3	3	5	7

Les variables centrées réduites x_1 , x_2 et x_3 , correspondent respectivement aux variables réelles du $[\text{PhOH}]_0$, pH et m_{MnO_2} déterminées à partir des formules de passage (III.1).

- 0 : représente le centre de domaine ;
- -1 et +1 : sont respectivement, les niveaux bas et haut du plan factoriel.

Le taux de dégradation du phénol au bout de 24h et la réponse y à modéliser et exprimer par l'équation (V.1).

V.2.2. Elaboration de l'équation du model

L'équation du modèle mathématique s'écrit dans ce cas sous forme :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (\text{V.2})$$

Afin d'élaborer ce modèle, 8 essais du plan factoriel complet et à 2 facteurs (2^3) ont été réalisés.

Les deux matrices des expériences du plan factoriel complets sont représentées sur les tableaux V.5 et V.6 ci-dessous.

Tableau V.5 : Matrice des essais du plan factoriel à deux niveaux

Essai	Variables réelles			Variables codées				y (%) λ_{210}	y (%) λ_{270}
	Z ₁ : [PhOH] ₀ (mg.L ⁻¹)	Z ₂ : pH	Z ₃ : m _{MnO₂} (mg)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃		
1	20	2	3	1	-1	-1	-1	62,75	49,05
2	20	2	7	1	-1	-1	1	98,17	94,91
3	20	3	3	1	-1	1	-1	41,02	33,33
4	20	3	7	1	-1	1	1	98,21	94,19
5	60	2	3	1	1	-1	-1	24	22,16
6	60	2	7	1	1	-1	1	35,4	50,1
7	60	3	3	1	1	1	-1	19,01	21,63
8	60	3	7	1	1	1	1	29,36	46,53

Tableau V.6 : Matrice des essais au centre du domaine

Essai	Variables réelles			Variables codées				y (%) λ_{210}	y (%) λ_{270}
	Z ₁ : [PhOH] ₀ (mg.L ⁻¹)	Z ₂ : pH	Z ₃ : m _{MnO₂} (mg)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃		
1	40	2,5	5	1	0	0	0	47,08	47,05
2	40	2,5	5	1	0	0	0	55,48	50,46
3	40	2,5	5	1	0	0	0	53,25	54,30
4	40	2,5	5	1	0	0	0	47,35	47,36
5	40	2,5	5	1	0	0	0	48,56	47,12
6	40	2,5	5	1	0	0	0	49,41	50,22

V.2.2.1. Calcul des coefficients de l'équation de régression

Les coefficients b_j de l'équation de régression sont déterminés à partir de produit matriciel suivant l'équation (III.4) :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau V.7 suivant :

Tableau V.7 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression

Longueur d'onde λ (nm)	Terme constant	Effet linéaire			Effet d'interaction double			Effet d'interaction triple
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
210	50,64	-24,04	-4,09	14,29	1,33	-8,85	2,58	-2,85
270	50,41	-16,71	-2,89	20,27	1,21	-6,40	1,82	-1,92

V.2.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression

➤ Vérification de la signification des coefficients

Le test de Student permet de vérifier la signification des coefficients, les valeurs t_j sont calculées à partir de l'équation (III.10) :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}}$$

Avec S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini par l'équation (III.11) :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}}$$

La variance de reproductibilité S_{rep}^2 est calculée à partir de l'équation (III.12) :

$$S_{\text{rep}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

\bar{y}_0 : moyenne des 6 essais au centre ; $\bar{y}_0 = 50,18$ % à λ_{210} et $\bar{y}_0 = 49,41$ % à λ_{270} .

Les valeurs de t_j pour chaque coefficient sont regroupées dans le Tableau V.8.

Tableau V.8 : Valeurs des t_j à des longueurs d'onde (λ_{210} nm et λ_{270})

Longueur d'onde λ (nm)	Terme constant	Effet linéaire			Effet d'interaction double			Effet d'interaction triple
	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	b_{123}
210	41,93	19,91	3,38	11,83	1,10	7,33	2,14	2,36
270	49,98	16,56	2,87	20,10	1,20	6,35	1,80	1,91

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe), on lit la valeur de t_0 (f) pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 5$, soit

$t_{0,05}(5) = 2,57$. Les valeurs de t_0 , t_1 , t_2 , t_3 et t_{13} obtenus à λ_{210} et λ_{270} nm sont supérieures à la valeur tabulée de test de Student, donc les coefficients correspondants sont significatifs.

➤ Recherche des biais

A partir de test de Fisher Snedecor, la recherche des biais peut se faire par le rapport de la variance résiduelle et la variance de reproductibilité (équation (III.10)):

$$F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2}$$

La variance résiduelle pour $(N-\ell)$ degrés de liberté est donnée par l'équation (III.12) :

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell}$$

Avec :

ℓ : nombre de coefficients significatifs de l'équation ($\ell = 5$ à λ_{210} et à λ_{270}) et le nombre d'essais $N = 8$.

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N - \ell, n_0 - 1)$ égale à 5,41 et les valeurs calculées sont égales à 3,82 et 2,97. Ces dernières sont inférieures à la valeur tabulée donc le modèle est sans biais.

➤ Test de signification de la régression

Puisque le modèle étant sans biais, donc nous pouvons vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher (équation (III.11)) :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)}$$

Avec : $\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$

D'après la table de Fisher (voir Annexe), $F_{0,95}(\ell - 1, N - \ell) = 9,12$ qui inférieure à celles calculées (39,33 à λ_{210} et 61,20 à λ_{270}), donc les équations de régression peuvent être considérées comme adéquate et le model valide à 95 % et les équations du modèle du plan factoriel s'écrivent alors :

- à λ_{210} : $\hat{y} = 50,64 - 24,04x_1 - 4,09x_2 + 14,29x_3 - 8,85x_1x_3$ (V.3)

- à λ_{270} : $\hat{y} = 50,41 - 16,71x_1 - 2,89x_2 + 20,27x_3 - 6,40x_1x_3$ (V.4)

Ces deux équations présentent le même nombre de coefficients avec des valeurs proches.

➤ **Calcul de coefficient de détermination**

La valeur de coefficient de détermination est calculée à partir de l'équation (III.16) :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$$

Et la valeur corrigée de coefficient de régression multiple est calculée à partir de l'équation (III.17) :

$$\bar{R}^2 = R^2 (1 - R^2) \frac{(\ell - 1)}{(N - \ell)}$$

- à λ_{210} : $R^2 = 98,15 \%$ et $\bar{R}^2 = 95,69 \%$
- à λ_{270} : $R^2 = 98,94 \%$ et $\bar{R}^2 = 97,52 \%$

➤ **Validation du modèle par le point au centre**

La comparaison du taux de dégradation du phénol calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude :

à λ_{210} : $\hat{y}(0, 0, 0) = 50,64 \%$ avec la valeur moyenne des tests au centre $\bar{y}_0 = 50,18 \%$ présente un écart absolu de 0,45 % inférieur à 5 %.

à λ_{270} : $\hat{y}(0, 0, 0) = 50,41$ et $\bar{y}_0 = 49,41 \%$ présente un écart absolu de 0,99 % inférieur à 5 %.

Ces résultats confirment une nouvelle fois que le modèle linéaire de 1^{er} degré (à λ_{210} et à λ_{270}) est adéquat et simule parfaitement le procédé de dégradation spontanée du phénol pour le niveau de signification choisi.

➤ **Comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales**

D'après les tableaux V.9 et V.10 et les Figures V.5 et V.6 ci-dessous, nous remarquons que la moyenne des erreurs entre les rendements préconisés par le modèle et ceux mesurés (0,05 % et 0,04 % pour λ_{210} et λ_{270} respectivement) sont inférieurs à 5 % généralement toléré, ce qui confirme que l'équation de modèle simule d'une manière acceptable l'expérience.

