

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE)

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés de l'Environnement

Présenté par

Mr AIT OUARET Koussaila

Mr BENAYACHE Yanis

Thème

**Synthèse et caractérisation de poudres composites à base de MnO_2
préparées par voie hydrothermale : Application pour le traitement
des eaux chargées en polluants organiques**

Soutenu le 08/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme BELKACEMI Hayet	Professeur	Université de Bejaia	Présidente
Mme CHIBANI Nacéra	MCA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme CHERCHOUR Nabila	MCA	Université de Bejaia	Encadrante
Mme TAKHEDMIT Dyhia	Doctorante	Université de Bejaia	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

En cette mémorable occasion de notre soutenance, nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force de et le courage pour la réalisation de ce mémoire.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire Electrochimie, Corrosion et Valorisation Energétique (LECVE), Département Génie des Procédés, Faculté de Technologie de l'Université de Bejaia.

Tout d'abord, nous tenons à remercier très chaleureusement notre promotrice, Madame N. CHERCHOUR, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour avoir accepté d'encadrer ce travail, proposé ce sujet, ainsi que pour sa patience, sa confiance et surtout de nous avoir permis d'approfondir nos connaissances par ses conseils précieux lors de la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons nos vifs remerciements à notre Co-promotrice M^{elle} D. TAKHEDMIT Doctorante au laboratoire LECVE, pour ses orientations et ses aides tous le long de ce travail. Nous tenons également à remercier vivement tous les membres du jury, Madame BELKACEMI Hayet, Professeur à l'Université de Bejaia qui présidera le jury de soutenance et Madame CHIBANI Nacéra, maître de Conférences à l'Université de Bejaia pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

On voudrait aussi remercier l'ensemble du personnel du laboratoire (LECVE) pour leur aide. À toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à l'accomplissement de ce travail, nous exprimons ici nos sincères remerciements.

Enfin, nous remercions chaleureusement nos deux familles, Ait Ouaret et Benayache, en particulier nos parents qui ont toujours cru en nous, nous ont constamment guidés et encouragés. Nous leur sommes profondément reconnaissants pour l'éducation dont nous sommes fiers.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire a :

*Mes chères adorables et agréables parents qui m'ont toujours encouragé
et soutenue durant toute ma carrière d'étude et leurs sacrifices pour
m'offrir un climat de travail agréable.*

*A ma chère sœur kamelia qui a toujours m'encourager dans ma vie et a
sa petite fille chahinez .*

A mon binôme Yanis et toute sa famille.

A toute ma promotion Génies des Procèdes de l'environnement.

A toute mes amies.

koussaila

Dédicace

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés
et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études.*

*En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma
profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de
moyens pour me voir réussir dans mes études.*

À toute ma famille : Oussama, abd Allah, Sami, KENZA

Et toutes mes amies : Ahlame, Riyad,

À mon binôme koussaila et sa famille

À tous les gens qui me connaissent et connais en particulier :

Baderdaine, Karim

Et ma promotion génie des procédés l'environnement

Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les

Obstacles de la vie

Yanis

Liste des abréviations

COV : Composé organique volatil

DRX : Diffraction des Rayons X

EPA : Agence de Protection Environnementale

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

HPLC :Chromatographie en phase liquide haute performance

INRP : Inventaire National des Rejets de Polluants

L-aa : acide L-ascorbique

LECVE : Laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique

NP : Nanoparticule

OG : Oxyde de graphène

OGr : Oxyde de graphène réduit

OGrH : Oxyde de graphène réduit avec hydrazine

OGr(L-aa) : Oxyde de graphène réduit avec acide L-ascorbique

OMS: Organisation Mondiale de la Santé

OVH : Oxydation par voies Humide

PRC : Paracétamol

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

UE : Union Européenne

USEP : Agence américaine de protection de l'environnement

UV : Ultra-violet

Liste des figures

Figure I. 1: photos de la manganèse (a) et quelques oxydes de manganèse : bixbyite Mn_2O_4 (b) hausmannite Mn_3O_4 (c) La pyrolusite β - MnO_2 (d) α - MnO_2 (e) et la birnessite δ - MnO_2	4
Figure 1.2 : Formes graphitiques. Le graphène est un matériau de construction (2D) pour les matériaux carbonés de toutes les autres dimensions. Elément de base de toutes les formes de graphite. Il peut être enveloppé dans des boules de carbone 0D, enroulé dans des nanotubes 1D NTC ou empilé dans du graphite 3D (Geim et Novoselov, 2007).....	12
Figure I. 3 : Différentes méthodes de synthèse du graphène.....	12
Figure I. 4: Formation de l'oxyde de graphène par l'oxydation d'une feuille de graphène....	13
Figure I. 5: Modèle de Lerf-Klinowsky de la structure chimique de l'OG. Les groupes époxy et alcool se trouvent principalement dans le plan basal tandis que les groupes acides carboxyliques se trouvent sur les bords.....	13
Figure II. 1: Structure de la molécule du phénol	17
Figure II. 2: Effet oxydant de l'air sur le phénol	19
Figure II. 3: Structure la molécule du paracétamol	23
Figure II. 4: Evolution du marché des médicaments Algérien en millions de dollars USD...	24
Figure III. 1 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201).....	34
Figure III. 2 : Chromatographe HPLC.....	35
Figure III. 3 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers.....	37
Figure III. 4 : Montages utilisés pour la réduction de l'oxyde de graphène par hydrazine et l'acide l-ascorbique.....	38
Figure IV.1 : Spectre DRX de γ - MnO_2 hydrothermal.....	40
Figure IV.2 : Spectre DRX du graphite.....	41
Figure IV.3 : Spectre DRX du Graphite, OG, OGr(H) et OGr(L-aa).....	42
Figure IV.4 : Spectre DRX de MnO_2 et les composites 30OG/ MnO_2 et 40OG/ MnO_2	43
Figure IV.5 : Spectre DRX de MnO_2 et les composites OGr/ MnO_2 réduit avec l'hydrazine et l'acide L-ascorbique.....	43
Figure IV.6 : Spectre FTIR de γ - MnO_2 hydrothermal.....	44

Figure IV.7 : Spectres FTIR du graphite, OG, OGrH et OGr(L-aa).....	45
Figure IV.8 : Spectre FTIR de γ -MnO ₂ , 40OG/ γ -MnO ₂ et 40OGr/ γ -MnO ₂	46
Figure IV.9 : Spectres UV-visible du phénol (a) et du paracétamol (b).....	47
Figure IV.10 : Dégradation du phénol par MnO ₂ dans H ₂ SO ₄ et HCl à 210 et 270nm.....	48
Figure IV.11 : Taux de dégradation du phénol en utilisant MnO ₂ et les composites 40OG/MnO ₂ , 20, 30 et 40 OGrH/MnO ₂ et 40OGr(L-aa)/MnO ₂ à 210 et 270nm.....	49
Figure IV.12 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps. Poudres MnO ₂ et les composites 40OG/MnO ₂ , 20, 30 et 40OGrH/MnO ₂ et 40OGr(L-aa)/MnO ₂ à 210 et 270 nm.....	49
Figure IV.13 : Taux de dégradation du phénol avec MnO ₂ pur et des mélanges d'OG ou d'OGr avec MnO ₂ à 210 et 270 nm.....	50
Figure IV.14: Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps. Poudres MnO ₂ et les mélanges 4OG-7MnO ₂ , 7OG-7MnO ₂ , 7OGrH-7MnO ₂ et 7OGr(L-aa)-7MnO ₂ à 210 et 270 nm.....	51
Figure IV.15 : Taux de dégradation du PRC en fonction du temps en utilisant l'OG à différents pH (3, 5,8 et 8).....	52

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les différents oxydes de manganèse et leurs structures	4
Tableau I.2 : Variétés allotropiques du MnO_2 et leur degré d'oxydation (D.O.), boules jaunes et rouges (cations et H_2O).....	5
Tableau II.1 : Propriétés du phénol	19
Tableau III.1 : Tableau des réactifs chimiques	32
Tableau III.2: Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.....	38
Tableau IV.1 : Valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).....	49
Tableau IV.2 : Valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).....	50

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse et l'oxyde de graphène

I.1. Introduction.....	3
I.2. Oxydes de manganèse.....	3
I.2.1. Définition du manganèse et de ses oxydes.....	3
I.2.2. Variétés allotropiques du dioxyde de manganèse.....	5
I.2.3. Synthèse du dioxyde de manganèse.....	6
I.2.3.1. Méthode sol gel.....	6
I.2.3.2. Méthode de co-précipitation chimique.....	7
I.2.3.3. Synthèse verte.....	7
I.2.3.4. Méthode thermique.....	7
I.2.3.5. Méthode électrochimique.....	8
I.2.3.6. Méthode hydrothermale.....	8
I.2.4. Propriétés du dioxyde de manganèse.....	8
I.2.5. Domaine d'application du MnO_2	9
I.3. Graphène et oxyde de graphène (OG).....	11
I.3.1. Graphène.....	11
I.3.2. Oxyde de graphène	12
I.3.2.1. Structure de l'OG.....	13
I.3.2.2. Synthèse de l'OG.....	13
I.3.2.3. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit.....	14
I.3.3. Application de l'oxyde de graphène.....	14
I.4. Matériaux composites à base de graphène.....	15
I.5. Conclusion.....	16

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les procédés de traitement du phénol et le paracétamol

II.1. Introduction.....	17
II.2. Phénol.....	17
II.2.1. Définition.....	17

II.2.2. Classification des phénols.....	18
II.2.3. Propriétés du phénol.....	18
II.2.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	18
II.2.3.2. Propriétés oxydantes.....	19
II.2.3.3. Propriétés acido-basiques.....	20
II.2.4. Utilisation du phénol.....	20
II.2.5. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité.....	20
II.2.5.1. Impact sur les eaux.....	20
II.2.5.2. Impact sur l'atmosphère.....	21
II.2.5.3. Impact sur le sol.....	22
II.3. Paracétamol.....	22
II.3.1. Structure et caractéristiques physiques du paracétamol.....	22
II.3.2. Sources de la pollution médicamenteuse.....	23
II.3.3. Impacts sur la santé et l'environnement.....	25
II.4. Stratégies de traitement des eaux résiduaire contenant des polluants organiques réfractaires.....	26
II.4.1. Procédés classiques.....	26
II.4.1.1. Procédés biologiques.....	26
II.4.1.2. Oxyation chimique.....	27
II.4.1.3. Oxydation par Voie Humide.....	27
II.4.1.4. Adsorption.....	28
II.4.1.5. Extraction liquide-liquide.....	28
II.4.1.6. Séparation membranaire.....	28
II.4.1.7. Ultrafiltration.....	29
II.4.1.8. Pervaporation.....	29
II.4.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	29
II.5. Conclusion.....	30

Chapitre III

Matériels et méthodes expérimentales

III.1. Introduction.....	32
III.2. Produits chimiques.....	32
III.3. Techniques de caractérisation.....	32
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	32
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	33

III.3.3.Spectroscopie UV-visible.....	33
III.3.4.Analyse chromatographie en phase liquide haute performance.....	34
III.4. Synthèse des matériaux de dépollution.....	36
III.4.1. Dioxyde de manganèse.....	36
III.4.2. Composites MnO ₂ /OG et MnO ₂ /OGr.....	36
III.4.3. Synthèse de l'OG et de l'OGr	36
III.5.Dégradation du phénol et du paracétamol.....	39

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Caractérisation structurale des matériaux de poudres préparées	40
IV.2.1. Diffraction des rayons X.....	40
IV.2.1.1. Poudre MnO ₂	40
IV.2.1.2. Graphite, OG et OGr.....	41
IV.2.1.3. Composites γ -MnO ₂ /OG et γ -MnO ₂ /OGr.....	42
IV.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	44
IV.3.2.1. Poudre MnO ₂	44
IV.3.3.2. Graphite, OG et OGr.....	45
IV.3.3.3. Composites γ -MnO ₂ /OG et γ -MnO ₂ /OGr.....	46
IV.3. Application des matériaux de poudres préparées à la dépollution.....	46
IV.3.1. Dégradation du phénol.....	47
IV.3.1.1. Choix du milieu électrolytique de dégradation du phénol.....	47
IV.3.1.2. Dégradation du phénol par les matériaux synthétisés.....	48
IV.3.2. Dégradation du paracétamol	51
Conclusion.....	53

Références bibliographiques

Introduction générale

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrialisation et de l'urbanisation, l'environnement de vie des êtres humains a subi d'énormes changements. Ces changements ont considérablement bénéficié aux humains en améliorant leur qualité de vie. Cependant, ils ont également causé des dommages considérables à la santé humaine et à l'écologie en libérant des gaz, liquides et polluants toxiques et nocifs (Yang et al., 2021).

Parmi ces problèmes, la pollution environnementale, notamment la contamination des effluents par des composés organiques, tels que les phénols et les polluants pharmaceutiques est devenue un problème grave à l'échelle mondiale. Par conséquent, plusieurs méthodes ont été étudiées et appliquées pour faire face à ce problème y compris l'oxydation chimique, l'adsorption et la séparation par membrane, ozonation, oxydation électrochimique et la photocatalyse. Parmi celle-ci l'oxydation chimique constitue une méthode efficace et attrayante en raison de son potentiel à perturber la stabilité structurale des polluants (Zhang et al., 2019 ; Lo'pez Zavala et Jaber Lara, 2018).

L'utilisation de nouveaux matériaux pour le traitement environnemental est l'une des approches les plus populaires. Parmi eux, les matériaux à base d'oxyde métallique, les matériaux à base de carbone, et les matériaux composites qui ont attiré l'attention des chercheurs (Ranjan Rout et al., 2022 ; Hu et al., 2019 ; Zhang et al., 2019). Parmi les matériaux d'oxyde métallique, le dioxyde de manganèse (MnO_2) est connu pour ses propriétés antibactériennes, antioxydantes et catalytiques, ainsi que pour son application dans les supercondensateurs (Hu et al., 2019). En outre, le MnO_2 a fait l'objet d'une attention particulière dans la purification environnementale en raison de ses propriétés uniques et polyvalentes. Ces propriétés comprennent les multiples valences du manganèse (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}), qui lui confèrent une forte capacité d'oxydation et d'adsorption, dérivées de sa structure et de sa grande surface. De plus, le MnO_2 est abondant (le 10^{ème} élément le plus présent dans la croûte terrestre), résistant aux acides, peu toxique, possède un faible gap énergétique, un coût modéré et une grande compatibilité environnementale. Ces caractéristiques uniques en font un nanomatériau fonctionnel très prometteur et largement utilisé dans les systèmes de purification environnementale (Yang et al., 2021 ; Kekes et al., 2021).

L'oxyde de graphène (OG) est une nanoparticule bidimensionnelle composée d'une série d'atomes de carbone contenant des groupes d'atomes d'oxygène tels que des époxydes, des acides carboxyliques et des groupes alcool ou hydroxyle, ce qui le rend très stable dans l'eau. Les principales utilisations des oxydes de graphène sont similaires à celles du charbon activé : il peut donc être utilisé comme adsorbant pour la purification de l'eau, pour le stockage d'énergie dans les dispositifs, ainsi que dans les dispositifs électroniques et divers types de batteries lithium-ion et il présente une surface plus grande, une conductivité électrique ajustable, une stabilité adéquate à la fois en milieu électrochimique et chimique, ainsi qu'une grande flexibilité et une élasticité significative (*Al Ghouti et al., 2022*).

Ces dernières années, les composites à base d'oxyde de graphène ont suscité une attention considérable en tant qu'adsorbants potentiels et sa capacité antimicrobienne et la dégradation photocatalytique de molécules organiques en raison de leurs fonctionnalités structurales et de leurs propriétés de surface. Comparés aux matériaux traditionnels, ces composites possèdent des fonctions multifonctionnelles grâce à leurs différents composants, tels que les propriétés d'adsorption et d'oxydation. De plus, l'effet synergique des composants dans les composites améliore les perspectives d'application. En particulier, les configurations de carbone hybridé sp^2 préservées dans les feuilles d'oxyde de graphène (OG) possèdent une forte capacité d'adsorption des composés aromatiques. Les groupes oxygénés des feuilles de OG en solution aqueuse peuvent adsorber rapidement les cations métalliques par attraction électrostatique (*Almiro Mazivee et al., 2020 ; Zhang et al., 2019; Huong et al., 2019*).

L'objectif de notre est de synthétiser des composites à base d'oxyde de manganèse/graphène afin d'améliorer l'efficacité d'adsorption et d'oxydation, permettant ainsi l'élimination efficace des composés organiques.

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur le dioxyde de manganèse et l'oxyde de graphène, en explorant leurs propriétés, leurs procédés de synthèse, leurs domaines d'application ainsi que l'effet synergique qu'ils apportent lorsqu'ils sont combinés. Le deuxième chapitre aborde les généralités sur les phénols, le paracétamol et leurs traitements. Dans le troisième chapitre, différentes techniques et conditions expérimentales utilisées sont présentées. Le dernier chapitre se divise en deux parties. La première partie expose les résultats de la synthèse hydrothermale des matériaux, notamment des poudres synthétisées MnO_2 , OG, OGr ainsi que des composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr . La deuxième partie traite de l'application des différentes poudres synthétisées dans la dégradation du phénol et du paracétamol.

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de manganèse et l'oxyde de graphène

Chapitre I

Généralités sur le dioxyde de manganèse et l'oxyde de graphène

I.1. Introduction

Au cours de ces dernières années, les chercheurs se sont de plus en plus intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux pour remédier à la pollution et protéger l'environnement. Ils se concentrent particulièrement sur le développement de composites innovants capables de traiter efficacement les polluants présents dans l'eau, l'air et le sol. Actuellement, les composites à base de dioxyde de manganèse (MnO_2) et d'oxyde de graphène (OG) représente une avancée significative dans le domaine du traitement des eaux. Ces composites combinent les propriétés uniques de chaque matériau, offrant une synergie qui améliore l'efficacité de la décontamination (Zhang et al., 2019 ; Huong et al., 2019).

I.2. Oxydes de manganèse

I.2.1. Définition du manganèse et de ses oxydes

Le manganèse « Mn » constitue environ 0,10 % de la croûte terrestre et représente le 12^{ème} élément le plus abondant. Le manganèse, de structure électronique externe $3d^5 4s^2$, possède différents états de valence 0, II, III, IV, V, VI, et VII. Dans les oxydes, il peut se trouver sous la forme de Mn(II), Mn(III), Mn(IV) ou Mn(V), seul ou en mélange (Tableau I.1) (Boyom Tatchemo, 2018). La forme la plus répandue dans l'environnement étant le +IV, le manganèse est retrouvée naturellement dans les sols, l'eau des rivières, des lacs et des sources souterraines, dans l'air ambiant de même que dans la nourriture. Chacun d'entre nous est exposé à des traces dans l'air et en consomme par voie orale à travers la nourriture et l'eau. Les niveaux de base sont de l'ordre de 0,004 ppm dans l'eau, $0,02 \mu\text{g.m}^{-3}$ dans l'air, 40 à 900 ppm dans le sol (Ostiguy, 2023).

Le manganèse est considéré comme un élément de trace essentiel pour une bonne santé et le plus fréquemment retrouvé à l'état de valence +II dans les organismes. Le corps humain contient de petites quantités de Mn et dans des conditions normales, notre système homéostatique contrôle très bien les quantités présentes. La dose quotidienne recommandée est de 2500 à 5000 μg avec un taux d'absorption gastro-intestinal de l'ordre de 3 à 5%

(Ostiguy, 2023). La figure I.1 présente la photo de la manganèse et quelques oxyde de manganèse dans la nature.

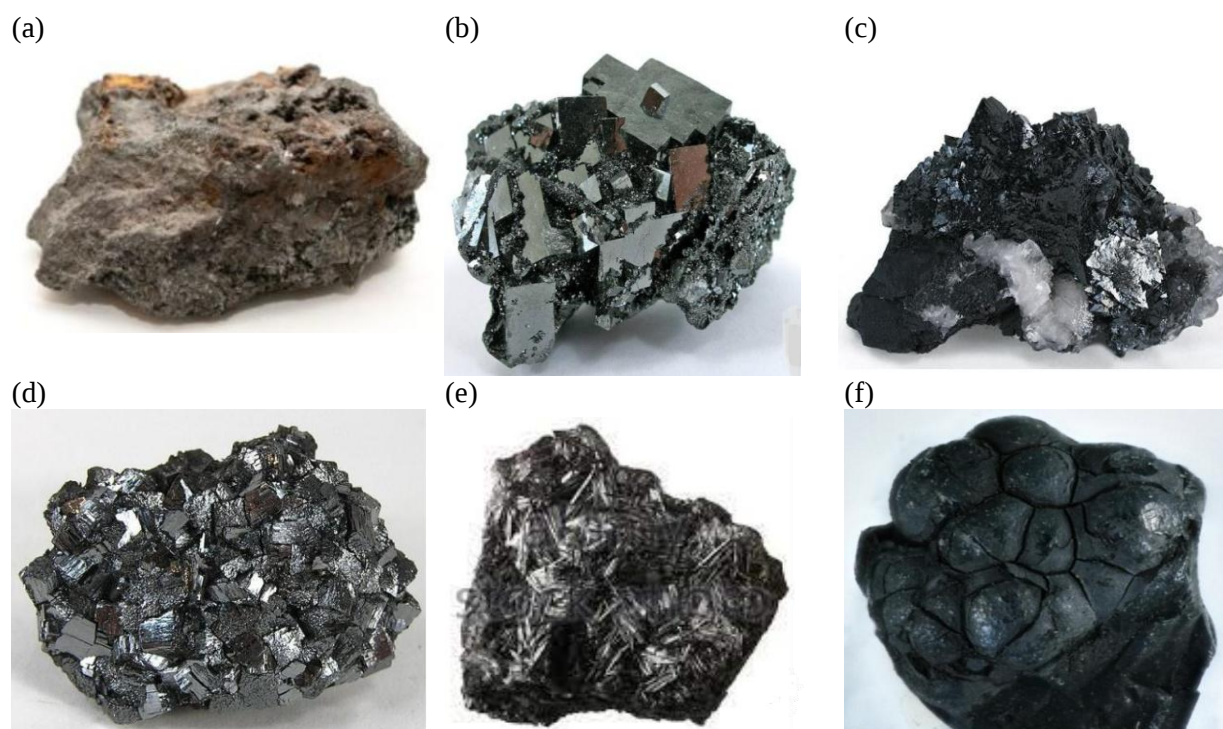


Figure I.1 : photos de la manganèse (a) et quelques oxydes de manganèse : bixbyite Mn_2O_3 (b) hausmannite Mn_3O_4 (c) La pyrolusite $\beta-MnO_2$ (d) $\alpha-MnO_2$ (e) et la birnessite $\delta-MnO_2$.

Tableau I.1: Les différents oxydes de manganèse et leurs structures (Boyom Tatchemo, 2018).

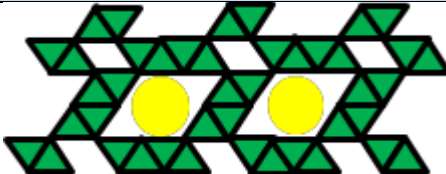
Oxyde	Système cristallin	D.O. de Mn	Couleur
MnO (Manganite)	Cubique type NaCl	+II	Vert-sombre
Mn₂O₃ (Bixbyite)	Orthorhombique	+III	Brun-noire
Mn₃O₄ (Hausmannite)	Quadratique	+II, +III	Brun-noire
MnO₂ (Bioxyde)	Octaédrique de type rutilé	+IV	Noir

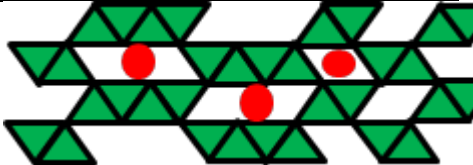
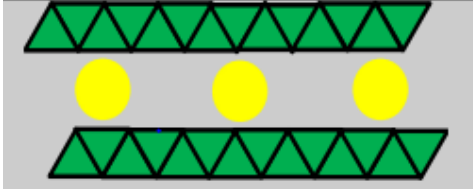
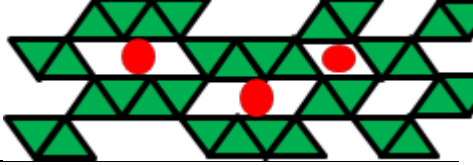
I.2.2. Variétés allotropiques du dioxyde de manganèse

Parmi les divers oxydes métalliques, les dioxydes de manganèse sont des composés minéraux très réactifs qui jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques. Ils figurent parmi les composés naturels les plus oxydants retrouvés dans l'environnement et à ce titre ils peuvent participer à diverses réactions redox dans les sols. le MnO_2 présente de nombreux avantages tels que son faible coût, son caractère inoffensif vis-à-vis de l'environnement ; une fortes capacités de sorption notamment vis-à-vis d'une large gamme d'éléments ioniques et il 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-} comme illustré dans le Tableau I.2 (Boyom Tatchemo, 2018 ; Ndjeri-Ndjouhou, 2012). 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 (phylломanganates).

- **Structures compactes** : cinq oxydes de manganèse à structure compacte sont répertoriés dans la littérature : la manganosite MnO , l'hausmannite Mn_3O_4 , la groutite $\alpha\text{-MnOOH}$, la manganite $\gamma\text{-MnOOH}$, et la bixbyite Mn_2O_3 .
- **Structures lamellaires** : composées d'octaèdres MnO_6^{2-} reliés entre eux par les arêtes afin de former des feuillets entre lesquels ils peuvent s'intercaler des ions tels que K^+ , Na^+ , ou Li^+ et des molécules d'eau, dont la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$), est l'exemple parfait.
- **Structures en tunnels** : ($\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\lambda\text{-MnO}_2$ et $\varepsilon\text{-MnO}_2$) sont composées par des chaînes simples, doubles ou triples d'octaèdres MnO_6^{2-} reliés entre eux par leurs sommets, les unes aux autres par leurs côtés de manière à former des tunnels de section carrée ou rectangulaire (Ndjeri-Ndjouhou, 2012).

Tableau I.2 : Variétés allotropiques du MnO_2 et leur degré d'oxydation (D.O.), boules jaunes et rouges (cations et H_2O) (Boyom Tatchemo, 2018).

Polymorphe/ Structure	D.O (Mn)	Structure cristalline
$\alpha\text{-MnO}_2$ (Cryptomélane)/ Quadratique	IV et III	

β -MnO ₂ (Pyrolusite)/ Quadratique	IV	
R-MnO ₂ (Ramsdellite)/ Orthorhombique	IV	
γ -MnO ₂ (Nsutite)/ Monoclinique	IV et III	
δ -MnO ₂ (Birnessite)/ Monoclinique	IV et III	
λ -MnO ₂ (Spinel)/ Cubique	IV et III	
ϵ -MnO ₂ (Akhtenskite)/ Hexag		

I.2.3. Synthèse du dioxyde de manganèse

Les oxydes de manganèse ont un large éventail d'applications, allant des applications électrochimiques et des capteurs aux applications biomédicales, etc. Diverses méthodes sont utilisées pour la production de dioxyde de manganèse, certaines étant adaptées à une structure cristalline spécifique, tandis que d'autres conviennent à d'autres structures.

Parmi ces méthodes, on distingue, la synthèse sol-gel, la co-précipitation chimique, la synthèse verte, le reflux thermique, la méthode électrochimique et la synthèse hydrothermale (Dawadi et al, 2020).

I.2.3.1. Méthode sol gel

Le procédé sol-gel consiste à hydrolyser des précurseurs métalliques avec de l'alcool, de l'eau, un acide ou une base. Dans ce processus, la solution doit être condensée dans le gel et le solvant restant doit être éliminé du système. Le MnO₂ synthétisé par la voie sol-gel dans

laquelle un gel d'oxyde de manganèse transparent stable est formé par la réduction du permanganate aqueux, $AMnO_4$ ($A = K, Li, NH_4, N(CH_3)_4$) par l'acide fumarique. Tout d'abord, des oxydes mixtes ($AMnO_2$), sont formés à haute température et après oxydation avec de l'acide sulfurique, conduit à la formation de $-\lambda$ ou δ - MnO_2 .

En outre, l'oxyde de manganèse microporeux (birnessite, cryptomélane et spinelle) peut être synthétisé par la réaction non aqueuse entre le permanganate de tétrabutylammonium (TBA) ou de tétraéthylammonium et le méthanol en présence d'un dopant cationique (*Dawadi et al., 2020*).

I.2.3.2. Méthode de co-précipitation chimique :

Dans ce processus, les NP de MnO_2 sont formées par la réaction contrôlée entre le cation et l'anion. La réaction est influencée par le pH, la température et la concentration des espèces qui réagissent. La formation de NPs de birnessite (δ - MnO_2) par la réaction de précipitation entre se fait entre une solution de nitrate de manganèse (II) et une solution mixte de 3% de H_2O_2 et d'hydroxyde de sodium, le pic intense de birnessite est obtenu lorsque le rapport $NaOH/Mn(NO_3)_2$ est élevé, mais à faible concentration, la phase β - $MnOOH$ est formée (*Dawadi et al., 2020*).

I.2.3.3. Synthèse verte

La synthèse verte utilise des plantes et des micro-organismes pour la synthèse des NP de MnO_2 . Ici, l'extrait végétal agit comme agents réducteurs et de recouvrement. Le MnO_2 orthorhombique monodispersé a été synthétisé en utilisant des espèces de *Bacillus* sp. résistantes aux métaux lourds. Le MnO_2 synthétisé était intracellulaire et récupérable. Le processus a également servi à remédier à la pollution par le manganèse. Les plantes contenant des antioxydants comme les feuilles de thé, le citron, etc. peuvent également être utilisées pour préparer les NP. Les polyphénols antioxydants présents dans la plante servent d'agents réducteurs et stabilisants (*Dawadi et al., 2020*).

I.2.3.4. Méthode à reflux thermique

La synthèse par reflux est remarquable car elle produit un grand nombre de particules. Des bâtonnets de β - MnO_2 ont été préparé par la méthode du reflux par l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium à la solution homogène de sulfate de manganèse(II) monohydraté et de persulfate de sodium dans de l'eau désionisée, et chauffée selon la procédure d'élévation de la température (*Dawadi et al., 2020*).

Ce procédé permet de synthétiser le dioxyde de manganèse (δ -MnO₂) par décomposition thermique d'une poudre de KMnO₄ finement broyée (< 50 μ m) à 800 et 1000 °C. La durée du palier de température de pyrolyse est de 5 h (*Cherchour, 2012*).

I.2.3.5. Méthode électrochimique

L'électrochimie est une méthode adaptée pour former des films minces adhérents, bien cristallisés et très homogènes sur de grandes surfaces, avec un contrôle précis de la quantité et/ou de l'épaisseur de la couche (*Peulon et al., 2007*).

La littérature rapporte plusieurs études ayant travaillé sur la synthèse du dioxyde de manganèse par méthode électrochimique et qui est ensuite utilisé comme cathode dans les piles de type Leclanché. Le MnO₂ électrochimique peut être obtenu par oxydation de MnSO₄ en milieu acide (H₂SO₄). Le MnO₂ électrochimique obtenu est le plus souvent de la forme γ MnO₂ qui est le plus utilisé dans l'industrie des piles (*Rakhrour, 2022*).

I.2.3.6. Méthode hydrothermale

Cette méthode est la bonne approche pour la génération de nanoparticules de MnO₂ en raison de sa facilité d'utilisation, de sa morphologie, de sa structure cristalline moins coûteuse et respectueuse de l'environnement et d'autres propriétés. Elles ont également montré qu'elles présentaient des activités catalytiques (*Dawadi et al., 2020*). La production d'oxydes métalliques par synthèse hydrothermale se distingue des autres méthodes chimiques en raison des conditions de température et de pression utilisées. Le processus fondamental de ces réactions consiste à dissoudre les précurseurs avant de précipiter les produits. Parfois, la solubilité des réactifs, des sels et des hydroxydes, la nature chimique des précurseurs et les réactions impliquées sont similaires à celles des autres méthodes à pression atmosphérique. Cependant, l'impact des facteurs de pression et de température favorise la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance.

Le dioxyde de manganèse (γ -MnO₂) peut être synthétisé par voie hydrothermale par un mélange de solution de MnSO₄.H₂O et (NH₄)₂S₂O₈ à 120 °C pendant 24 – 46h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium (NH₄)₂SO₄, produits par la réaction puis séchées à 60 °C pendant 24h (*Bounab et Teffah 2019 ; Cherchour, 2012*).

I.2.4. Propriétés du dioxyde de manganèse

Actuellement, le dioxyde de manganèse est employé en raison de ses propriétés particulières qui lui permettent d'être utilisé dans de multiples domaines. Par conséquent, ces

caractéristiques varient en fonction du processus de préparation et de la structure du dioxyde de manganèse (*Cherchour, 2012*). Le MnO_2 est principalement connu pour son rôle dans les réactions d'oxydoréduction, agissant comme un puissant oxydant. Il est particulièrement précieux dans les piles et les batteries en raison de ses propriétés électrochimiques. Il fonctionne comme cathode dans les piles salines utilisant des électrolytes tels que le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou le chlorure de zinc (ZnCl_2), ainsi que dans les piles alcalines utilisant NaOH ou KOH comme électrolyte (*Himi, 2006*).

Les propriétés d'échange d'ions sont une autre caractéristique importante du dioxyde de manganèse, influençant directement ses capacités d'électrodes. Selon le modèle proposé par Kozawa, les surfaces des particules de MnO_2 peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle favorise la réaction d'échange d'ions, facilitant l'adsorption de cations et la libération d'ions hydrogène (*Cherchour, 2012*).