Tableau V.9 : Valeurs des résidus (e_i) et les erreurs entre les valeurs prédites et expérimentales à λ_{210}

$\lambda = 210 \text{ nm}$				
Essais	y (%)	\hat{y} (%)	Résidu (e_i) (%)	Erreur (%)
1	62,75	55,63	7,11	0,12
2	98,17	101,93	-3,76	0,03
3	41,02	47,45	-6,43	0,13
4	98,21	93,75	4,45	0,04
5	24	25,25	-1,25	0,04
6	35,4	36,12	-0,72	0,02
7	19,01	17,07	1,93	0,11
8	29,36	27,94	1,41	0,05

Tableau V.10 : Valeurs des résidus (e_i) et les erreurs entre les valeurs prédites et expérimentales à λ_{270}

$\lambda = 270 \text{ nm}$				
Essais	y (%)	\hat{y} (%)	Résidu (e_i) (%)	Erreur (%)
1	49,05	43,33	5,71	0,13
2	94,91	96,69	-1,78	0,01
3	33,33	37,54	-4,21	0,11
4	94,19	90,90	3,28	0,03
5	22,16	22,73	-0,57	0,02
6	50,1	50,46	-0,36	0,00
7	19,01	16,94	2,06	0,12
8	46,53	44,67	1,85	0,04

Avec : $e_i = (\hat{y} - y)$ et Erreur (%) = $\frac{|\hat{y} - y|}{|\hat{y}|} \times 100$

➤ Analyse des résidus

Le calcul de la moyenne des résidus est donné par l'équation (III.17) :

$$MOY_r = \frac{\sum_{i=1}^N (e_i)}{N}$$

Avec : $e_i = (y_i - \hat{y}_i)$ et N : nombre d'essais.

$MOY_r = 0,05 \%$ à λ_{210} et $0,04 \%$ à λ_{270} ses valeur sont inférieures à 5%.

Les diagrammes des résidus sont tracés à λ_{210} et à λ_{270} (Figure V.6) ne montrent aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus en raison des points disposés de manière

aléatoire ce qui traduit l'absence d'informations dans les résidus. Par conséquent, les informations sur les réponses étudiées sont expliquées par les deux modèles choisis. Donc, les modèles de premier degré avec interaction obtenus simulent parfaitement le procédé de dégradation spontanée du phénol par le MnO_2 hydrothermal.

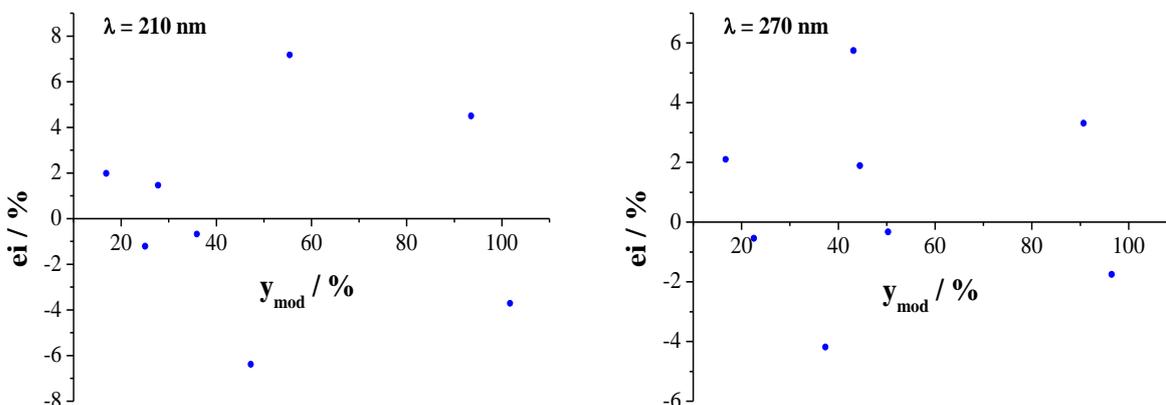


Figure V.6 : Diagrammes des résidus à λ_{210} et à λ_{270} .

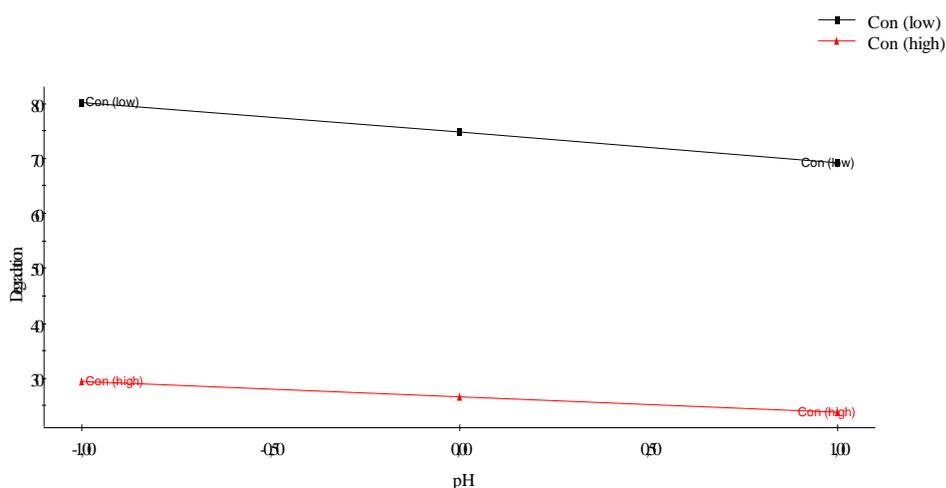
V.2.3. Analyse des modèles : Effets d'interaction

L'analyse statistique des modèles établis équations (V.3) et (V.4) a montré que les paramètres les plus influents sont : la $[\text{PhOH}]_0$ avec un effet de négatif de -24,04 à λ_{210} et -16,71 à λ_{270} , le pH avec un effet négatif de -4,09 à λ_{210} et -2,89 à λ_{270} et la m_{MnO_2} avec un effet négatif de 14,29 à λ_{210} et 20,27 à λ_{270} . Cette analyse a également montré l'existence d'une seule interaction entre la $[\text{PhOH}]_0$ et la m_{MnO_2} à λ_{210} et à λ_{270} .

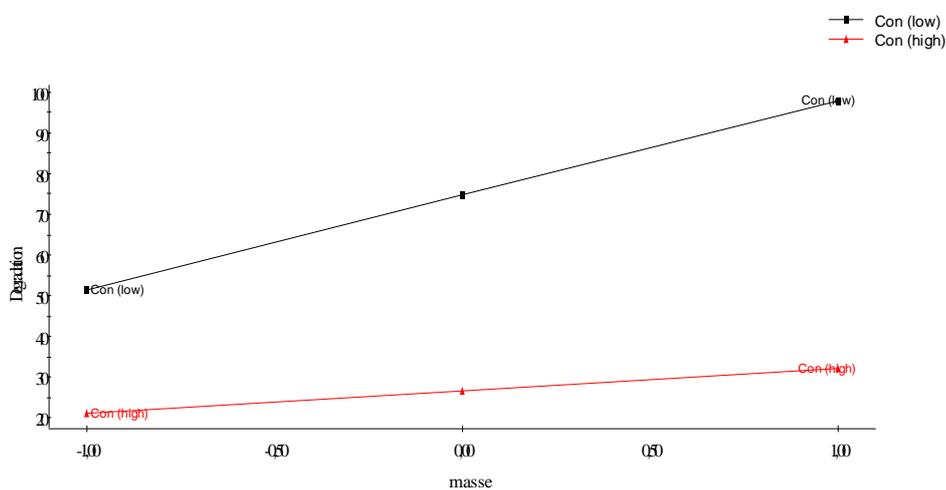
Ces résultats sont confirmés par les diagrammes des effets d'interaction des paramètres illustrés sur les Figures V.7 et V.8 (données en valeurs réduites). Ces diagrammes ont été tracés par le logiciel MODDE 6.0.