De plus, le dioxyde de manganèse est utilisé comme catalyseur dans divers processus industriels, comme la production de dioxyde de chlore et de peroxyde d'hydrogène. Sur le plan environnemental, il est souvent utilisé pour décomposer les polluants organiques contenus et les métaux lourds dans les sols et dans l'environnement aquatique, contribuant ainsi à la purification de l'environnement (*Cherchour, 2012*).

I.2.5. Domaine d'application du MnO_2

En tant qu'oxyde de métal de transition fonctionnel indispensable, le MnO_2 est devenu l'un des matériaux inorganiques les plus attrayants en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques. Le MnO_2 a été largement utilisé pour le criblage de molécules ou d'ions, les catalyseurs, les matériaux d'électrode, les supercondensateurs et l'élimination des ions de métaux lourds (*Sadouki, 2022*).

- Stockage d'énergie

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Il est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales (Li-MnO_2), d'une tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos et comme batterie des portables électroniques (téléphone, l'ordinateur, etc.) (*Cherchour 2012*).

- Médecine

Le MnO_2 présente également un grand potentiel comme matériau biomédical pour le traitement anticancéreux et la détection du cancer. En effet, ces dernières années, les chercheurs ont réussi à synthétiser une variété de structures de nanomatériaux de dioxyde de manganèse, comme la structure unidimensionnelle des nanoparticules de dioxyde de manganèse, la structure bidimensionnelle de nano-feuilles de dioxyde de manganèse, les mésopores / tamis moléculaires de dioxyde de manganèse et les structures ramifiées et les structures multidimensionnelles telles que l'agrégation ou la floraison. Ils ont été largement utilisés dans la construction de diverses nano-plateformes de bio détection à fluorescence directe et à transfert d'énergie par résonance de fluorescence (FRET), la thérapie par bio-imagerie et comme support de médicament (*Dawadi et al., 2020 ; Sadouki, 2022*).

- Capteur

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température (*Cherchour, 2012*).

-Dépollution

Le dioxyde de manganèse, synthétisé par divers procédés, est largement utilisé comme matériau catalytique dans la dépollution des effluents organiques et des métaux lourds. Il joue un rôle essentiel dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds et en déchets radioactifs. De plus, il est employé dans plusieurs autres applications tel que la décomposition de H_2O_2 , la réduction de l'oxygène et il sert également comme un filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (*Sadouki, 2022*).

Le dioxyde de manganèse a démontré son efficacité dans l'oxydation des composés phénoliques et aniliniques (*Kekes et al., 2020*). Il est également utilisé pour l'oxydation des glucides et des colorants phénoliques présents dans les eaux résiduaires (*Sadouki, 2022*).

Enfin, les nanomatériaux de dioxyde de manganèse ont une excellente compatibilité environnementale, un faible coût, une forte oxydabilité, une forte adsorption. Et en raison de sa bonne compatibilité biologique et de ses propriétés physiques optiques spéciales.

I.3. Graphène et oxyde de graphène (OG)

I.3.1. Graphène

Le graphène est le nom donné à une monocouche plate d'atomes de carbone étroitement emballés dans un réseau bidimensionnel (2D) disposés en nid d'abeille. Ce feuillet de carbone hybridé sp^2 , avec son motif 2D constitue la base et constitue un élément de base pour les de toutes les matériaux graphitiques (Figure. I.2). Il peut être enveloppé sous la forme de molécules C_{60} , de la famille des fullerènes 0D, elle peut aussi être enroulée en spirale pour prendre la forme des nanotubes 1D ou empilé sous forme d'un matériau tridimensionnel comme le dans du graphite 3D (Geim et Novoselov, 2007 ; Diby Osseonon, 2018). En 2004, Geim et Novoselov de l'université de Manchester ont réussi à isoler feuillets de graphène en utilisant une méthode de ruban adhésif. Cette découverte leur a rapporté le prix Nobel de physique 2010. Cette découverte a révolutionné la communauté scientifique (Hanana, 2020).

Le graphène un matériau fascinant doté de propriétés mécaniques, thermiques et électroniques exceptionnelles notamment une excellente conductivité thermique ($5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et électrique supérieure à 6000 S.cm^{-1} avec une large surface spécifique ($2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ayant un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, et actuellement un matériau le plus résistant mécaniquement. Ces propriétés intrinsèques ont suscité un énorme intérêt pour sa mise en œuvre dans l'industrie (Smaoui Frikha, 2017).

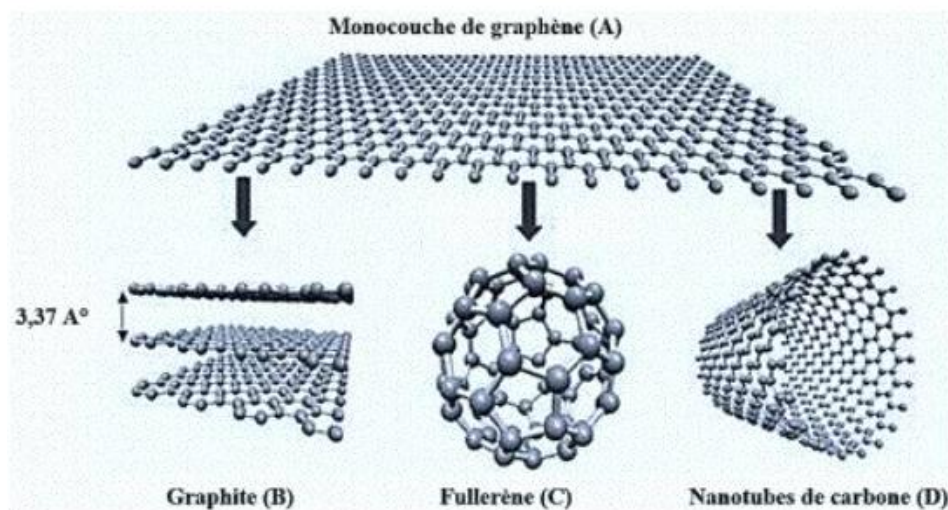


Figure 1.2 : Formes graphitiques. Le graphène est un matériau de construction (2D) pour les matériaux carbonés de toutes les autres dimensions. Élément de base de toutes les formes de graphite. Il peut être enveloppé dans des boules de carbone 0D, enroulé dans des nanotubes 1D NTC ou empilé dans du graphite 3D (Geim et Novoselov, 2007).

Le graphène est en général synthétisé selon deux voies principales, l'approche descendante (top-down) et l'approche ascendante (bottom-up) comme schématisé sur la Figure I.3. Dans le cas des synthèses top-down, une séparation ou exfoliation des couches empilées du graphite est nécessaire pour obtenir des feuillets de graphène et offre une possibilité de production en grande quantité, tandis que les méthodes bottom-up impliquent l'utilisation de sources alternatives contenant le carbone et permet de produire des films de graphène de très bonne qualité mais en faible quantité. (Smaou Frikha, 2017 ; Pineiro Garcia, 2021).

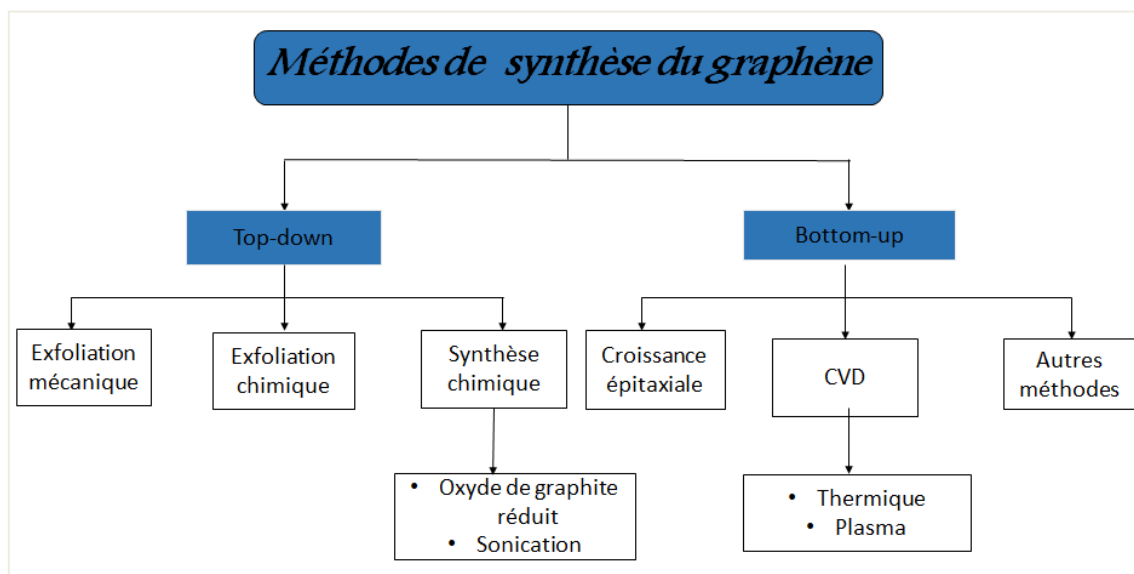


Figure 1.3: Différentes méthodes de synthèse du graphène.

I.3.2. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (OG) est l'une des nanoparticules dérivées du graphène les plus étudiées. Il est exfolié à partir d'oxyde de graphite et consiste en une monocouche unique de graphène contenant des groupes fonctionnels d'oxygène tels que les groupes hydroxyle (-OH), carbonyle (O=C), carboxyle (O-C=O) et époxyde (C-O-C) comme illustré sur la Figure I.4. L'OG conserve non seulement une surface élevée grâce à ces groupes fonctionnels, mais il est également hydrophile et biocompatible (Li, 2015 ; Huong et al., 2019). Grâce à la présence des groupements fonctionnels oxygénés dans sa surface, sa dispersion dans différents solvants est nettement meilleure que celle du graphène.

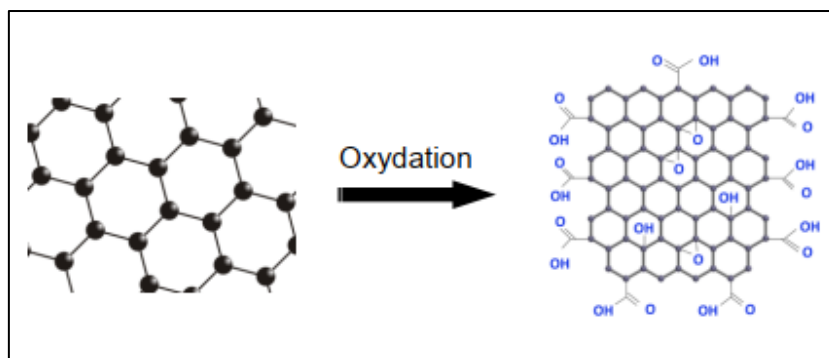


Figure I.4. Formation de l'oxyde de graphène par l'oxydation d'une feuille de graphène

I.3.2.1. Structure de l'OG

L'oxyde de graphène est un matériau ou macromolécule complexe dont la structure n'est pas connue avec exactitude. Malgré les efforts considérables, la nature exacte de la structure moléculaire de l'OG demeure toujours inconnue. Au cours des dernières décennies, plusieurs débats ont eu lieu pour tenter d'établir sa structure avec précision (Brisebois, 2017). La Figure I.5 illustre le modèle général de la structure chimique du OG proposé par Le Lerf-Klinowsky (Pineiro Garcia, 2021).

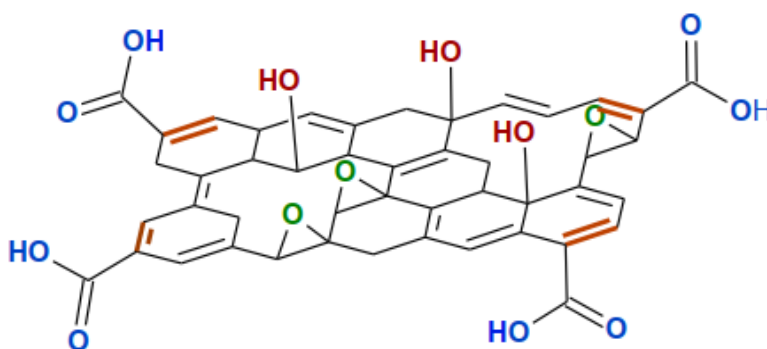


Figure I.5: Modèle de Lerf-Klinowsky de la structure chimique de l'OG. Les groupes époxy et alcool se trouvent principalement dans le plan basal tandis que les groupes acides carboxyliques se trouvent sur les bords (Pineiro Garcia, 2021).

I.3.2.2. Synthèse de l'OG

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de l'oxyde de graphène (OG) qui ont déjà été réalisées et ont donné de bons résultats comme confirmé par les différentes méthodes d'analyses chimiques, telles que la méthode d'exfoliation électrochimique ou chimique, connue sous le nom de méthode d'Hummer. Parmi les méthodes les plus récentes, on trouve la méthode d'Hummer modifiée qui a subi, au fil du temps, des ajustements pour améliorer le degré d'oxydation, démontrant les variations significatives possibles dans la chimie de l'OG (Pineiro Garcia, 2021). Le processus d'oxydation du graphène par cette méthode se fait en

oxydant la poudre de graphite en mélangeant à la fois des acides H_2SO_4 / $NaNO_3$ ou H_3PO_4 et du permanganate de potassium, puis le soumise à un traitement par ultrason afin d'exfolier les feuillets de l'oxyde de graphite et obtenir l'OG (Marcano et al., 2010). L'exfoliation du graphite est une méthode utilisée à grande échelle pour produire du graphène. Bien que, elle nécessite un lavage répété à l'eau et des temps de réduction prolongés pour transformer l'OG en oxyde de graphène réduit (OGr).

I.3.2.3. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit

La conversion de l'OG en oxyde de graphène réduit (OGr) consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène. Cette conversion se fait par plusieurs méthodes telles, le traitement thermique, le rayonnement laser, l'exfoliation mécanique, l'électrochimie, les micro-ondes, méthodes bactériennes ou par la méthode chimique (Dhahri, 2017). Cette dernière se réalise à partir d'une dispersion colloïdale stable d'OG ou de l'OG fonctionnalisé. La méthode de réduction chimique d'OG décrite dans la littérature implique généralement l'utilisation d'hydrazine ou de ses dérivés comme le diméthylhydrazine. Ces composés sont des agents réducteurs reconnus pour leur efficacité ce qui produit en général des nanofeuillets de graphène sans défauts structuraux (Dhahri, 2017). Cependant, à cause de sa toxicité et de son coût élevé, l'hydrazine est n'est pas très utilisée dans le milieu industriel. D'autres protocoles expérimentaux sont proposés pour éviter son utilisation. De récentes études ont montré, l'OGr peut être synthétisé par plusieurs réducteurs verts, tels que l'acide L-ascorbique (L-aa), la L-cystéine, la glycine, le thé vert, ainsi que divers extraits de plantes, ont été explorés pour la synthèse verte de l'oxyde de graphène réduit (OGr) (Palomba et al., 2022).

I.3.3. Application de l'oxyde de graphène

- Stockage d'énergie

Les électrodes à base de OG et de OGr sont utilisées dans les supercondensateurs et les batteries pour augmenter la capacité de stockage d'énergie et la durée de vie des dispositifs (Yugambica et al., 2017 ; Chen et al., 2020).

- Revêtements protecteurs

Les revêtements à base d'OG et de OGr peuvent être utilisés pour protéger les surfaces contre la corrosion, l'oxydation et d'autres dommages environnementaux, prolongeant ainsi la durée de vie des matériaux (Bouguelaa et Farfar, 2020).

- Médecine

La transformation spontanée de l'OG en gouttelettes de cristaux liquides polymériques en solution, par manipulation du pH permet de l'utiliser comme porteur de médicaments, libérant les substances actives au tissu ciblé grâce à ce changement de forme sous l'effet d'un champ magnétique. De plus, le graphène peut détecter des maladies en réagissant sur certains marqueurs pathologiques comme les toxines (*Soltani et Rouighi, 2019*) et peut donc constituer une meilleure alternative aux stratégies basées sur anticorps pour le diagnostic et la thérapie du cancer (*Singh Sekhon, 2021*).

- Environnement : Élimination des contaminants et le traitement des eaux

L'OG est un matériau non toxique et biodégradable. Sa spécificité de structure dans la surface par la présence des groupes époxy, hydroxyde et carboxyle lui permettre d'interagissent avec les cations et les anions, il est aussi soluble dans l'eau et dans d'autres liquides, peut former des suspensions colloïdales stables en raison de son caractère amphiphile (*Soltani et Rouighi, 2019*). Il peut être utilisé pour une multitude d'applications environnementales, à savoir l'adsorption (pour les ions de métaux lourds, les composés organiques, les gaz), comme photocatalyseurs (pour la réduction des ions métalliques, la dégradation des colorants ou des micro-organismes), comme support catalytique et membranes de désalinisation, ou comme électrodes pour les capteurs environnementaux (*Thu Huong, 2019 ; Chhabra et al., 2019*). Ainsi l'OG a été utilisé comme nanocharge pour renforcer des polymères (*Li, 2015*).

I.4. Matériaux composites à base de graphène

Le graphène peut être combiné à d'autres éléments (polymères, métaux, oxydes métalliques, céramique ou gaz), à très faible quantité pour produire différents types de matériaux (matériaux composites) ayant des propriétés supérieures et très intéressantes. Ces composites sont préparés par différentes méthodes, telles que la co-précipitation, synthèse hydrothermale et l'adsorption. Les composites MnO_2/OG présentent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux constitutifs individuels, telles qu'une capacité de surface accrue, une conductivité électrique améliorée et des propriétés électrochimiques améliorées (*Benali, 2020*). La recherche sur les matériaux composites à base de graphène (graphène/plastique, graphène/fibres de carbone, graphène/polyépoxydes, graphène/nanoparticules) est en forte croissance dans l'optique d'une utilisation très prochaine dans l'industrie automobile et aéronautique et d'autres industries (*Diby Ossnon, 2018 ; Li, 2015 ; Yugambica et al., 2017*).

Les composites MnO_2/OG présentent un grand potentiel pour l'application catalytique en dépollution de l'eau. Ils présentent une activité catalytique élevée, une stabilité chimique remarquable et une faible toxicité. Ces composites constituent une alternative prometteuse aux catalyseurs traditionnels utilisés pour la dépollution de l'eau (*Huong, 2019*).

L'activité catalytique des composites MnO_2/OG a été évaluée pour la dégradation de deux polluants organiques modèles : le bleu de méthylène (BM) et le phénol. Les résultats montrent que les composites MnO_2/OG présentent une activité catalytique élevée pour la dégradation des deux polluants. L'activité catalytique des composites MnO_2/OG est supérieure à celle du MnO_2 ou de l'OG purs (*Benali, 2020*).

De plus, la faisabilité de l'élimination par adsorption du bleu de méthylène à l'aide d'un nanocomposite MnO_2/OGr a été étudiée. Le bleu de méthylène s'est avéré fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant nanocomposite MnO_2/OGr , atteignant l'équilibre en seulement 25 min (*Munonde, 2023*).

I.5. Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons exposé les propriétés et les applications du dioxyde de manganèse (MnO_2), ainsi que celles des oxydes de graphène (OG) et des composites MnO_2/OG . La recherche a révélé que le MnO_2 présente une large gamme d'applications, allant des batteries aux supercondensateurs en passant par les catalyseurs et les capteurs. L'intégration des oxydes de graphène dans le dioxyde de manganèse MnO_2 améliore leurs propriétés, notamment en termes de conductivité électrique et de capacité de stockage d'énergie et de surface spécifique, ce qui les rend intéressants pour une utilisation dans divers domaines tels que le stockage d'énergie et les applications environnementales dont l'objet de notre projet de fin d'études.

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les procédés
de traitement du phénol et le paracétamol

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les procédés de traitement du phénol et le paracétamol

II.1. Introduction

De nombreux polluants organiques ont été générés par l'urbanisation croissante, parmi lesquels figurent les composés phénoliques, les antibiotiques, les colorants, les pesticides, etc. Certains de ces polluants sont biodégradés en composés nocifs, tandis que d'autres sont intrinsèquement difficiles à dégrader, entraînant ainsi leur accumulation dans l'environnement. Il est urgent de trouver des moyens efficaces pour éliminer ces polluants toxiques en équilibrant la faisabilité économique et le respect de l'environnement, afin de d'éliminer les menaces sur les êtres humains, les animaux et les plantes (Li, 2022).

Dans ce chapitre, nous étudierons deux de ces polluants organiques : le phénol et le paracétamol. Nous présenterons leur toxicité ainsi que leur impact sur l'environnement et la santé humains et les procédés de dégradation de ces composés.

II.2. Phénol

II.2.1. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique de structure relativement simple comme illustré sur la Figure II.1. Il est composé d'un noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool (Ehtash, 2011).

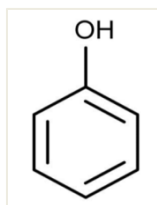


Figure II.1 : Structure de la molécule du phénol

Le phénol est un produit chimique utilisé dans de nombreux processus industriels, notamment la fabrication de résines, de plastiques, d'insecticides et de produits pharmaceutiques. Tout

organisme vivant, y compris les humains, les animaux et les plantes, peut être menacé par les résidus de phénol rejetés dans l'environnement (*Silva Aires et al., 2024*).

II.2.2. Classification des phénols

Le composé phénolique désigne une grande diversité de composés qui ont un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et/ou méthoxyles. Il y a une dizaine de familles de phénols dans cette définition. Nous limitons notre classification à deux principaux groupes (*Balaska, 2015*).

- Phénols simples

Les phénols simples comprennent l'ensemble des molécules hydroxylées qui sont différemment substituées au noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, tels que le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les Nitrophénols (*Balaska, 2015*).

- Polyphénols

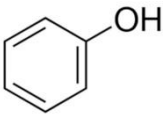
Les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants (*Balaska, 2015*).

II.2.3. Propriétés du phénol

II.2.3.1. Propriétés physico-chimiques

Le phénol, pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 mg.L⁻¹. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité, le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 g.L⁻¹ à 25°C. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther (*Balaska, 2015*). Les principales caractéristiques chimiques et physiques du phénol sont regroupées dans le Tableau II.1.

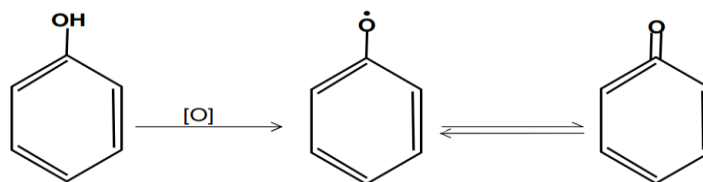
Tableau II.1 : Propriétés du phénol

Formule chimique	
Masse molaire	C_6H_5OH 94,14 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (25°C)	87 g.L ⁻¹
Point de fusion	43 °C
Point d'ébullition	181,8 °C
Température d'auto-inflammation	715 °C
Pont d'éclair en coupelle fermée	87 °C
pka (25°C)	9,95

II.2.3.2. Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O₂ et conduit à la formation de radicaux phényles qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air (*Abboud, 2022*).

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence de zinc, la molécule de 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 et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène (*INRS, 2008*).

**Figure II.2 : Effet oxydant de l'air sur le phénol**

II.2.3.3. Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H^+ du groupement hydroxyle (-OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique (*Balaska, 2015*).

II.2.4. Utilisation du phénol

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Par conséquent, on le trouve dans les rejets des raffineries du pétrole, des industries de papetiers, des usines de fabrication de résines des matières plastiques, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques, des détergents des industries pharmaceutiques, etc. Il est trouvé même dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon (*El Gaidoumi, 2017*).

II.2.5. Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé (*Bouallala et Boumezrag, 2016*).

II.2.5.1. Impact sur les eaux

La présence de phénol dans les eaux usées se produit de deux manières : naturellement par la décomposition des plantes et des animaux, et suite à l'activité humaine provenant de l'industrie, de l'agriculture, des rejets solides municipaux et ménagers. Le phénol est également un sous-produit du raffinage du pétrole (*Silva Aires et al., 2024*).

Le phénol dissous dans l'eau génère des solutions toxiques, ce qui le classe comme un polluant prioritaire en raison de sa forte toxicité et de sa réactivité même à de faibles concentrations, selon l'Inventaire national des rejets de polluants (INRP) et l'Agence américaine de protection de l'environnement (USEP) (*Silva Aires et al., 2024*). Cette substance représente un risque majeur de pollution de l'eau, pouvant contaminer les sources

d'eau potable en aval des déversements. De plus, même à des concentrations faibles, le phénol altère le goût et l'odeur de l'eau potable.

L'exposition au phénol peut être multiple : soit par contact avec les environnements naturels, soit par la consommation d'eau ou d'aliments contaminés, soit par l'utilisation de produits de consommation contenant du phénol. La concentration de phénol dans les eaux résiduelles de l'industrie est importante. Elle est égale à 4 g.L^{-1} dans les effluents d'usines à gaz, à $1\text{-}2 \text{ g.L}^{-1}$ dans les eaux de gaz à four à coke (*Ehtash, 2011*). 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 (*Ehtash, 2011*).

Des réglementations strictes ont été instaurées pour contrôler les niveaux de phénol dans les eaux usées afin de prévenir les dommages environnementaux causés par leur rejet non traité. Aux États-Unis, l'Agence de Protection Environnementale (EPA United States Environmental Protection Agency) a fixé une norme de purification des eaux de surface à moins de 1 partie par billion (1 ppb) de phénol, tandis que la limite maximale admissible dans les eaux usées est inférieure à 1 mg.L^{-1} pour protéger la santé humaine contre les risques toxiques du phénol. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi une concentration maximale de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau potable, tandis que l'Union Européenne (UE) tolère jusqu'à $0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux de consommation. En Algérie, la concentration maximale autorisée de phénols dans les rejets industriels est de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ (Décret exécutif N° 06141 du 19/04/2006) (*Ehtash, 2011 ; Boumezirene et Moussaoui, 2021*).

II.2.5.2. Impact sur l'atmosphère

Les vapeurs sont également toxiques. La valeur limite de la concentration admissible dans l'air est fixée pour la France à $0,0002 \text{ mg.L}^{-1}$. Lorsque de l'air contenant du phénol est respiré. Une quantité importante va rapidement entrer dans le corps par l'intermédiaire des poumons et donne des signes d'irritation respiratoire avec toux et dyspnée. Il est ensuite transformé en d'autres produits chimiques appelés métabolites.

Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Une étude a consisté à déposer du phénol à des concentrations égales à $2,5\text{-}5\text{-}10 \text{ g.L}^{-1}$ sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à $0,08 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

L'application du phénol concentré sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles (*INERIS, 2005 ; Ehtash, 2011*).

Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique (*INERIS, 2005 ; Ehtash, 2011*).

II.2.5.3. Impact sur le sol

Le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium). Comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatil, il est très mobile dans les sols. Par conséquent, le phénol peut être lessivé facilement des sols et ainsi contaminé la nappe phréatique.

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobie autant qu'anaérobies peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobie soit plus rapide. Dans les plantes, malgré que le phénol soit absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais participe à renforcer la résistance des plantes aux dommages causés par les insectes. Ce processus peut s'expliquer par la métabolisation in vivo du phénol en composés moins mobiles (*INERIS, 2005*).

II.3. Paracétamol

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques, qui se trouve abondamment dans les pharmacies sous plusieurs formes (sirop, comprimés, suppositoires) liée à d'autres additifs. C'est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé dans le monde. Il est utilisé dans le traitement des douleurs d'intensité légère à modérée quand une action anti-inflammatoire n'est pas nécessaire. Le paracétamol est un analgésique du palier 1, selon la classification de l'OMS qui comporte 3 paliers de 1 à 3. Il possède également une bonne efficacité comparable à celle de l'aspirine (*Abdedaiem et M'zouri, 2019*).

II.3.1. Structure et caractéristiques physiques du paracétamol

Le paracétamol (PRC) est un dérivé phénolique, connu aussi par le nom « Acétaminophène ». Sa structure comporte donc un cycle benzénique substitué par un groupement hydroxyle et un groupement acétamide en position para (Figure II.3). Le paracétamol ne comporte pas de

carbone asymétrique et n'a pas de stéréo-isomères (Taieb Brahim, 2016). La formule brute du paracétamol est $C_8H_9NO_2$.

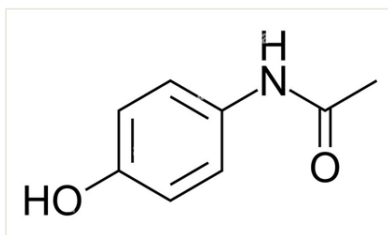


Figure II.3 : Structure la molécule du paracétamol

Le PRC est une poudre blanche cristalline avec un goût léger. Il est stable dans l'eau, mais sa stabilité diminue en milieu acide ou basique. Le PRC est un acide faible de par sa fonction phénol qui lui confère un pKa de 9,5 à 25°C. Ainsi, il se retrouve sous sa forme ionisée dans l'estomac et dans l'intestin grêle, ce qui facilite son absorption à ce niveau (Taieb Brahim, 2016 ; Mbokou Foukmeniok, 2017). La solubilité du paracétamol dans l'eau froide est de 1,43 g/100 cm³ mais il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude (5 g / 100 cm³). Sa température de fusion se situe entre 168 et 172 ° C (Taieb Brahim, 2016).

II.3.2. Sources de la pollution médicamenteuse

Les sources de pollution environnementale d'origine pharmaceutique peuvent se distinguer selon trois origines différentes : les pollutions humaines, industrielles et agricoles. Ce sont les hôpitaux et les exploitations agricoles qui font les principales sources de contamination de l'environnement. Bien qu'il existe d'autres voies d'accès de ces polluants dans la biosphère (rejets industriels et domestiques, etc.), l'homme reste toujours l'unique responsable de leur présence dans l'environnement, en tant que fabricant et distributeur (Edard, 2011).

En 2021, les États-Unis sont restés en tête des pays consommateurs de médicaments à usage humain suivis par la Chine, le Japon, l'Allemagne, la France et le Royaume Uni. En 2016, le marché mondial du médicament était de 1104,6 milliards de dollars de chiffre d'affaires (Académie National de Pharmacie, 2019) et a atteint 1291 milliards de dollars de chiffre d'affaires en 2021, en croissance de plus de 6,8 % par rapport à 2020. Le marché nord-américain reste le plus important avec 47,2 % des ventes mondiales, loin devant le marché européen, qui réalise 24,5 % de parts de marché. La Chine totalise 9,7 % des parts de marché, tandis que les autres pays des zones Asie et Pacifique représentent 13,2 % (Habbache, 2023).

Le marché national du médicament représentait 4,3 milliards USD, dont 2 milliard USD d'importation et 2,3 milliards USD de production locale, contre moins de 568 millions de dollars en 2000, soit un indice d'évolution de 67,04 % en l'espace de 20 ans (croissance qui est portée aussi bien par les importations que par la production nationale). L'augmentation de la couverture médicale, la hausse des investissements dans la production locale et les infrastructures de santé ainsi que dans le secteur hospitalier et la pénétration plus importante des génériques, constituent les principaux facteurs de croissance du marché national du médicament. La Figure II.4 représente le marché pharmaceutique Algérien. A partir de ces données, on constate que la consommation en produits pharmaceutique est en augmentation, ce qui engendrer une pollution plus importante (Boukhors ,2022).

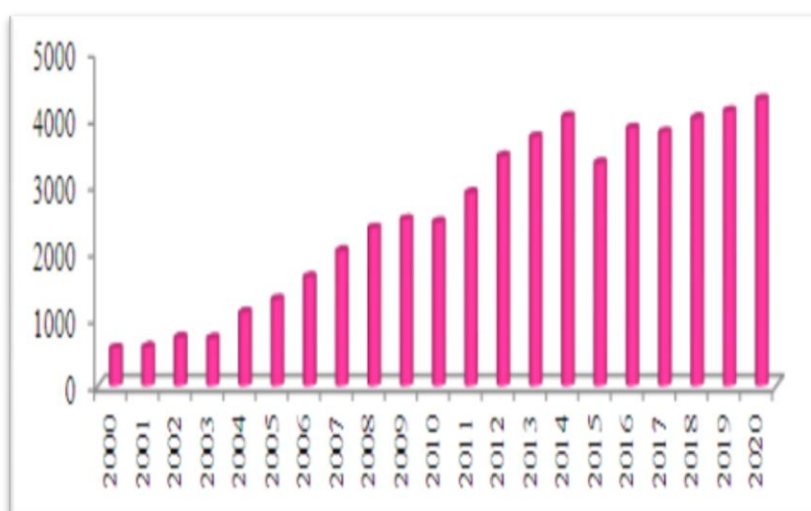


Figure II.4 : Evolution du marché des médicaments Algérien en millions de dollars USD.

Les résidus de médicaments ou autres produits de soins corporels sont présents dans l'environnement par l'intermédiaire de sources diverses. Certains habitants ont l'habitude de jeter les médicaments inutilisés dans les éviers ou les toilettes, notre organisme rejette environ 50 à 80% des substances actives des médicaments qui ont pour destination les eaux usées. Par ailleurs, l'agriculture et plus exactement les animaux d'élevage et l'aquaculture rejettent également dans les pâturages les médicaments vétérinaires qui se retrouvent donc inévitablement dans les rivières et les cours d'eaux et de l'industrie (résidus de fabrication de produits pharmaceutiques).