L'analyse de ces diagrammes à λ_{210} (Figures V.7) indique que l'interaction entre la $[\text{PhOH}]_0$ et le pH (Figure V.7 (a)). Par ailleurs, il existe une interaction entre la $[\text{PhOH}]_0$ et la m_{MnO_2} (Figure V.7 (b)). Une faible dépendance non significative entre le pH et la m_{MnO_2} est observée sur la Figure V.7 (c). Ces résultats sont similaires à ceux observés λ_{270} (Figures V.8).

(a)



(b)



(c)

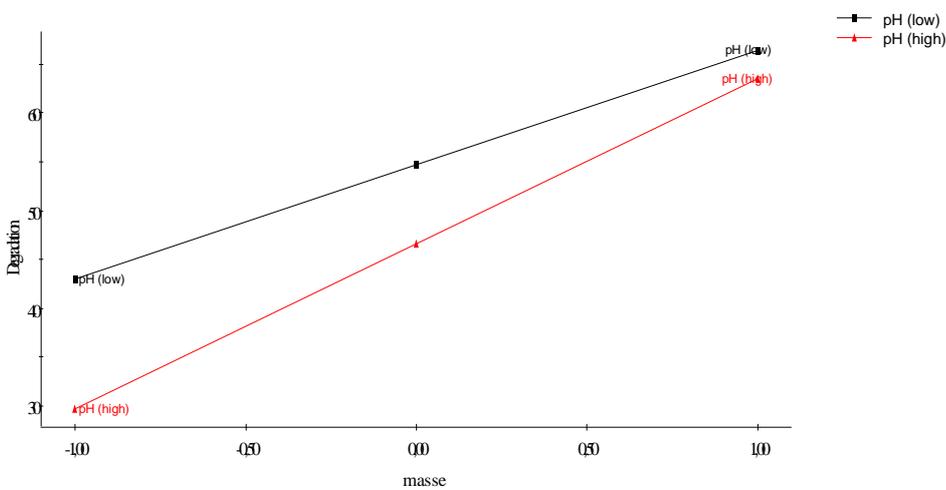
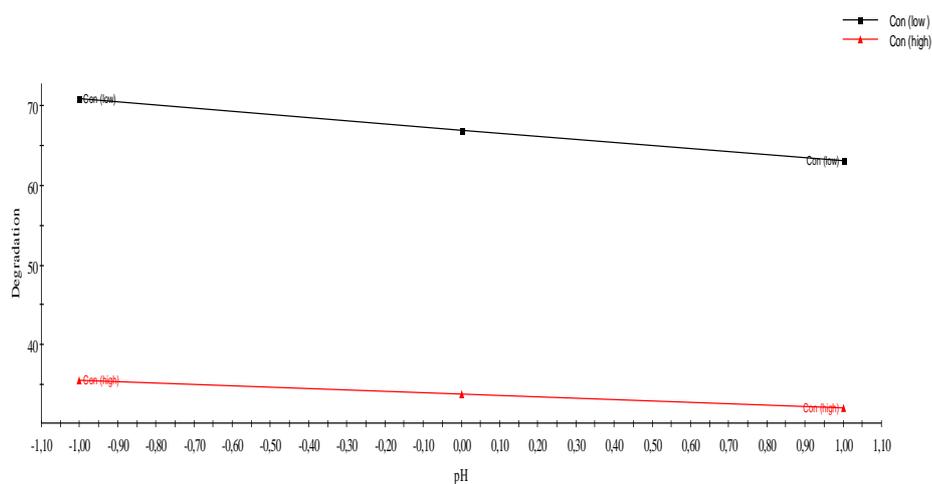
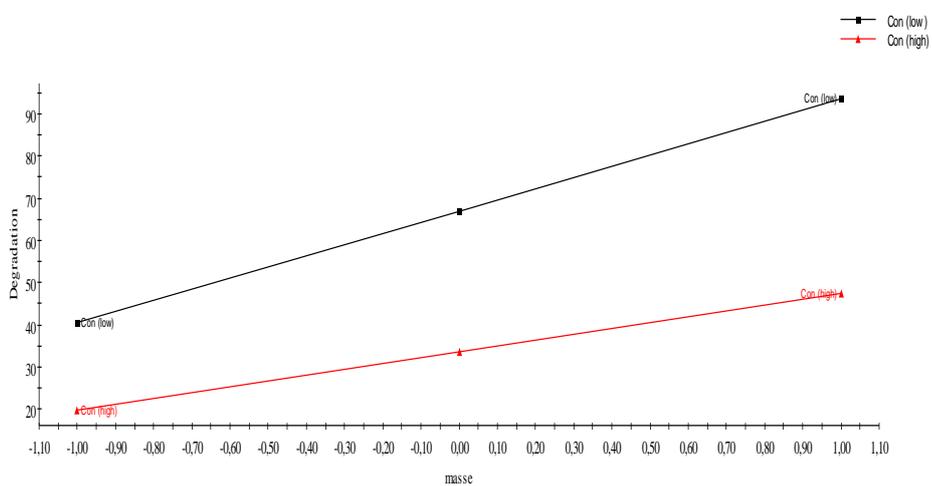


Figure V.7 : Courbes des effets d'interaction à λ_{210} entre : (a) la $[PhOH]_0$ et le pH, (b) : la $[PhOH]_0$ et la m_{MnO_2} et (c) le pH et la m_{MnO_2} .

(a)



(b)



(c)

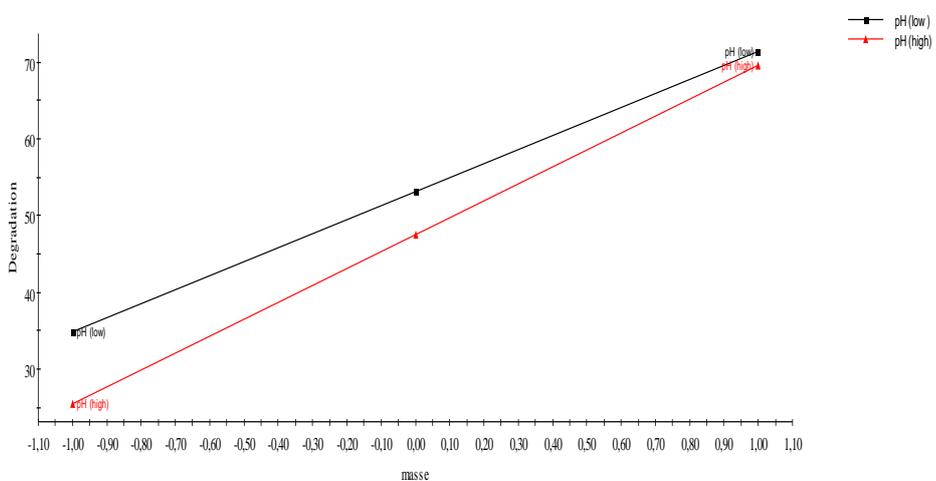


Figure V.8 : Courbes des effets d'interaction à λ_{270} entre : (a) la $[PhOH]_0$ et le pH, (b) : la $[PhOH]_0$ et la m_{MnO_2} et (c) le pH et la m_{MnO_2} .

V.3. Optimisation

L'optimisation du procédé de dégradation spontanée du phénol consiste à déterminer les valeurs des paramètres qui conduisent à des meilleurs taux de dégradation du phénol. L'exploitation des équations de régression précédemment établis permet de localiser la région du domaine de variation optimale des réponses grâce aux courbes iso-réponses. Ces dernières ont été tracées à λ_{210} et à λ_{270} à l'aide du logiciel MODDE 6.0 et représentées sur les Figure V.9 et V.10.

V.4.1. Courbes iso réponses à λ_{210}

La Figure V.9 (a) représente les courbes iso-réponses en traçant le taux de dégradation du phénol dans le plan x_1 et x_2 correspondant à $[\text{PhOH}]_0$ et au pH, respectivement en fixant la variable x_3 (m_{MnO_2}) à 0. L'examen de ces tracés indique un taux dégradation maximal $\approx 80\%$ dans le domaine suivant :

- $x_1 \approx -1$ correspondant $[\text{PhOH}]_0 \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $x_2 \approx -1$ correspondant à $\text{pH} \approx 2$;
- $x_3 = 0$ correspondant à une masse $m_{\text{MnO}_2} = 5 \text{ mg}$.