Lors de la digestion, les médicaments ou leurs métabolites qui ne sont pas absorbés par le corps humain se retrouvent rejeté dans l'environnement. Ces substances sont dégradées par divers organismes, mais leur demi-vie (temps nécessaire pour éliminer la moitié de la quantité de départ) peut atteindre plusieurs centaines d'années. Les médicaments humains se

retrouvent dans les eaux des stations d'épuration, où ils sont plus ou moins éliminés. Quant aux antibiotiques vétérinaires, ils sont directement en contact avec le sol ou s'y retrouvent par le biais d'épandage. Le ruissellement peut ensuite rapidement amener ces substances dans les ressources en eau et se retrouver au robinet d'eau potable (*Mbokou Foukmeniok, 2017*).

II.3.3. Impacts sur la santé et l'environnement

Le rejet en continu des médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydro solubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie. Selon des études (*Medjdoub, 2018*), le paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Ce produit est connu aussi sous le nom d'acétaminophène qui se transformerait, sous l'action de l'hypochlorite, en 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine (Napqi). La première molécule est suspectée d'être génotoxique et mutagène, tandis que la seconde est toxique pour le foie. De ce fait, il est nécessaire de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux usées et qui faisait l'objectif de plusieurs études(*Medjdoub, 2018 ; Abdedaïem et M'zouri, 2019*).

Pour des faibles concentrations inférieures à quelques ng.L^{-1} , le PRC peut perturber les systèmes vitaux tels que le système endocrinien (réduction/augmentation de la fertilité, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, perturbations du métabolisme stéroïdien) dans les organismes aquatiques (*Abdedaïem et M'zouri, 2019*). Il présente une toxicité rénale chronique après des doses répétées pendant une période de temps suffisante. Aux doses thérapeutiques, 90 à 100 % du paracétamol sont retrouvés dans les urines sous forme conjuguée avec l'acide glucuronique (60 %), sulfurique (35 %) ou la cystéine (3 %). Toutefois, des surdosages de PRC peuvent être mortels. En effet, à de fortes doses, le foie oxyde le paracétamol en NAPQI, ce qui entraîne une nécrose hépatique. Le NAPQI est instable et a tendance à s'hydrolyser en milieu aqueux pour former un composé aussi toxique le 1,4-benzoquinone (*Dangoumau., 2006 ; Hamdi El Najjar, 2012 ; Habbache, 2023*).

Il est important de souligner que les effets secondaires du paracétamol sont généralement rares, mais cela ne veut pas dire qu'il ne provoque pas des problèmes sanitaires survenus lors de sa prise. Ces effets indésirables peuvent être à court terme pour les patients qui ont une fatigue des reins ou du foie, comme il peut causer l'apparition d'autres maladies après un surdosage et à longue durée de sa prise, à titre d'exemple : l'hématologie (neutropénie, thrombocytopénie, leucopénie.), l'hépatotoxicité (toxicité du foie), cytolyse hépatique

(destruction des cellules du foie), Des ulcérations rectales (prise de paracétamol sous forme suppositoire) et même des rashes cutanés (*Abdedaiem et M'zouri, 2019*).

II.4. Stratégies de traitement des eaux résiduaires contenant des polluants organiques réfractaires

Le développement socio-économique des pays est étroitement lié à l'industrie chimique et à la production de nombreux produits chimiques qui posent le problème de la pollution de l'eau. Les rejets industriels et urbains présentent des caractéristiques physico-chimiques, biologiques et écologiques très variables. Dans ce contexte, de nombreux efforts ont été déployés au cours des décennies afin de trouver des technologies efficaces pour l'élimination des substances toxiques des eaux contaminées.

II.4.1. Procédés classiques

II.4.1.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de la toxicité, de la très faible biodégradabilité et des fortes concentrations de polluants (*Balaska, 2015*).

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique. Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol. Ce sont les *Alcaligenessp*, *Acromobactersp*, *Rhodococcussp*, *erythropolis Rhodococcus*, *Acinetobactersp*, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *thermoleovorans Bacillus*, et des champignons tels que *Fusariumsp*, *Aspergiliussp*, *Penicilliumsp* et *Graphiumsp*.

Une étude de solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 mg.L⁻¹, a montré qu'un ensemencé avec une culture halophile permet d'éliminer 99,5 % de phénol (*Bouallala et Boumezrag, 2016*). Une autre étude a montré que l'élimination élevée des composés biodégradables (paracétamol, ibuprofène, kétaprofène) avec des rendements supérieurs à 90 % témoigne le bon fonctionnement du système biologique (*Gonzalez-Ospina et al., 2018*). A l'opposé, les composés solubles réfractaires confirment la difficulté à être traités par une étape biologique conventionnelle, ce qui nécessite d'utiliser des systèmes

réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels ou de les combiner avec un autre traitement plus performant.

II.4.1.2. Oxydation chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. Les oxydants les plus courants sont les ferrates, les permanganates, les peroxydes et l'ozone, et leur utilisation varie en fonction de la plage de pH, de la température et des spécifications du système. Les avantages de cette méthode résident dans son coût et son efficacité comparativement à d'autres procédés qui exigent l'assemblage d'équipements et une maintenance constante (*Outran et al., 2004 ; Silva Aires et al., 2024*).

L'oxydation par chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Les oxydants couramment utilisés sont : le chlore, l'acide chlorhydrique, le dioxyde de chlore et l'ozone. Le chlore et l'ozone sont généralement utilisés pour la désinfection de l'eau, mais comme ils agissent sur les métaux et inactivent les bactéries, ils dégradent aussi les matières organiques. Dans l'eau, le chlore libre est présent sous plusieurs formes selon les propriétés acido-basiques du milieu. En milieu acide, l'acide hypochloreux (HClO) est majoritaire et possède l'action biocide la plus efficace. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques. Par contre l'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles. Ces derniers, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés organiques (*Bouallala et Boumezrag, 2016*).

II.4.1.3. Oxydation par Voie Humide

L'oxydation par voie humide (OVH) consiste à chauffer une solution aqueuse à haute température et sous pression élevée avec une mise en contact d'un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité d'effluent. Le traitement de chauffage à haute température (250 à

300 °C) a pour but de dégrader rapidement les matières organiques réfractaires contenues dans l'effluent aqueux. La pression élevée (de 20 à 250 bars) est pour maintenir l'eau à l'état liquide et augmenter la solubilité de l'oxygène. Si, l'oxydation est complète, les produits de la dégradation sont : l'eau, le dioxyde de carbone et des résidus minéraux (Le Creangã, 2007).

II.4.1.4. Adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement physico-chimique, un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. Plus précisément, l'adsorption liquide-solide est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour la purification des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par l'adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. L'adsorption de l'adsorbant varie en fonction de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe) ainsi que de la concentration du polluant en solution (*Dorsaf, 2015*). Un avantage significatif de cette technique est sa simplicité d'utilisation, qui permet une élimination efficace et rapide de ces produits (*Silva Aires et al., 2024*).

II.4.1.5. Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques. Elle repose sur la distinction des composés en fonction de leur relative solubilité dans deux liquides non miscibles, habituellement de l'eau et un solvant organique. Dans cette méthode, la matière est transférée à travers une phase liquide qui présente les propriétés d'un solvant d'extraction (*Hermosilla-Lara, 2007*).

II.4.1.6. Séparation membranaire

Les procédés de séparation par membranes sont utilisés pour le traitement des eaux. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane

est appelée rétentat alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité (*Adjal et Lamari, 2021*).

II.4.1.7. Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique baro-membranaire. Selon la taille des pores, elle utilise une membrane microporeuse pour éliminer les particules. On utilise l'ultrafiltration afin d'éliminer les divers polluants organiques et inorganiques présents dans des solutions aqueuses. Grâce à cette méthode, il est possible de retirer de manière efficace la majorité des particules, des microorganismes et des colloïdes, ce qui permet de générer une eau de qualité supérieure, tout en réduisant la consommation d'énergie. 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 (*Boumezirene et Moussaoui, 2021*).

II.4.1.8. Pervaporation

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 polyether-block-amide (PEBA) constituée de copolymères montre une bonne sélectivité au phénol, quand on traite un mélange contenant jusqu'à 8 % en masse de phénol. Ce procédé 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 (*Boumezirene et Moussaoui, 2021*).

II.4.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les technologies d'oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder un grand nombre de composés

organiques avec une vitesse d'oxydation largement supérieure à celle de l'ozone (10^9 fois plus élevée). Les radicaux libres sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces composés réagissent avec les doubles liaisons – C=C– et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés réfractaires (Gogate et Pandit, 2004, Zaviska et al., 2009).

Les POA ont été appliqués à la décoloration des eaux, la dégradation de produits phytosanitaires et pharmaceutiques, le traitement des eaux usées, le traitement de lixiviat d'enfouissement et pour le traitement de boues municipales, etc. Ces techniques peuvent être employées soit comme technique de prétraitement oxydatif conduisant à des composés facilement biodégradables, soit comme méthode de traitement tertiaire pour l'élimination ou la minéralisation complète des polluants résiduels. La plupart de ces technologies ont été développées et appliquées qu'à l'échelle laboratoire, d'autres par contre comme le couplage O_3/H_2O_2 ont fait leur preuve à l'échelle industrielle.

Parmi ces différents procédés, on retrouve notamment les procédés combinant divers réactifs chimique tels que le procédé de peroxonation, le réactif de Fenton, les procédés photochimique en phase homogène (UV/O_3 ; UV/H_2O_2 ; photo Fenton) et en phase hétérogène (procédé photocatalytique), des procédés sonochimiques, électrochimique ainsi que des procédés utilisant la radiolyse (Zaviska, 2011).

II.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une étude approfondie sur le phénol et le paracétamol, ainsi que sur les méthodes de traitement des eaux pouvant être employées pour dégrader ces types de polluants organiques. Les données recueillies soulignent que le paracétamol est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé dans le monde, vendu sans ordonnance, tandis que le phénol est utilisé comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication de produits couramment utilisés, ce qui entraîne une présence accrue de ces substances dans l'environnement et une pollution plus importante.

La variété des polluants organiques présents dans l'eau et leur niveau de toxicité peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'écosystème aquatique, se propageant jusqu'à la chaîne alimentaire et même à l'eau potable. Par conséquent, il est impératif de traiter les eaux contaminées par ces substances organiques pour préserver la santé des écosystèmes aquatiques et protéger la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Autres les

procédés classiques et les POA, de nouvelles techniques respectueuses de l'environnement sont en développement. Une méthode simple et intéressante développée dans la présente étude fait l'objet des prochains chapitres.

Chapitre III

Matériels et méthodes expérimentales

Chapitre III

Matériels et méthodes expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes méthodes de synthèse des matériaux utilisés, les techniques d'analyse variées employées pour caractériser les matériaux élaborés, ainsi que les dispositifs expérimentaux spécifiques utilisés pour le traitement des solutions aqueuses de phénol et de paracétamol.

III.2. Produits chimiques

Les réactifs utilisés sont représenté dans le Tableau III.1. Les solutions utilisées sont préparées en utilisant de l'eau distillée.

Tableau III.1 : Tableau des réactifs chimiques.

Nom	Formule	Pureté	Fournisseur
Sulfate de manganèse	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98 %	BIOCHEM
Acide sulfurique	H_2SO_4	96 %	ALDRICH
Hydrazine hydraté	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98-100%	BIOCHEM
Acide L-ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	$\geq 99\%$	BIOCHEM
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	BIOCHEM
Phénol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	99,5%	BIOCHEM
Paracétamol	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	$\geq 99\%$	ALDRICH

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est considérée comme une étude complémentaire à la diffraction des rayons x (DRX). Elle est fondée sur la vibration des liaisons interatomiques. L'échantillon est soumis à une radiation infrarouge qui va entraîner des vibrations de ces liaisons. Ces vibrations sont soit d'élongation (un changement de la

longueur des liaisons est observé), soit de déformation (avec un changement angulaire de ces liaisons). Ces vibrations sont caractérisées par le nombre d'ondes de la radiation absorbée, conventionnellement exprimé en cm^{-1} . On distingue plusieurs régions dans le spectre infrarouge : l'infrarouge lointain de 400 à 10 cm^{-1} , l'infrarouge moyen de 4000 à 400 cm^{-1} et le proche infrarouge de 11000 à 4000 cm^{-1} (Khelleil, 2015).

Les analyses FTIR ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge (NICOLET Thermoscientific modèle IS5) en utilisant des pastilles de KBr de poudre pressée, préparé par un mélange de 1 mg de matériaux à analyser avec du KBr en poudre (100 mg) dans un mortier.

III.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique la plus utilisée pour étudier les matériaux cristallins. Cette technique non destructive est basée sur les interactions des atomes composants l'échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde (rayons X). Elle permet à la fois l'identification du réseau cristallin des matériaux étudiés ainsi que les arrangements atomiques, la position des atomes, paramètre de maille, distance inter-réticulaire, taille et forme des domaines cohérents, etc. (Cherifi, 2019). Cette technique fournit aussi des informations sur d'autres paramètres structuraux, comme la taille des grains, la qualité de cristallinité, la déformation et les défauts cristallins.

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'une diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante à l'aide du diffractomètre de marque PANALYTICAL EMPYREAN, équipé d'une anode en cuivre Cu ($K\alpha$) de rayonnement ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et $P = 9 \text{ kW}$.

III.3.3. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée. Elle repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur (Bouguelaa et Farfar, 2020).

Cette technique d'analyse met en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible et jusqu'au proche de l'infrarouge (750 nm – 1400 nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager (Cherifi, 2019).

Les solutions aqueuses utilisées dans cette étude sont analysées dans le domaine spectral situé entre 200-300 nm dans un appareil de marque " EVOLUTION 201" associé à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et spectres, illustré sur la Figure III.1 en utilisant des cuves en quartz. Le maximum d'absorption de phénol est obtenu pour des longueurs d'onde avoisinant de 210 nm et 270 nm.



Figure III.1 : *Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (EVOLUTION 201)*

III.3.4. Analyse chromatographie en phase liquide haute performance

La chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) est une méthode de séparation et d'analyse aussi bien qualitative que quantitative des constituants d'un mélange homogène. C'est un ensemble de techniques applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire disposée dans une colonne et une phase mobile (éluant) traversant en continu cette colonne.

Le détecteur UV à barrette de diodes permet l'acquisition du spectre de l'échantillon en temps réel (temps de rétention). L'ensemble des pics enregistrés en absorbance, pour une longueur d'onde, est appelé chromatogramme où chaque composé est représenté par un pic

d'absorption. En HPLC, le temps de rétention d'un composé dans le système nous donne une information qualitative sur sa nature, car un composé donné présente toujours le même temps dans les mêmes conditions opératoires. Sur le chromatogramme, chaque pic est caractérisé par son aire proportionnelle à la concentration du composé étudié, ce qui constitue le paramètre d'analyse quantitative (Balaska, 2015).

Dans ce travail, les analyses HPLC ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique (Dionex Ultimate ACC 3000) équipé d'un détecteur UV. La phase stationnaire est un support de 5 μm rempli dans une colonne de type C18 de dimensions (5 mm; 4.6 $\times$ 150mm). Elle est constituée de microparticules sphériques de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones. La phase mobile est un mélange acétonitrile/eau (40/60) élue avec un débit fixé à 0,5 mL.min⁻¹.

Un volume de 20 μL d'échantillon est injecté dans la colonne à l'aide d'une seringue et analysé par UV à 243 nm.

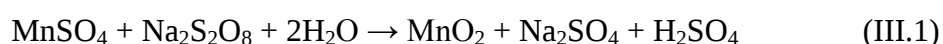


Figure III.2 : Chromatographe HPLC.

III.4. Synthèse des matériaux de dépollution

III.4.1. Dioxyde de manganèse

La poudre de dioxyde de manganèse a été synthétisée par voie hydrothermale. Cette méthode consiste à porter une solution aqueuse de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3M) et d'un oxydant ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) à une température élevée dans une étuve durant 24 h suivant la réaction (III.1). Après filtration, la poudre obtenue est rincée puis séchée pendant 24 h. Cette technique a permis d'obtenir une poudre fine de couleur noire.



III.4.2. Composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr

Les matériaux composites à base de poudres dioxyde de manganèse/oxyde de graphène (MnO_2/OG) et dioxyde de manganèse/oxyde de graphène réduit (MnO_2/OGr) ont été préparés par dispersion de (20, 30 et 40 mg) de la poudre d'oxyde de graphène (OG) ou d'oxyde de graphène réduit (OGr), dans une solution aqueuse contenant des ions de manganèse ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans les mêmes conditions de synthèse hydrothermale du dioxyde de manganèse ci-dessus (§ III.4.1.). Les matériaux ainsi obtenus ont été étiquetés comme suit : 20OG/ MnO_2 , 30OG/ MnO_2 et 40OG/ MnO_2 et toutes les poudres synthétisées (MnO_2 , OG, OGr, MnO_2/OG et MnO_2/OGr) ont été caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge

Il est important de souligner que la poudre OGr préparée de cette étude est à base de la poudre OG synthétisée antérieurement au sein du laboratoire LECVE. Les protocoles de synthèse de ces poudres sont décrits ci-dessous.

III.4.3. Synthèse de l'OG et de l'OGr

L'oxyde de graphène (OG) a été préparé en utilisant la méthode d'Hummers (*Hummer, 1998*) dont le mode opératoire consiste à soumettre le graphite à une réaction d'oxydation en utilisant de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et du permanganate de potassium (KMnO_4) comme illustré sur la Figure III.3. La première étape repose sur l'oxydation du graphite en oxyde de graphite par traitement acide et oxydant. La deuxième étape consiste à séparer les feuilles

d'oxyde de graphène (OG) par exfoliation chimique. L'oxyde de graphène est un précurseur clé du graphène. La dernière étape consiste à convertir l'OG en oxyde de graphène réduit (OGr) par une procédure chimique à l'aide d'agents réducteur chimiques : l'hydrazine et l'acide L-ascorbique.

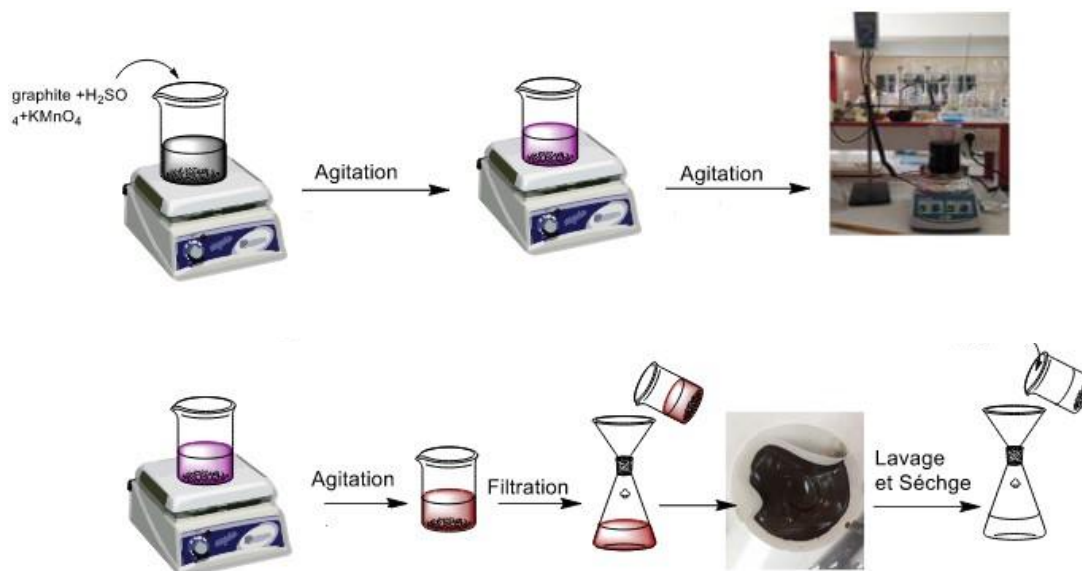


Figure III.3 : Etapes de production de l'OG par la méthode d'Hummers (Guemihi, 2020).

- Synthèse d'OGr en utilisant l'hydrazine

L'oxyde de graphène réduit a été obtenu en utilisant de l'hydrazine hydratée ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comme agent réducteur. La première étape consiste à préparer une suspension homogène d'oxyde de graphène par dispersion dans l'eau distillée par ultrasons. Dans un second temps, une solution d'hydrazine hydratée est ajoutée goutte à goutte à la suspension dans un bain marie et sous agitation à une température élevée. L'oxyde de graphène réduit (OGr) obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau l'eau distillée avant d'être séchée dans l'étuve pendant 24 heures.

- Synthèse d'OGr en utilisant l'acide L-ascorbique

Le même protocole a été suivi pour la synthèse de l'OGr en utilisant l'acide L-ascorbique. Dans cette approche, l'hydrazine est remplacée par l'acide ascorbique, qui est ajouté en petites quantités. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réduction de l'oxyde de graphène obtenu par exfoliation chimique en utilisant les deux agents réducteurs sont représentés dans la Figure III.4.

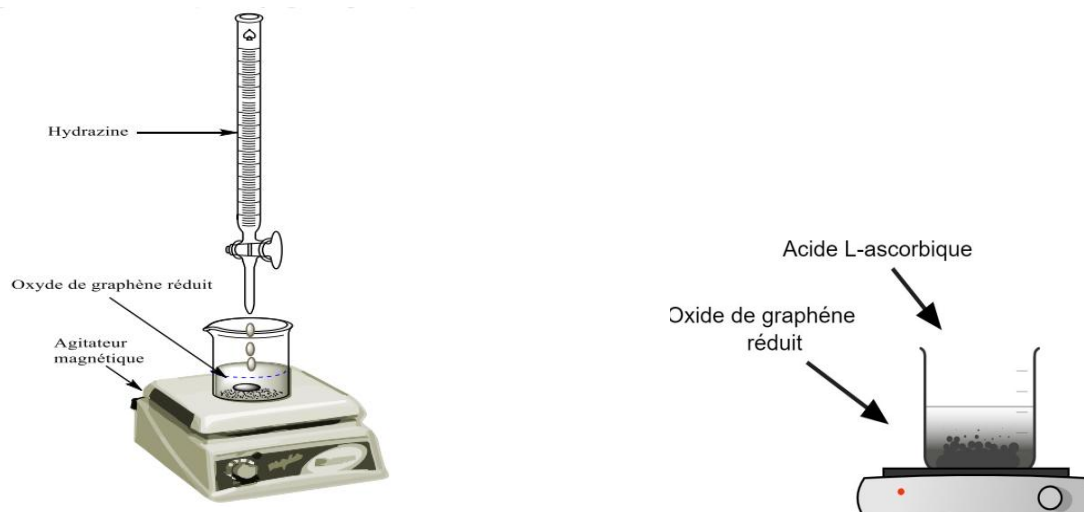
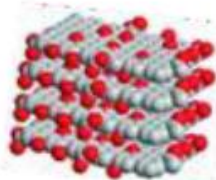
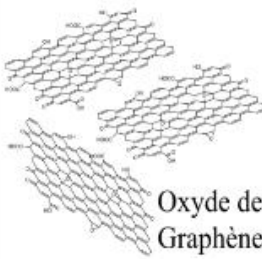
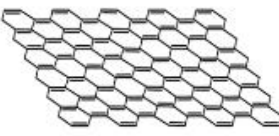


Figure III. 4 : Montages utilisés pour la réduction de l'oxyde de graphène par hydrazine et l'acide l-ascorbique.

Le graphène obtenu, est nommé oxyde de graphène réduit (OGr) car il reste toujours des groupements oxydés à la surface du graphène, ce qui se traduit des propriétés électriques, mécaniques, thermiques et optiques moins attractive que ceux du graphène pure. Des réducteurs différents donneront lieu à des rapports carbone/oxygène différents et à des compositions chimiques différentes dans l'oxyde de graphène réduit. L'hydrazine et l'acide L-ascorbique sont très utilisés comme agents réducteurs. Le tetrahydroborate de sodium (NaBH_4) est également très utilisée. Toutefois, l'hydrazine est le meilleur agent réducteur, car il n'interagit pas avec l'eau, alors que le NaBH_4 peut être hydrolysé par l'eau (Guemihi, 2020). Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite sont illustrées le Tableau III.2.

Tableau III.2: Etapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite.

	<u>Oxydation</u>	<u>Exfoliation</u>	<u>Réduction</u>	
				
Graphite	Oxyde de graphite	Oxyde de Graphène	Graphène	

III.5. Dégradation du phénol et du paracétamol

La dégradation du phénol est réalisée par interaction de MnO_2 ; OG et le composite MnO_2/OG avec le phénol durant 24 h à température ambiante et sous agitation magnétique en utilisant un agitateur de marque VELP SCIENTIFICA. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique H_2SO_4 pour le milieu acide ou l'hydroxyde de sodium NaOH pour le milieu basique. Durant l'expérience, des prélèvements de la solution de phénol traitée ont été effectués pour analyse par spectroscopie UV-visible.

La dégradation du paracétamol a été étudiée selon le même procédé que pour le phénol, pendant 4 heures à température ambiante et sous agitation magnétique. Des prélèvements de la solution de paracétamol ont été effectués pendant l'expérience puis analysé par chromatographie en phase liquide (HPLC).

Chapitre IV

Résultats et discussion

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de notre étude. Dans un premier temps, nous discuterons les résultats relatifs à la synthèse et caractérisation des matériaux MnO_2 , OG, OGr et des composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr . La seconde partie est consacrée à l'étude de la dégradation du phénol et du paracétamol en utilisant les matériaux de dépollution élaborés.

IV.2. Caractérisation structurale des matériaux de poudre préparées

IV.2.1. Diffraction des rayons X

IV.2.1.1. Poudre MnO_2

Le diffractogramme de la poudre MnO_2 hydrothermal présenté sur la Figure IV.1 révèle des pics de diffraction à 2θ : $23,71^\circ$; $37,23^\circ$; $42,64^\circ$; $56,43^\circ$; $65,38^\circ$ et $69,77^\circ$ caractéristiques de la variété cristallographique de la Nsutite $\gamma\text{-MnO}_2$ (fiche JCPDS14-0644). Ces pics bien définis traduisent une bonne cristallinité du dioxyde de manganèse hydrothermal.

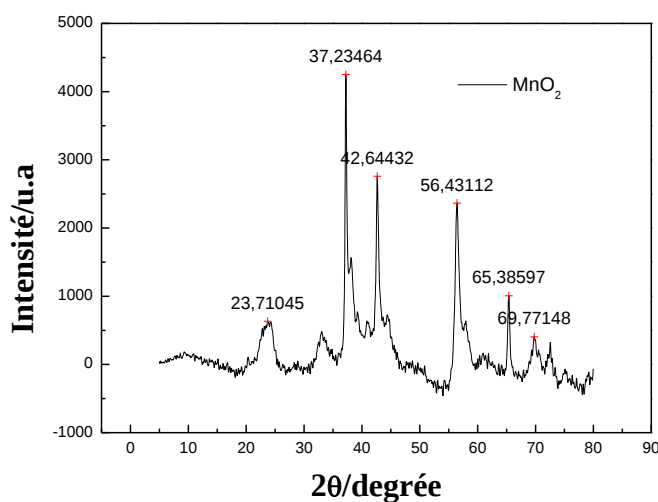


Figure IV.1 : Spectre DRX de $\gamma\text{-MnO}_2$ hydrothermal.

IV.2.1.2. Graphite, OG et OGr

Le diagramme de diffraction du graphique montré sur la Figure IV.2 présente deux pics distincts. Le premier pic le plus intense situé autour de $2\theta = 26,61^\circ$ et le second pic moins intense à $2\theta = 54,73^\circ$ correspondant au plans (002) et (004) respectivement caractéristiques du graphite.

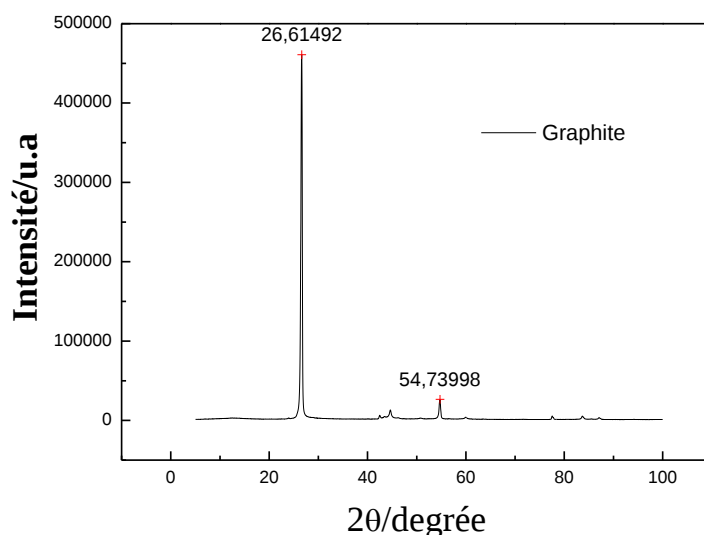


Figure IV.2 : Spectre DRX du graphite.

Le diagramme DRX de l'oxyde de graphène (OG), illustré sur la Figure IV.3, montre deux pics situés à 2θ : $11,85^\circ$, et $42,50^\circ$, correspondant au plan (002) et (100) respectivement différents de ceux observés sur le diffractogramme du graphite. La présence de ces pics est un indicateur de l'oxydation du graphite et de sa transformation en oxyde de graphène (OG).

Cette figure montre aussi les diffractogrammes de l'oxyde de graphène réduit (OGr) en utilisant les agents réducteurs : l'hydrazine hydratée et l'acide L-ascorbique et l'OGr obtenu est noté OGr(H) et OGr(L-aa) respectivement. L'analyse DRX a montré le pic de diffraction de OG situé à $2\theta = 11,7^\circ$ s'est déplacé à $25,26^\circ$ et à $24,76^\circ$ correspondant aux pics de diffraction de OGr(H) et de OGr(L-aa) respectivement.

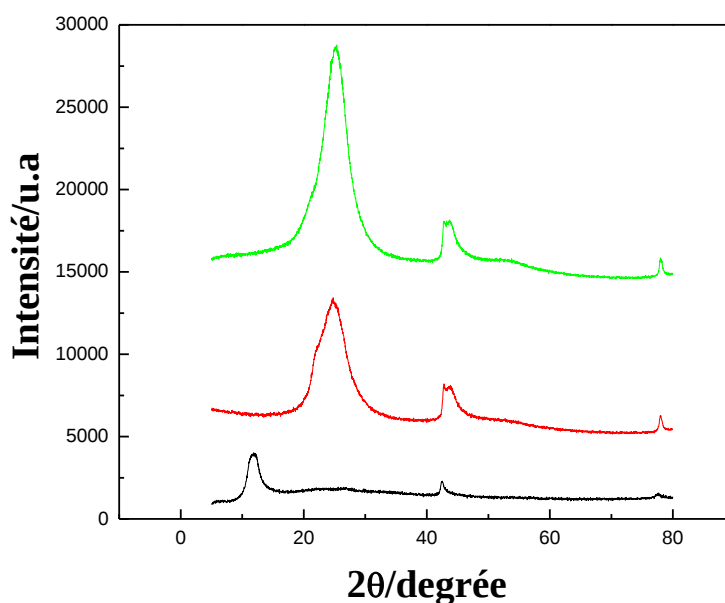


Figure IV.3 : Spectre DRX du Graphite, OG, OGr(H) et OGr(L-aa).

IV.2.1.3. Composites $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OG}$ et $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OGr}$

La Figure IV.4 montre les diffractogrammes des composites $30\text{GO}/\text{MnO}_2$ et $40\text{GO}/\text{MnO}_2$. Les spectres révèlent des pics bien définis du dioxyde de manganèse. La diminution de l'intensité de quelques pics situés à $2\theta = 37,42^\circ$, $42,64^\circ$; $65,38^\circ$ et $69,77^\circ$, la disparition du pic à $2\theta = 69,77^\circ$, le léger déplacement du pic à $2\theta = 23,71^\circ$ et l'apparition d'un nouveau pic de très faible intensité peut être interprété comme un changement de la structure cristalline dû à la formation d'une couche de MnO_2/OG .

Les spectres de diffraction des poudres composites MnO_2/OGr avec les composition : $30\text{OGrH}/\text{MnO}_2$, $30\text{OGr(L-aa)}/\text{MnO}_2$, $40\text{OGrH}/\text{MnO}_2$ et $40\text{OGr(L-aa)}/\text{MnO}_2$ sont représentés sur la Figure IV.5. Les spectres correspondants à ces poudres MnO_2/OGr sont similaires à celui du $\gamma\text{-MnO}_2$. Néanmoins, un léger déplacement du pic à $2\theta = 23,71^\circ$ des poudres composites suggère une meilleure incorporation de OGr(H) dans le matériau composite $\text{MnO}_2/\text{OGr(H)}$.