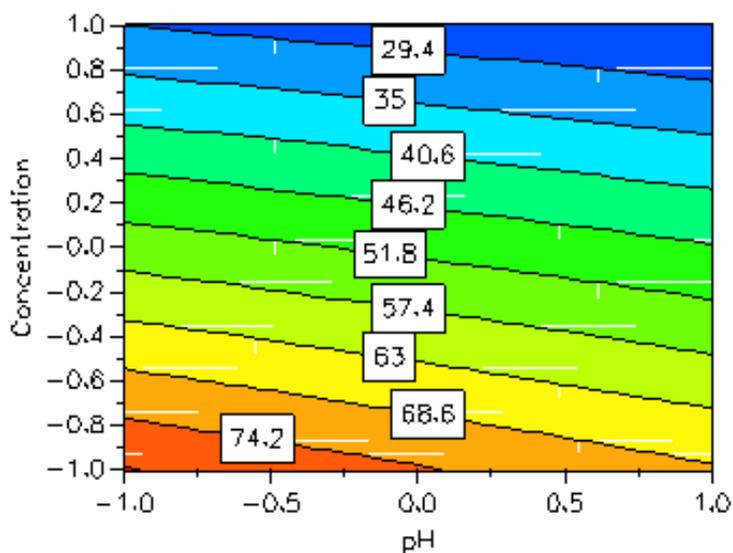
Sur la Figure V.9 (b) représente les courbes iso-réponses en traçant le taux de dégradation du phénol dans le plan x_1 et x_3 correspondant à $[\text{PhOH}]_0$ et à m_{MnO_2} , respectivement en fixant la variable x_2 (pH) à 0. Les résultats indiquent un taux dégradation optimal $\approx 99\%$ dans le domaine suivant :

- ✓ $x_1 \approx -1$ correspondant à $[\text{PhOH}]_0 \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$;
- ✓ $x_3 \approx 1$ correspondant à $m_{\text{MnO}_2} \approx 7 \text{ mg}$;
- ✓ $x_2 = 0$ correspondant à un $\text{pH} = 2,5$.

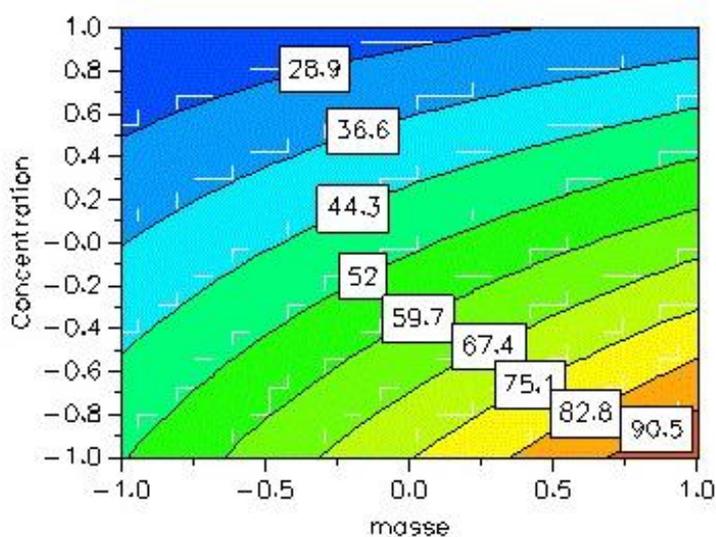
La Figure V.9 (c) représente les courbes iso-réponses dans le plan x_2 (pH) et x_3 (m_{MnO_2}) en fixant la variable x_1 ($[\text{PhOH}]_0$) à 0. Les résultats montrent un taux dégradation près de 66% dans le domaine suivant :

- $x_2 \approx -1$ correspondant à $\text{pH} \approx 2$;
- $x_3 \approx 1$ correspondant à $m_{\text{MnO}_2} \approx 7 \text{ mg}$;
- $x_1 = 0$ correspondant à $[\text{PhOH}]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$.

(a)



(b)



(c)

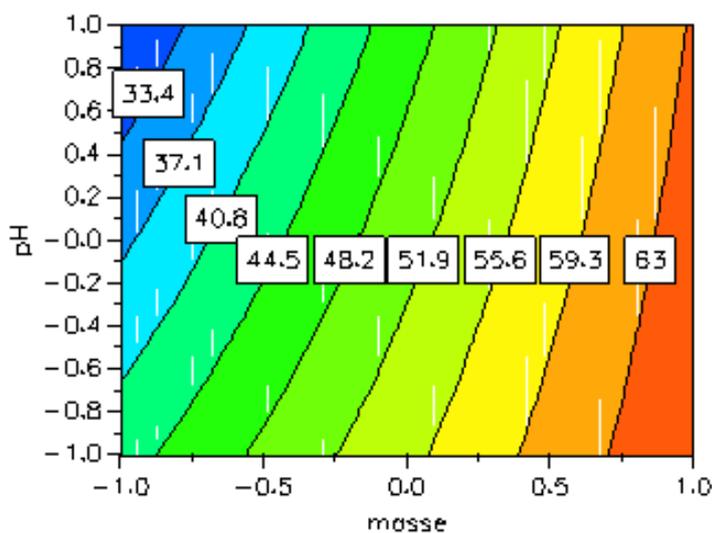


Figure V.9 : Courbes iso-réponses à λ_{210} . (a) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_2 : pH ; (b) dans le plan x_1 : $[PhOH]_0$ et x_3 : m_{MnO_2} et (c) dans le plan x_2 : pH et x_3 : m_{MnO_2} .

V.4.2. Courbes iso réponses à λ_{270}

La Figure V.10 (a) représente les courbes iso-réponses dans le plan x_1 et x_2 correspondant à $[\text{PhOH}]_0$ et au pH, respectivement en fixant la variable x_3 (m_{MnO_2}) à 0. L'examen de ces tracés indique un taux dégradation maximal $\approx 70\%$ dans le domaine suivant :

- $x_1 \approx -1$ correspondant $[\text{PhOH}]_0 \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $x_2 \approx -1$ correspondant à $\text{pH} \approx 2$;
- $x_3 = 0$ correspondant à une masse $m_{\text{MnO}_2} = 5 \text{ mg}$.

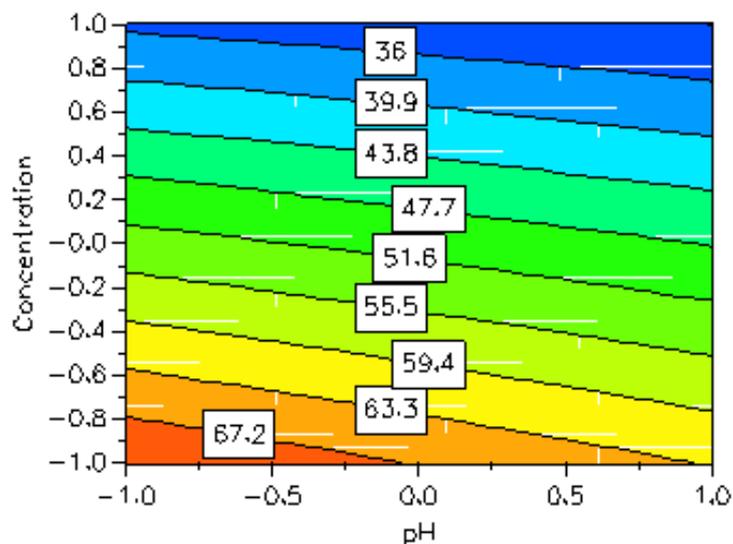
Les courbes iso-réponses tracées dans le plan x_1 et x_3 sont représentées sur la Figure V.10 (b) en fixant la variable x_2 à 0. L'analyse de ces tracés montre un taux dégradation $\approx 94\%$ dans le domaine suivant :

- ✓ $x_1 \approx -1$ correspondant à $[\text{PhOH}]_0 \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$;
- ✓ $x_3 \approx 1$ correspondant à $m_{\text{MnO}_2} \approx 7 \text{ mg}$;
- ✓ $x_2 = 0$ correspondant à un $\text{pH} = 2,5$.

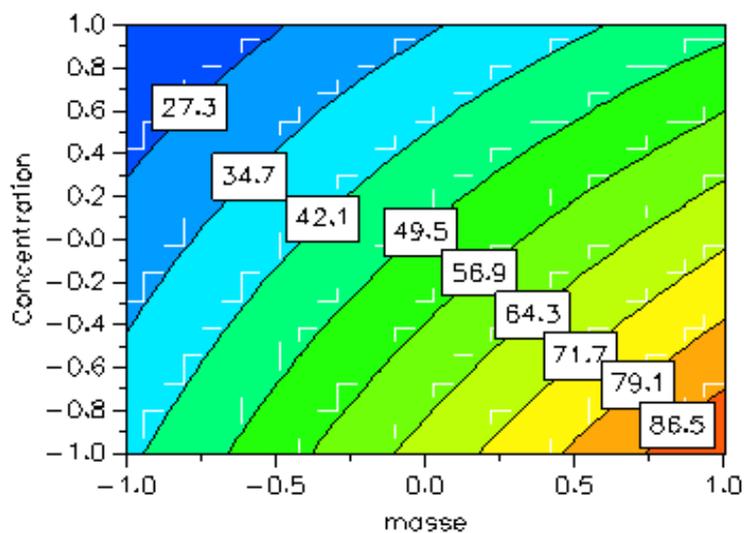
La Figure V.10 (c) illustre les courbes iso-réponses dans le plan x_2 et x_3 en fixant x_1 à 0. Les résultats montrent un taux dégradation de près de 70 % dans le domaine suivant :

- $x_2 \approx -1$ correspondant à $\text{pH} \approx 2$;
- $x_3 \approx 1$ correspondant à $m_{\text{MnO}_2} \approx 7 \text{ mg}$;
- $x_1 = 0$ correspondant à $[\text{PhOH}]_0 = 40 \text{ mg.L}^{-1}$.

(a)



(b)



(c)

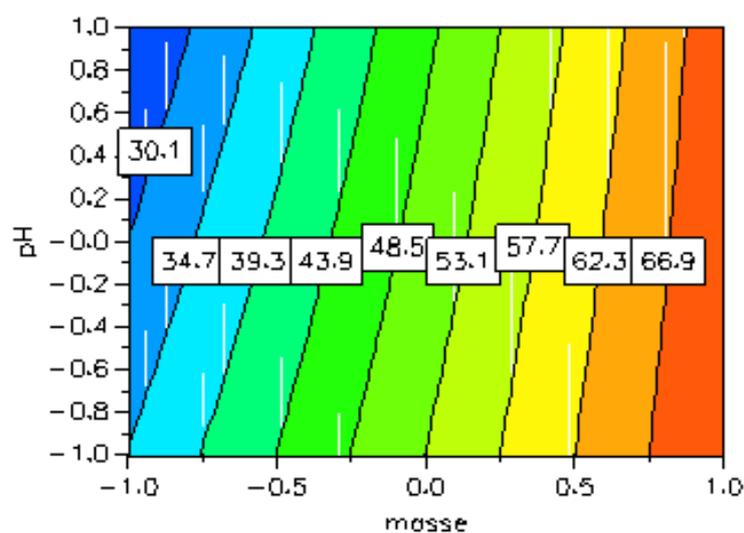


Figure V.10 : Courbes iso-réponses à λ_{270} . (a) dans le plan x_1 : $[\text{PhOH}]_0$ et x_2 : pH ; (b) dans le plan x_1 : $[\text{PhOH}]_0$ et x_3 : m_{MnO_2} et (c) dans le plan x_2 : pH et x_3 : m_{MnO_2} .

Conclusion

Ce travail a pour objet, l'étude de la modélisation et l'optimisation du procédé de dégradation spontanée du phénol basé sur l'interaction de ce composé avec la poudre du dioxyde de manganèse synthétisée par voie hydrothermale. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à l'étude de la cinétique de la dégradation du phénol par ce matériau. Dans un second temps, nous avons modélisé ce procédé par la méthode des plans d'expériences.

L'étude de l'interaction de ce matériau avec la solution agitée du phénol durant 24 h a montré que ce procédé est très efficace avec une élimination quasi-totale du phénol en milieu acide avec une cinétique de dégradation d'ordre 1 et dont la constante de vitesse apparente (K_{app}) est proportionnelle à la quantité de MnO_2 utilisé et inversement proportionnelle à la concentration initiale en phénol et au pH du milieu.

Le modèle a été élaboré à l'aide d'un plan factoriel complet à deux niveaux et a conduit à deux équations du premier degré pour les deux longueurs d'ondes λ_{210} et λ_{270} . L'analyse de ce modèle a montré que les paramètres étudiés ont un effet significatif sur la dégradation du phénol ce qui confirme les résultats de l'étude cinétique. Par ailleurs, les analyses statistiques ont montré l'existence d'une seule interaction entre la concentration initiale en phénol et le masse de MnO_2 pour les deux longueurs d'onde. En effet, L'examen des tracés des courbes iso-réponses a révélé des taux de dégradation optimale de 99 % et 94 % obtenus à λ_{210} et λ_{270} respectivement dans les conditions suivantes : $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 2,5$ et $m_{MnO_2} = 7 \text{ mg}$.

En perspectives, il est recommandé de compléter cette étude par :

- ✓ La validation du modèle expérimentalement dans le domaine optimal ;
- ✓ Identification des composés contenus dans des solutions aqueuses de phénol traitées ;
- ✓ Tester le procédé étudié sur d'autres polluants organiques tels que les colorants, les pesticides et évaluer son aspect technoeconomique.

Références bibliographiques

A

AH-Lung G., « Mise au point et optimisation d'un procédé de synthèse chimique de MnO_2 : Application aux supercondensateurs aqueux », thèse de doctorat, université de Tours (France) (2019).

Alioui A.K., Mahfi R., « Synthèse du bromure de néodyme (III) et modélisation par la méthode des plans d'expériences », mémoire de master, université de Bejaia (2015).

Amoura D., « Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans d'expériences. Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc », mémoire de magister, université de Bejaia (2011).

Announ F., Chaou K., « Modélisation par les plans d'expériences d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO_2/Ti », mémoire de master, université de Bejaia (2018).

Arris S., « Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales », thèse doctorat, université de Constantine (2008).

B

Badaoui M., « Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs Bi_2O_3 et WO_3 synthétisés vis -avis la dégradation de l'orange il et du phénol », thèse de doctorat, université de Sidi Bel Abbes (2018).

Bahloul L., « Extraction des colorants par membrane liquide émulsionnée et Application des plans d'expériences », thèse de doctorat, université d'Annaba (2016).

Balaska A., « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson », thèse de doctorat, université d'Annaba (2015).

Belabbani S., Madi T., « Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », mémoire de master, université de Bejaia (2018).

Belgherbi O., « Obtention de dioxyde de manganèse électrochimiquement actif par méthode Sol-Gel », mémoire de magister, université de Setif (2018).

Benyahya S., « Immobilisation de ligands par voie sol-gel pour l'arylation de nucléophiles oxygénés catalysée au cuivre », thèse de doctorat, université de Montpellier II, (France) (2009).

Blondet G., « Système à base de connaissances pour le processus de plan d'expériences numériques », thèse de doctorat, université de Technologie de Compiègne Sorbonne (France) (2017).

Bouabdalaoui L., « Effet de matériaux d'anode à base de graphite modifiée par des composés fer-soufre : Application aux piles à combustible microbiennes », thèse de doctorat, université d'Evry Val d'Essonne (France) (2013).

Boumezoued A., « Etude et préparation par sol-gel de nanomatériaux à base d'oxydes semi-conducteurs et leurs applications », thèse de doctorat, université de Oum El Bouaghi (2020).