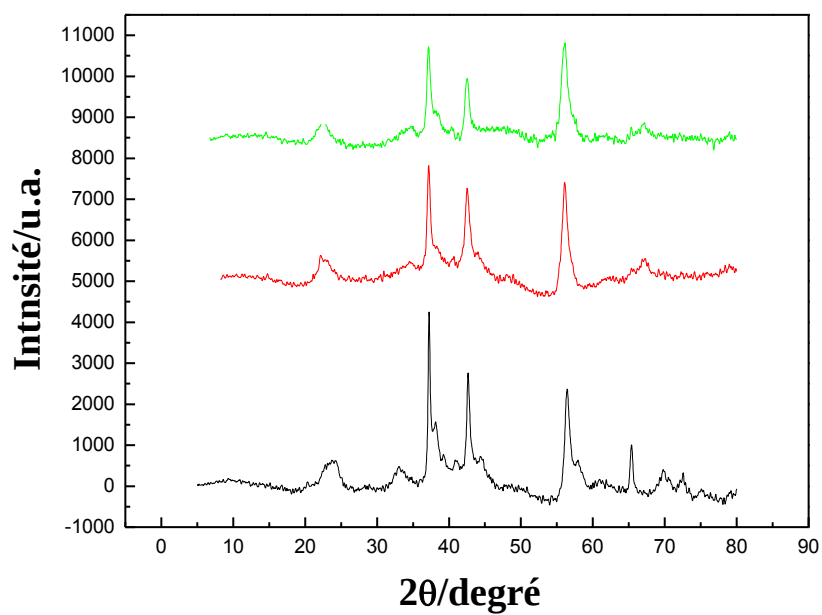


Figure IV.4 : Spectre DRX de MnO₂ et les composites 30OG/MnO₂ et 40OG/MnO₂.

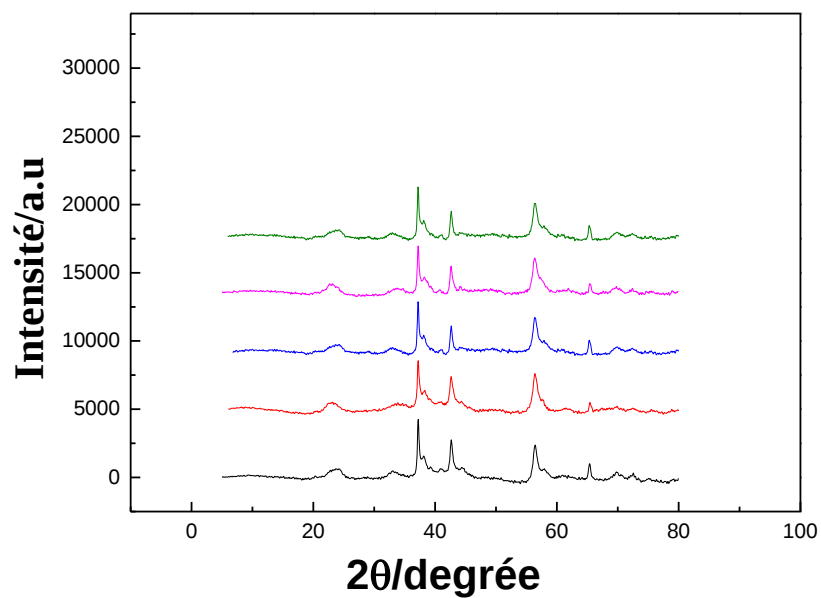


Figure IV.5 : Spectre DRX de MnO₂ et les composites OGr/MnO₂ réduit avec l'hydrazine et l'acide L-ascorbique

IV.3.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

IV.3.2.1. Poudre MnO_2

La Figure IV.6 montre le spectre infrarouge à transformée de Fourier de la poudre de $\gamma\text{-MnO}_2$ synthétisé par voie hydrothermale qui se situe dans une gamme de fréquences allant de 400 à 4000 cm^{-1} . Les pics situés autour de 509,71 et 463,63 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement Mn-O et Mn-O-Mn des couches octaédriques $[\text{MnO}_6]$, ce qui confirme la formation de la phase MnO_2 . Les bandes d'absorption apparaissant à 1107,83, 1373,93 et 1615,67 cm^{-1} correspondent au mode de vibration de déformation des groupes hydroxyles OH liés aux atomes Mn (Mn-OH). La bande large située à 3400,62 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison OH des molécules d'eau dans la structure de $\gamma\text{-MnO}_2$, indiquant la nature hydratée de MnO_2 . Ces résultats sont cohérents avec la littérature et confirment la réussite de la synthèse hydrothermale de MnO_2 .

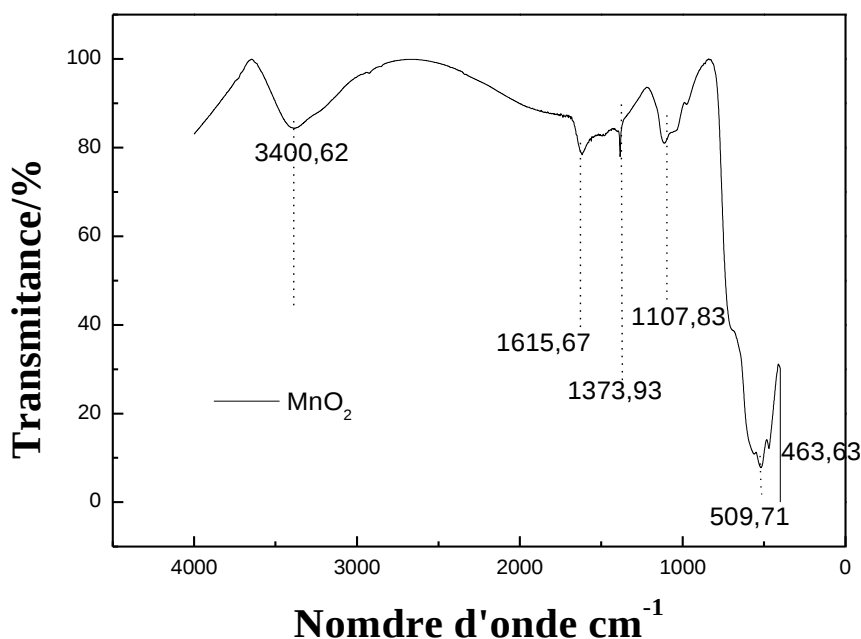


Figure IV.6 : Spectre FTIR de $\gamma\text{-MnO}_2$ hydrothermal.

IV.3.3.2. Graphite, OG et OGr

La Figure IV.7 montre les spectres d'absorption infrarouge du graphite et des poudres OG et OGr. Le spectre infrarouge du graphite L'absence de pic significatif dans le spectre FTIR du graphite (Fig. IV.7) indique l'inertie chimique du graphite c'est-à-dire une résistance à réagir chimiquement ou à former des liaisons chimiques avec d'autres éléments ou composés, qui est souvent due à la structure cristalline et aux liaisons fortes entre les atomes de carbone dans le réseau du graphite. Des pics caractéristiques du graphite de faible intensité sont observés à $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres infrarouge de l'oxyde de graphène (OG) et de l'oxyde de graphène réduit (OGr(H) et OGr(L-aa)) présentent des allures bien distinctes confirmant que ces différentes particules ne possèdent pas les mêmes fonctions en surface.

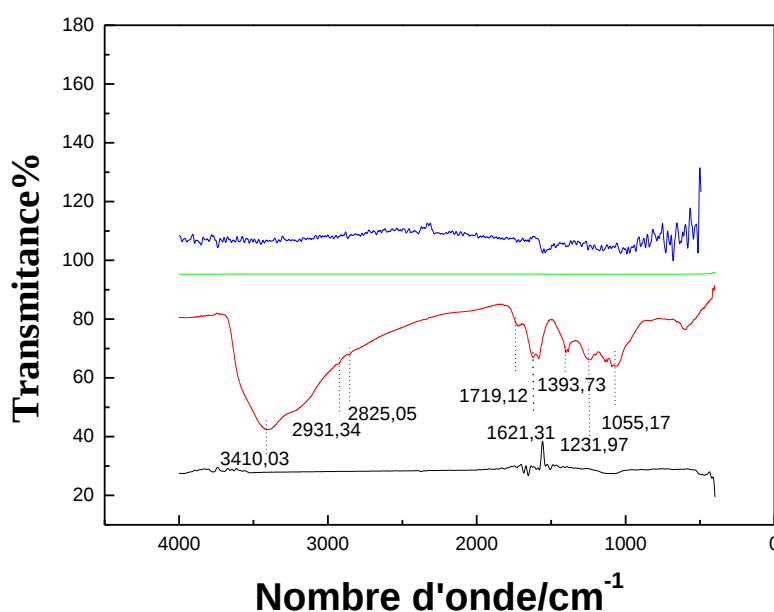


Figure IV.7 : Spectres FTIR du graphite, OG, OGrH et OGr(L-aa)

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) montre que l'oxyde de graphène réduit avec l'hydrazine (OGr(H)) ou l'acide L-ascorbique (OGr(L-aa)) présente moins de fonctions oxygénés soit en qualité soit en intensité des pics. Par conséquent, les agents réducteurs utilisés, notamment l'hydrazine hydratée) sont efficaces pour la réduction de l'oxyde de graphène.

IV.3.3.3. Composites $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OG}$ et $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OGr}$

Les spectres FTIR des matériaux MnO_2 , $40\text{OG}/\gamma\text{-MnO}_2$ et $40\text{OGr}/\gamma\text{-MnO}_2$ (OGr(H)) sont présentés sur la Figure IV.8. Ces spectres révèlent la présence de plusieurs pics distincts. Chacun de ces pics est attribué à des groupes fonctionnels spécifiques. Le changement d'intensité, la disparition et le déplacement des pics des groupes fonctionnels dans les composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr par rapport à OG ou à MnO_2 reflètent une interaction entre le MnO_2 et les fonctionnalités présentes dans l'OG et l'OGr confirmant ainsi l'incorporation effective de ces deux matériaux (OG et OGr) dans les composites étudiés.

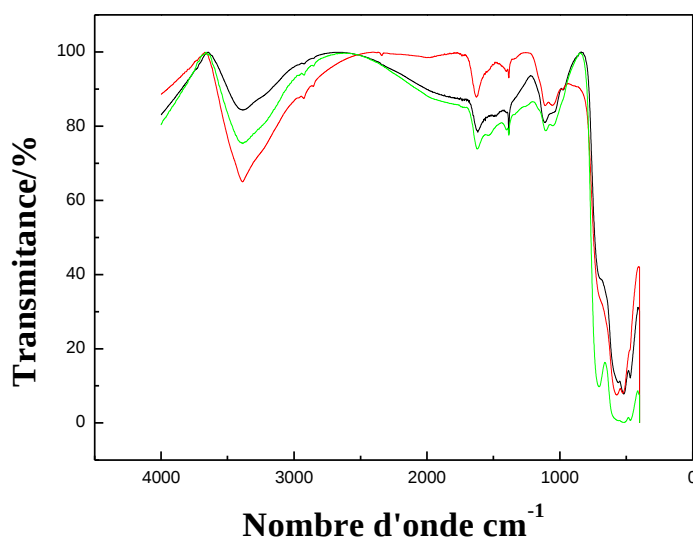


Figure IV.8 : Spectre FTIR de $\gamma\text{-MnO}_2$, $40\text{OG}/\gamma\text{-MnO}_2$ et $40\text{OGr}/\gamma\text{-MnO}_2$.

IV.3. Application des matériaux de poudre préparées à la dépollution

La dépollution des solutions aqueuses de phénol et de paracétamol a été étudiée en faisant varier le pH et la quantité de poudre utilisée. Les spectres UV-visible du phénol et du paracétamol sont présentés sur la Figure (IV.9 (a) et (b)).

Le taux de dégradation a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{IV. 1}$$

Avec :

A_0 : Absorbance initiale à $t = 0$ à $\lambda = 210$ nm et $\lambda = 270$ nm pour le phénol et $\lambda = 243$ nm pour le paracétamol

A : Absorbance à l'instant t aux mêmes longueurs d'onde.

La dégradation spontanée des solutions aqueuses de phénol et de paracétamol a été étudiée à température ambiante et sous agitation et à différent pH (3, 5 et 8) et une concentration du polluant 20 mg.L^{-1} . Cette dégradation repose sur l'interaction entre ces polluants et les poudres des matériaux utilisés.

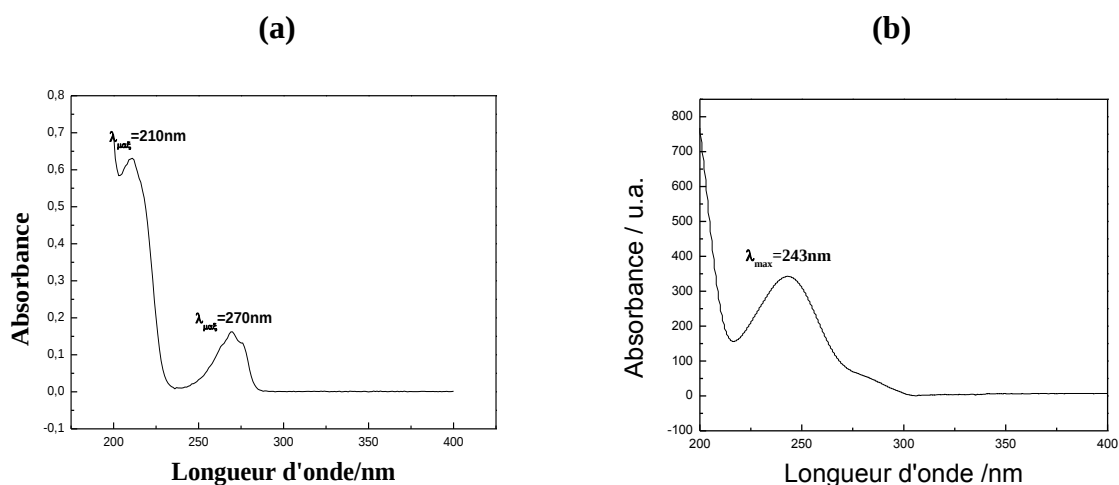


Figure IV.9 : Spectres UV-visible du phénol (a) et du paracétamol (b).

IV.3.1. Dégradation du phénol

IV.3.1.1. Choix du milieu électrolytique de dégradation du phénol

Des tests préliminaires de dégradation du phénol ont été réalisés en milieu acide ($\text{pH} = 3$), naturel ($\text{pH} = 5,8$) et pH basique ($\text{pH} = 8$). Les résultats ont montré que seul milieu acide ($\text{pH} = 3$) présentait de meilleurs résultats en utilisant deux milieux acides ajusté avec H_2SO_4 et HCl . D'après le graphique de la Figure IV.10 représentant le taux de dégradation du phénol en fonction du temps dans les milieux H_2SO_4 et HCl , on observe que les rendements obtenus sont significativement plus élevés lorsque le pH est ajusté avec de l'acide sulfurique. En effet, le rendement maximal atteint est de 89,05 % et 92,10 % après 8h à $\lambda = 210$ nm et $\lambda = 270$ nm respectivement avant d'atteindre 95 % après 24 h. Par conséquent, l'acide sulfurique est choisi pour la suite de l'étude.

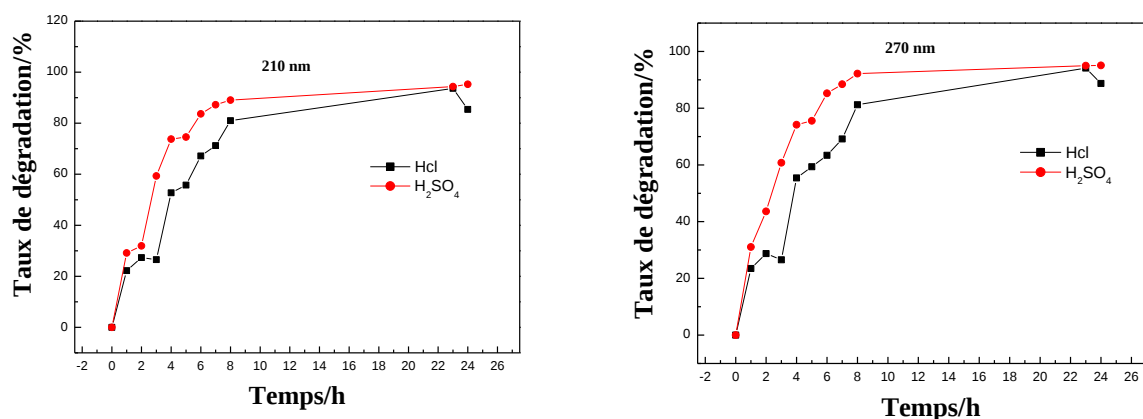


Figure IV.10 : Dégradation du phénol par MnO_2 dans H_2SO_4 et HCl à 210 et 270 nm.

IV.3.1.2. Dégradation du phénol par les matériaux synthétisés

a- Poudres de MnO_2 et composite $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OG}$ et $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OGr}$

Le phénol est un composé organique toxique qui peut être dégradé par différents matériaux catalytiques. D'après les résultats présentés sur la Figure IV.11, on constate que les poudres de MnO_2 et des composites : $40\text{OG}/\text{MnO}_2$, 20 , 30 et $40\text{OGr}(\text{H})/\text{MnO}_2$ et $40\text{OGr}(\text{L-a})/\text{MnO}_2$ ont montré une bonne efficacité de dégradation du phénol notamment la poudre MnO_2 . Le traitement du phénol avec ce matériau favorise la dégradation du phénol en atteignant un taux de $89,05\%$ et $92,10\%$ (à $\lambda = 210\text{ nm}$ et $\lambda = 270\text{ nm}$ respectivement) après 8 h de traitement et 95% après 24 h . En revanche, l'oxyde de graphène (OG) s'est avéré beaucoup moins efficace, avec un taux de dégradation ne dépassant pas 15% sur toute la durée de traitement.