Bounab L., Teffah M., « Synthèse de MnO_2 par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution », mémoire de master, université de Bejaia (2019).

Boyom Tatchemo F.W., « Synthèse par plasma d'arc glissante des dioxydes de manganèse (MnO_2). Application à la dégradation catalytique de la tartrazine jaune dans les eaux usées », thèse de doctorat, université catholique de Louvain, université de Yaoundé I (Belgique) (2018).

C

Chalmin E., « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée (France) (2003).

Cherchour N., « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », thèse de doctorat, en cotutelle entre l'université de Bejaia et l'université de Paris VI (2012).

Clozel D., Derrien J., Riffault J., « Évaluation des risques liée à l'exposition aux poussières de manganèse, atelier santé environnement, école des hautes études en santé publique (EHESP) (France) (2008).

D

Djebbar M., « Argile De Maghnia : Purification et adsorption de polluants », thèse de doctorat, université d'Oran (2014).

Dogha A., Kaloun A., « Recyclage de MnO_2 des piles usagées », mémoire de master, université de M'sila (2019).

E

El Gaidoumi A., « Étude de l'élimination du phénol en milieu aqueux par procédé d'adsorption et Oxydation catalytique », thèse de doctorat, université Sidi Mohammed Ben Abdellah (Maroc) (2017).

G

Gillon F., « modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur a commutations électroniques », thèse de doctorat, université des sciences et technologie de Lille (France) (1997).

Grangeon S., « Cristallochimie des phyllomanganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'adsorption d'éléments métalliques », sciences de la terre, thèse de doctorat, université Joseph-Fourier-Grenoble I, (France) (2008).

H

Haddou M., « 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 (France) (2010).

I

Institut national de l'environnement industriel et des risques, « Manganèse et ces principaux composés », Verneuil-en-Halatte : Ineris - 181229 - 1983895 - v1.0 (2020).

K

Khalfa A., « Elimination de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée », thèse de doctorat, université de Mostaganem (2018).

Khellaf N., « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation d'un photocatalyseur composite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{TiO}_2$ vis-à-vis de la production d'hydrogène et d'oxygène », thèse de doctorat, université de Setif (2018).

Knebel A., Valadez Sanchez E. P., Tawheed H., Walaa S, N., Alaa M., Osman T. A., Samy Y., « Rapid photocatalytic degradation of phenol from water using composite nanofibers under UV », *Environmental Sciences Europe* vol.32:160, 1-8 (2020).

Koyaouili T. J., « Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux », thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie (France) (2016).

Kumarn N., Mishra V-K., « Microbial Degradation of Phenol », Journal of Water Pollution & Purification Research vol.4, 17-22 (2017).

L

Linder R., « Les plans d'expériences ». Edition presse de l'école nationale des ponts et chaussées, France, p. 320 (2005).

M

Makhloufi M., « L'élaboration et la caractérisation de matériaux nanostructurés, à savoir le MnO₂ et le composite PPy/TiO₂ en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution », mémoire de magister, université de Bejaia (2016).

Makked L., Belkkadi T., « Traitement des margines d'olives par co-présipitation en utilisant les plans d'expériences », mémoire de master, université de Tizi-Ouzou (2016).

Mery A., « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de supercondensateurs », thèse de doctorat, université François -Rabelais Tours (France) (2016).

Moamer E., « Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen (France) (2011).

Mohanty S. S., « Microbial Dégradation of Phénol: A Comparative Study », Master of Technology (Research), National Institute of Technology Rourkela Orissa, India (2012).

N

Ndjéri-Ndjouhou M., « Synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée : Application à la dégradation de glyphosate », thèse de doctorat, université de Evry Val d'Essonne (France) (2012).

S

Schaller V., « Oxydation électrochimique du Phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur », thèse de doctorat, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne (1996).

Schmit F., « Catalyseurs à base d'Oxyde de Manganèse pour l'Oxydation en Voie Humide Catalytique de la Méthylamine », thèse de doctorat, université de Lyon (France) (2014).

T

Tailliez T., « Oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel, et de manganèse pour électrodes de supercondensateurs », thèse de doctorat, université de Bordeaux (France) (2020).

Tarkw M.J., « Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants », thèse de doctorat, Université Paris-Est et Université de Yaoundé I (2019).

Tighiouaret F. Z., Hassani K. S., « Etude de l'effet de l'oxyde de manganèse sur la viabilité cellulaire des globules rouges humaines et le rôle de *Globularia alypum* et *Juniperus oxycedrus* », mémoire de master, université de Bordj Bou Arreridj (2019).

Touazi S., « Modélisation par plans d'expériences d'un réacteur agité ouvert: Application à la cémentation du cuivre sur poudre de zinc », mémoire de magister, université de Bejaia (2011).

Touré O., « Étude de la biodégradation du phénol par phanerochaete chrysosporium (ATCC-24725) et pleurotus sajor-caju (NRRL-18757) », mémoire présenté à l'institut Armand-Frappier comme exigence partielle de la maîtrise en microbiologie appliquée, université du Québec (1996).

Z

Zaviska B.F., Blais J., Mercier G., Drogui P., « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », Journal of Water Science vol. 22, 535 – 564 (2009).

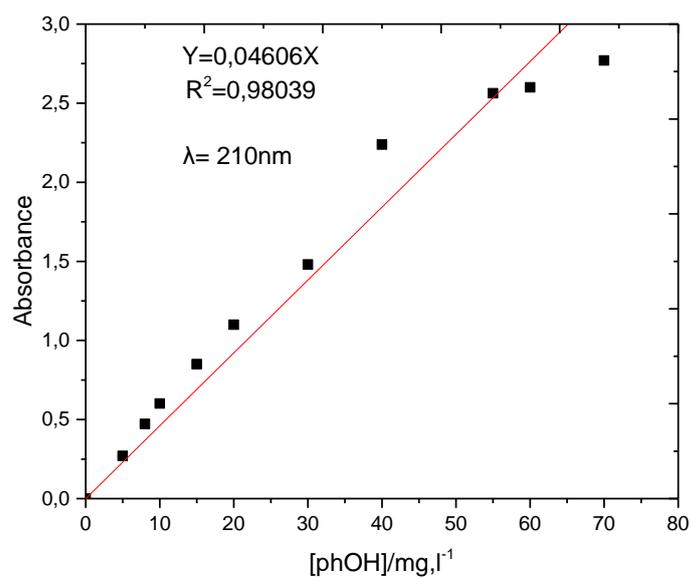
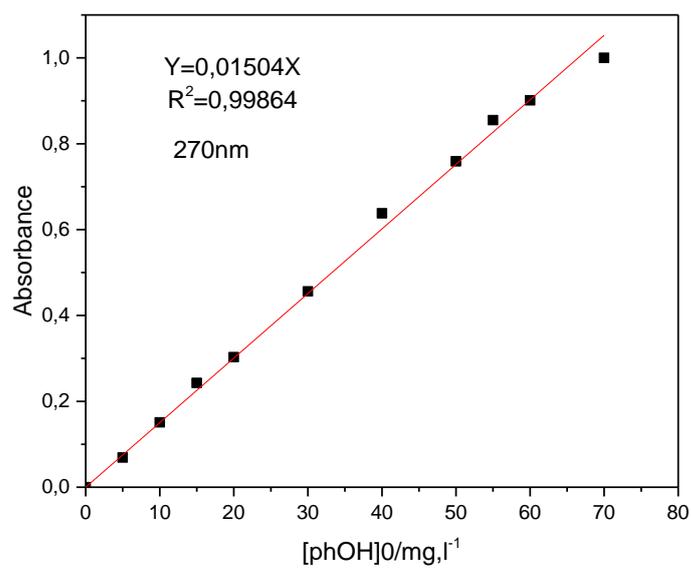


Figure 1 : Courbes d'étalonnage d'une solution aqueuse de phénol

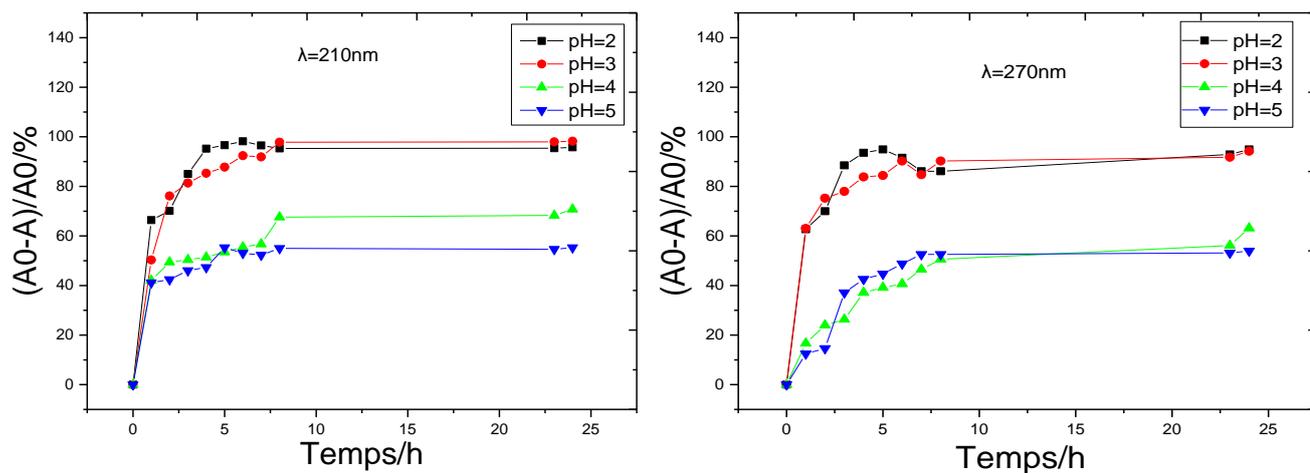
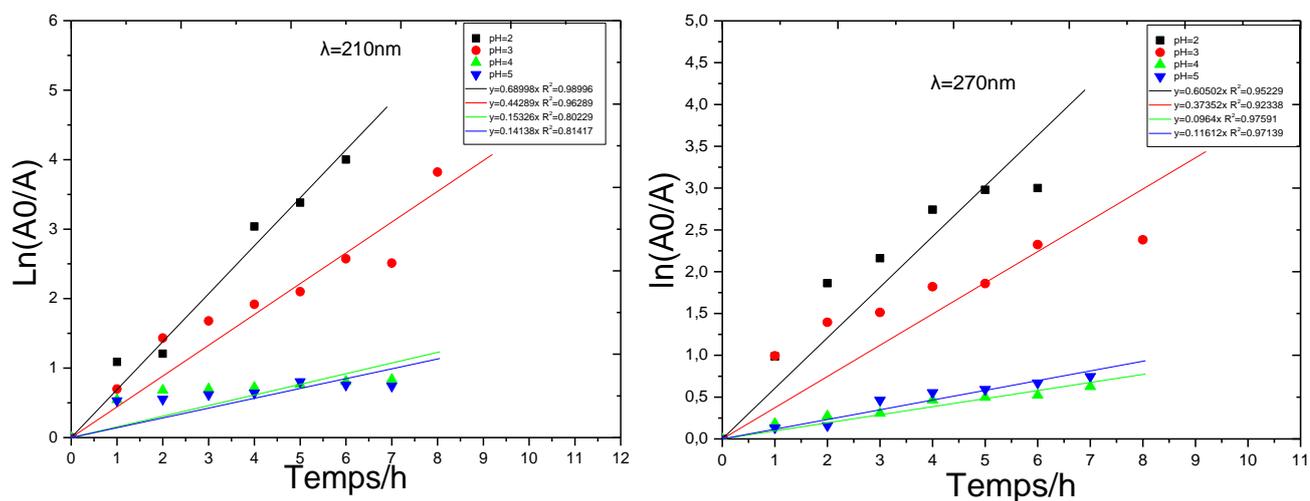


Figure 2 : Effet du pH sur le taux de dégradation du phénol : à λ_{210} et λ_{270} nm, $[PhOH]_0$



$= 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $m = 7 \text{ mg}$, T_{amb} .

Figure 3 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : à λ_{210} et à λ_{270} . Courbes tirées de la Figure 2.

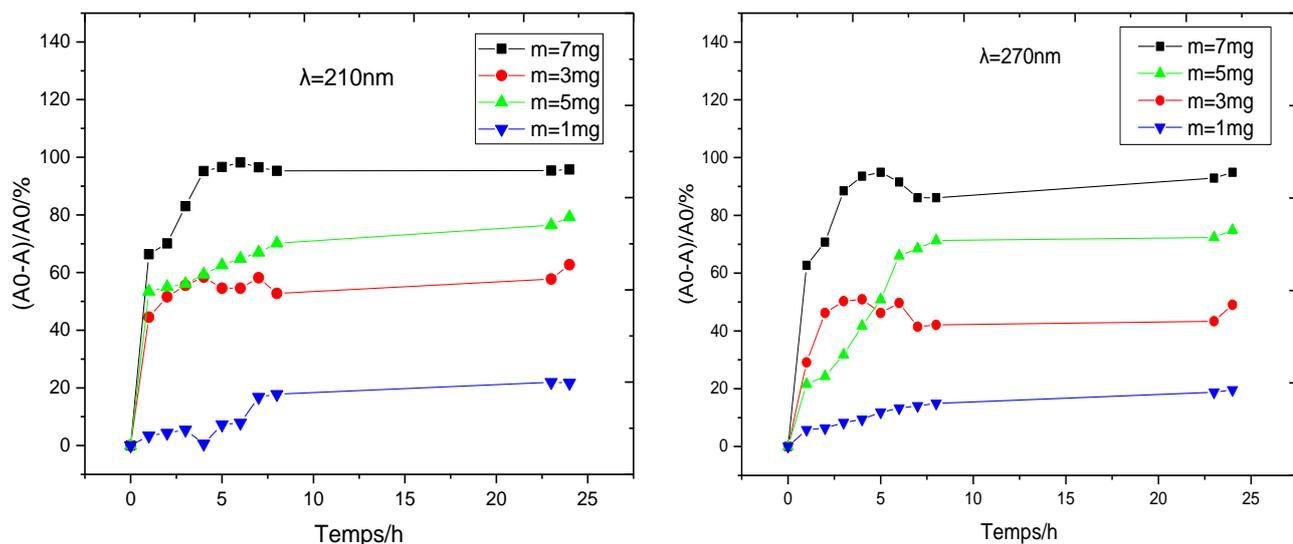
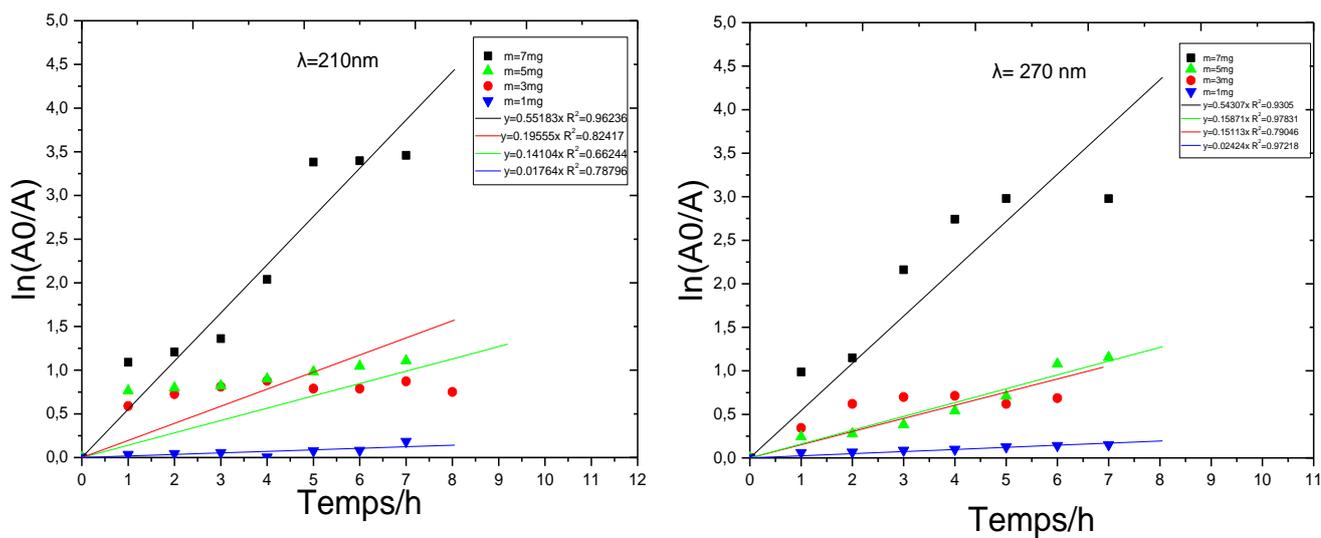


Figure 4 : Effet de la masse sur le taux de dégradation du phénol : à λ_{210} et à λ_{270} , $[PhOH]_0 =$



20 mg.L^{-1} , $pH=2$, T_{amb} .

Figure 5 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : à λ_{210} et à λ_{270} . Courbes tirées de la Figure 4.

Table de Student

Unilatéral Bilatéral	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 0,01
v					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Table de Fisher

Valeurs des 95 èmes centiles (niveaux 0,05)

 $F_{0,95}$ pour la distribution F v_1 degrés de liberté au numérateur v_2 degrés de liberté au dénominateur

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Le phénol est l'un des polluant majeur de l'environnement. Ce travail a pour objet la modélisation et l'optimisation du procédé de dégradation du phénol basé sur l'interaction du phénol avec la poudre de dioxyde de manganèse synthétisé par voie hydrothermale. La dégradation de ce polluant a été réalisée par l'étude des paramètres opératoires à savoir la concentration initiale en phénol, le pH et la masse de dioxyde de manganèse. L'élaboration du modèle, par un plan factoriel à deux niveaux, a conduit à une équation du premier degré représentative de l'expérience. Le tracé des courbes iso-réponses a permis d'optimiser ce procédé de dégradation du phénol. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de procédé proposé par l'élimination quasi-totale du phénol dans un milieu acide.

Mots clés : Phénol, traitement, dioxyde de manganèse, plans d'expériences, optimisation.

Abstract

Phenol is one of the major pollutants of the environment. The purpose of this work is to model and optimize the process of degradation of phenol based on the interaction of phenol with manganese dioxide powder synthesized by hydrothermal way. The degradation of this pollutant was carried out by the studying of the operating parameters, namely the initial concentration of phenol, the pH and mass of manganese dioxide. The elaboration of the model, by a two-level factorial design, led to an equation of the first degree equation representative of the experiment. The plotting of the contour made it possible to optimize the process of degradation of phenol. The results obtained showed the effectiveness of the proposed process by the almost total elimination of phenol in an acid medium.

Keywords : Phenol, treatment, manganese dioxide, experimental design, optimization.

Table des matières

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I

Revue bibliographique sur le phénol

I.1. Généralités sur le phénol.....	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Définition.....	3
I.1.3. Propriétés du phénol	4
I.1.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	4
I.1.3.2. Propriétés acido-basique.....	5
I.1.3.3. Propriétés oxydantes.....	5
I.1.4. Utilisation du phénol.....	5
I.1.5. Principales sources d'exposition.....	6
I.1.5.1. Sources naturelles	6
I.1.5.2. Sources anthropiques	6
I.1.6. Toxicité et écotoxicité du phénol.....	6
I.1.6.1. Toxicité du phénol (Effet sur l'homme).....	6
I.1.6.2. Ecotoxicité du phénol (Effet sur l'environnement)	7
I.1.7. Comportement du phénol dans l'environnement.....	8
I.1.7.1. Dans l'atmosphère	8
I.1.7.2. Dans le sol.....	8
I.1.7.3. Dans l'eau	9
I.2. Techniques d'élimination des phénols.....	10
I.2.1. Techniques destructives	10
I.2.1.1. Procédés biologiques	10
I.2.1.2. Procédés d'oxydation avancés (POA).....	11

I.2.2. Procédés non destructifs	13
I.2.2.1. L'adsorption.....	14
I.2.2.2. L'extraction liquide-liquide	14
I.2.2.3. La séparation par membranes	15

Chapitre II

Généralités sur le dioxyde de manganèse

II.1. Manganèse et ses principaux composés.....	17
II.2. Structures cristallines des oxydes de manganèse.....	17
II.2.1. Structures « tunnel »	18
II.2.2. Structures compactes	19
II.2.3. Structures lamellaires.....	19
II.3. Propriétés du dioxyde de manganèse.....	20
II.3.1. Propriétés conductrices	20
II.3.2. Propriétés électrochimiques	20
II.3.3. Propriétés d'adsorption	21
II.3.4. Propriétés catalytique.....	21
II.3.5. Propriétés d'échange d'ions.....	22
II.4. Sources de dioxyde de manganèse.....	22
II.4.1. Dioxyde de manganèse naturel (DMN).....	22
II.4.2. Dioxyde de manganèse activé (DMA).....	23
II.4.3. Synthèse de dioxyde de manganèse par voie chimique (CMD)	23
II.4.3.1. Synthèse hydrothermale.....	23
II.4.3.2. Synthèse chimique par oxydoréduction.....	24
II.4.3.3. Synthèse assistée par microonde	24
II.4.3.4. Synthèse par voie sol-gel.....	25
II.4.3.5. Synthèse par décomposition thermique	25
II.4.4. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD).....	26

II.5. Applications du dioxyde de manganèse.....	26
II.5.1. Systèmes de stockages d'énergie.....	27
II.5.1.1. Production des piles et batteries	27
II.5.1.2. Matériau d'électrode pour supercondensateurs	28
II.5.2. Processus chimiques	29
II.5.3. Autres utilisations	29
II.5.4. Dépollution.....	30

Chapitre III

Plans d'expériences

III.1. Définition et intérêt des plans d'expériences.....	31
III.2. Termes de bases des plans d'expériences.....	31
III.2.1. Réponse.....	31
III.2.2. Facteur	32
III.2.3. Variables centrées réduites	32
III.2.4. Matrice d'expériences.....	33
III.3. Types de plans d'expériences	33
III.4. Modélisation par les plans factoriels complets à deux niveaux.....	33
III.4.1. Calcul des coefficients du modèle	34
III.4.2. Vérification de la signification des coefficients	35
III.4.3. Validation du modèle.....	36
III.4.4. Coefficient de détermination	37
III.4.5. Analyse des résidus.....	37

Chapitre IV

Techniques et conditions expérimentales

IV.1. Produits chimiques utilisés.....	38
IV.2. Méthode d'analyse par spectrophotométrie UV-visible	38

IV.3. Synthèse du dioxyde de manganèse.....	39
IV.4. Dégradation du phénol.....	39

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1. Etude de la cinétique de dépollution du phénol.....	40
V.1.1. Influence de la concentration initiale en phénol	41
V.1.2. Influence du pH	43
V.1.3. Influence de la quantité de la poudre MnO ₂	43
V.1.4. Effet de la lumière sur le procédé de dégradation du phénol.....	44
V.2. Modélisation du procédé de dégradation de phénol	45
V.2.1. Plan d'expérimentation.....	45
V.2.2. Elaboration de l'équation du model.....	45
V.2.2.1. Calcul des coefficients de l'équation de régression.....	46
V.2.2.2. Analyse statistique de l'équation de régression.....	47
V.2.3. Analyse des modèles : Effets d'interaction.....	51
V.3. Optimisation.....	54
V.4.1. Courbes iso réponses à λ_{210}	54
V.4.2. Courbes iso réponses à λ_{270}	56
Conclusion.....	58

Références bibliographiques

Annexe