La cinétique de dégradation du phénol est réalisée en traçant $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps comme illustré sur la Figure IV.12. Les résultats montrent une cinétique de d'ordre 1. Les valeurs de la constante de vitesse k_{app} sont regroupées dans le Tableau IV.1. Les résultats montrent que la cinétique de dégradation du phénol est plus rapide en utilisant le MnO_2 hydrothermal.

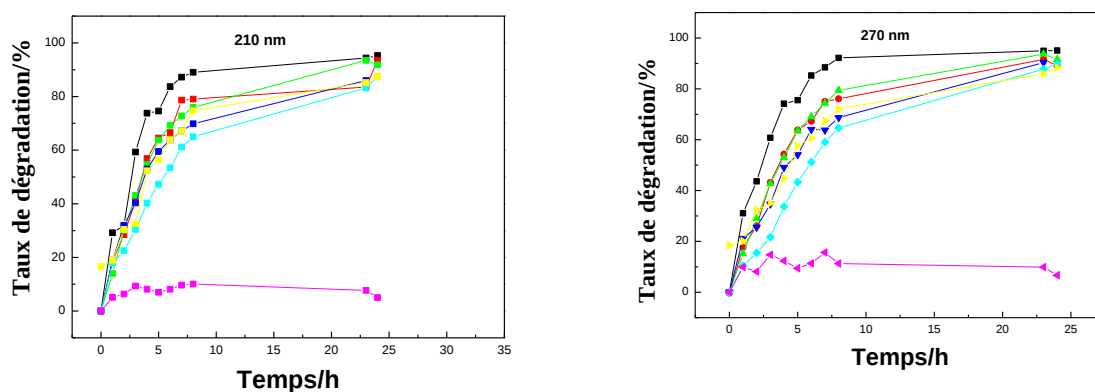


Figure IV.11 : Taux de dégradation du phénol en utilisant MnO_2 et les composites 40OG/ MnO_2 , 20, 30 et 40OGrH/ MnO_2 et 40OGr(L-aa)/ MnO_2 à 210 et 270 nm.

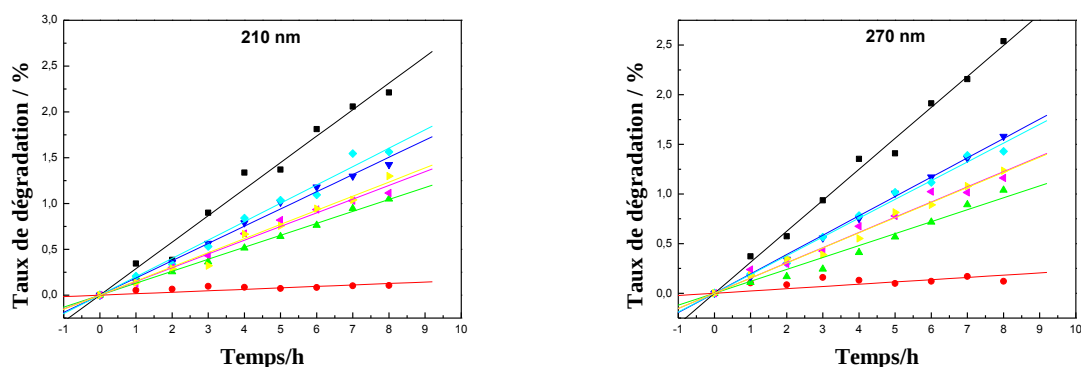


Figure IV.12 : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps. Poudres MnO_2 et les composites 40OG/ MnO_2 , 20, 30 et 40OGrH/ MnO_2 et 40OGr(L-aa)/ MnO_2 à 210 et 270 nm.

Tableau IV.1 : Valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).

Type d'électrode	$k_{app} \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2
MnO_2		0,9903
40OG/ MnO_2 ,		0,99671
20OGr(H)/ MnO_2		0,99575
30OGr(H)/ MnO_2		0,99139
40OGr(H)/ MnO_2		0,99279
40OGr(L-aa)/ MnO_2		0,99173

b- Mélange de poudres (MnO_2 et OG) et (MnO_2 et OGr)

D'autres expériences de traitement de phénol ont été réalisées en utilisant des poudres de MnO_2 hydrothermal pur mélangées avec des poudres d'OG et d'OGr préparés séparément à différentes compositions massiques 4OG-7 MnO_2 , 7OG-7 MnO_2 , 7OGrH-7 MnO_2 , et 7OGr(L-aa)-7 MnO_2 . Le taux de dégradation du phénol en fonction du temps est représenté sur la Figure IV.13.

Les résultats montrent que les matériaux à base de MnO_2 , pur ou mélangé avec OG ou OGr à différentes compositions massiques, sont particulièrement performants pour la dégradation du phénol en milieu aqueux acide. Le MnO_2 hydrothermal préparé dans cette étude est le matériau le plus performant pour la dégradation du phénol et l'ajout de l'OG et de l'OGr n'améliore pas ses performances. Le tracé de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps représenté sur la Figure IV.14 montre une cinétique d'ordre 1 qui est rapide en utilisant la poudre MnO_2 . Comme le montre les valeurs de k_{pp} regroupées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs de la constante de vitesse apparente (k_{app}).

Type d'électrode	$k_{app} (\text{h}^{-1})$	R^2
MnO_2	0,9903	
4OG-7 MnO_2 ,	0,9150	
7OG-7 MnO_2 ,	0,9750	
7OGrH-7 MnO_2	0,9780	
7OGr(L-aa)-7 MnO_2	0,1819	

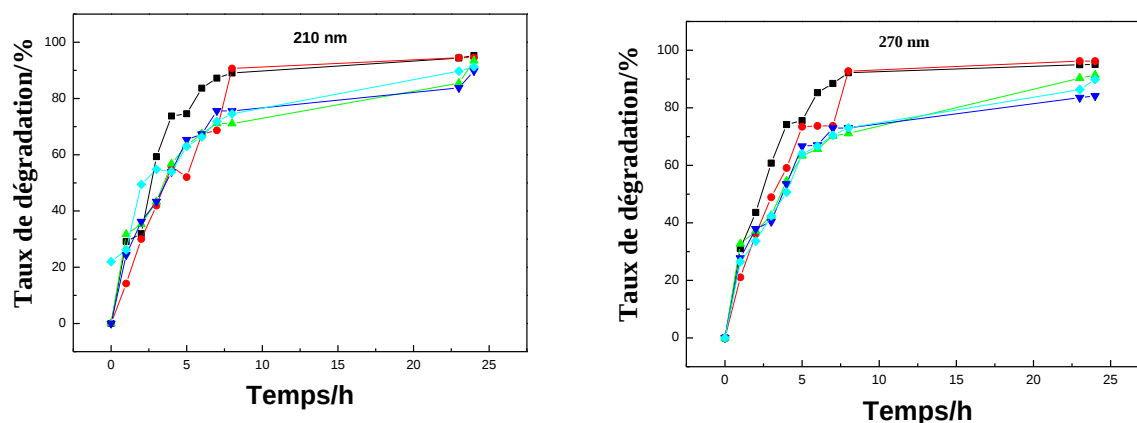


Figure IV.13 : Taux de dégradation du phénol avec MnO_2 pur et des mélanges d'OG ou d'OGr avec MnO_2 à 210 et 270 nm.

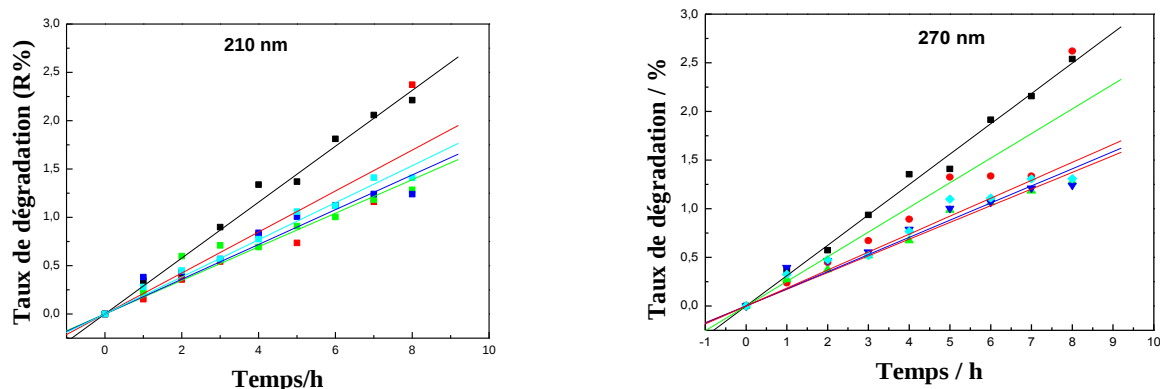


Figure IV.14: Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps. Poudres MnO_2 et les mélanges 4OG-7 MnO_2 , 7OG-7 MnO_2 , 7OGrH-7 MnO_2 et 7OGr(L-aa)-7 MnO_2 à 210 et 270 nm.

IV.3.2. Dégradation du paracétamol

La dégradation du paracétamol (PRC) est aussi réalisée par interaction des poudres synthétisées à savoir le MnO_2 , l'OG, l'OGr et les composites MnO_2/OG , MnO_2/OGr avec le PRC. Les conditions de dégradation du PRC sont identiques à celle du phénol. Des prélèvements sont effectués au cours de la dégradation puis analysés par HPLC.

Des tests préliminaires effectués sur ces différents matériaux ont montré que la dégradation du PRC atteint un taux faible de 24 % à pH = 5,8 en utilisant MnO_2 . Les taux de dégradation du PRC sont très faibles aux pH = 3 et pH = 8. Des résultats similaires ont été obtenus dans les mêmes conditions en utilisant les matériaux composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr , et les mélanges MnO_2 avec des poudres d'OG et d'OGr préparés séparément. En revanche, le traitement du PRC par l'OG a permis une élimination plus efficace. L'étude de l'influence du pH sur le taux de dégradation du PRC est illustrée sur la Figure IV.15. Les résultats ont montré une dégradation quasi totale du PRC dès la première demie heure 100 %.

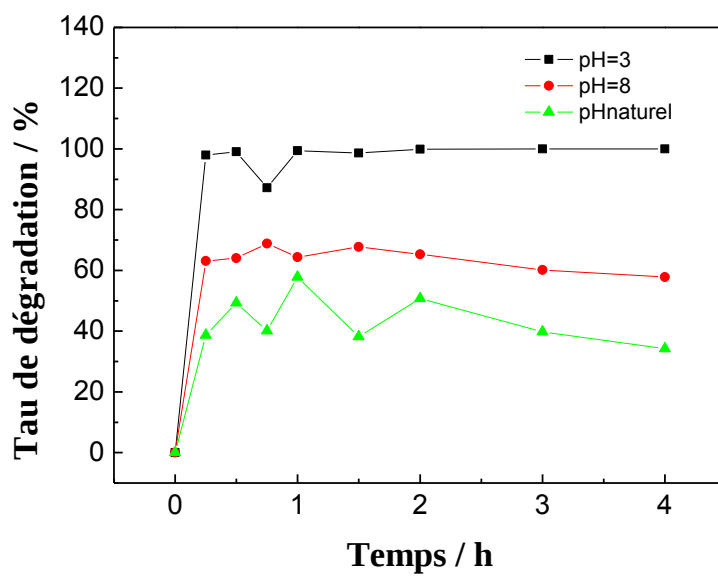


Figure IV.15 : Taux de dégradation du PRC en fonction du temps en utilisant l'OG à différents pH (3, 5,8 et 8).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude était d'étudier la synthèse et la caractérisation des matériaux : MnO_2 , oxyde de graphène (OG) et oxyde de graphène réduit (OGr) ainsi que des composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr par la méthode hydrothermale en vue de leur application dans le domaine de la dépollution de composés organiques, notamment le phénol et le paracétamol.

Le dioxyde de manganèse et les composite MnO_2/OG et MnO_2/OGr ont été synthétisés par voie hydrothermale. Quant à l'oxyde de graphène, il a été préparé par la méthode d'Hummer modifiée et sa réduction via deux agents réducteurs l'hydrazine et l'acide L-ascorbique pour former l'OGr. Ces oxydes sont considérés comme des agents forts pour réduire l'OG et éliminer les groupements fonctionnels.

La caractérisation par diffraction des rayons X des poudres obtenues a confirmé la présence de la phase $\gamma\text{-MnO}_2$, de l'OG pur et de l'OGr. Les résultats DRX suggère la l'incorporation des deux matériaux (OG et OGr) dans les composites synthétisés $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OG}$ et $\gamma\text{-MnO}_2/\text{OGr}$.

L'analyse FTIR a démontré la réussite de la synthèse de $\gamma\text{-MnO}_2$ par la présence des bandes de vibration Mn-O et Mn-O-Mn. Cette technique a révélé également les différences d'apparence entre le graphite, l'OG et l'OGr, confirmant ainsi le processus d'oxydation du graphite vers l'OG par la présence de divers groupements fonctionnels caractéristiques d'OG et par la suite, la réduction de ces groupements fonctionnels après l'ajout des agents réducteurs. En ce qui concerne la synthèse hydrothermale des composite, la présence des bandes de vibration spécifiques d'OG ou d'OGr ainsi que de MnO_2 , témoigne de l'intégration réussie de ces matériaux dans les structures des composites étudiées.

L'étude de la dégradation du phénol et du paracétamol (PRC) par interaction avec les matériaux synthétisés a permis de conclure que :

- ✓ L'application des matériaux élaborés pour la dégradation du phénol a révélé une efficacité remarquable du dioxyde de manganèse hydrothermal par rapport aux autre matériaux avec un taux d'élimination de 95 % suivant une cinétique d'ordre 1.
- ✓ L'OG s'est révélé très efficace par rapport aux autres matériaux pour l'élimination totale du PRC en milieu acide.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

A

Abboud S. 2022. Comparaison entre deux adsorbants naturels pour l'élimination du phénol. Mémoire de master, Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem.

Abdedaiem D., M'zouri A. 2019. Dégradation d'un polluant organique par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de master, Université Ahmed Draïa- Adrar.

Académie Nationale de Pharmacie 2019. Rapport : Médicaments et environnement. France. p. 59.

Adjal A., Lamari S. 2021. Modélisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films MnO_2 . Mémoire de master, Université de Bejaia.

Ait Jaoud Y., Dehouche C. 2018. Etude d'un procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode à base de films de dioxyde de manganèse. Mémoire de master, Université de Bejaia.

Al-Ghouti M A., Sayma J., Munira N., Mohamed D., Da'na D.A., Qiblawey H., Alkhouzaam A. 2022. Effective removal of phenol from wastewater using a hybrid process of graphene oxide adsorption and UV-irradiation. Environmental Technology & Innovation. Vol.27 ;102525.

Anegbe B, Ikhazuagbe H I., Muniratu M., Ita E U., Aireguamen I A. 2024. Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: a comprehensive review. Environmental Sciences Europe 36 :15

B

Balaska A. 2015. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba.

Bera M ., Yadav CH ., Gupta P., Maji K P. 2018. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. Article in Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 10.1166.

Benali A. 2020. Synthèse et caractérisation de composites à base de dioxyde de manganèse et d'oxyde de graphène pour l'application catalytique en dépollution de l'eau. Thèse de Doctorat. université de Tizi ouzou

Brisebois P. 2017. Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques. Thèse de doctorat, Université du Québec à Montréal-Canada.

Bouguelaa A., Farfar A. 2020. Synthèse chimique et électrochimique d'oxyde de graphène réduit et des composites azotés à base de pyrrole et d'aniline. Mémoire de master. Université de Guelma.

Boukhors H., Boukhors H. 2022. Optimisation de la dégradation d'une molécule organique par photocatalyse. Université de Mohamed El-bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj.

Bouallala H., Boumezrag H. 2016. Etude de la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde d'antimoine de formule Sb_2O_3 . Mémoire de master. Université d'Adrar.

Boumezirene N., Moussaoui B. 2021. Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation spontanée du phénol par la poudre de dioxyde de manganèse. Mémoire de master. Université de Bejaia.

Bounab L., Teffah M. 2019. Synthèse de MnO_2 par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution. Mémoire de master. Université de Bejaia.

Boyom Tatchemo F.W. 2018. Synthèse par plasma d'arc glissant des dioxydes de manganèse (MnO_2). Application à la dégradation catalytique de la Tartrazine Jaune dans les eaux usées.

C

Chen L., Yin H., Zhang Y., Xie H. 2020. Facile synthesis of modified MnO_2 /reduced graphene oxide nanocomposites and their application in supercapacitors, Nano. Vol. 15(45): 20500099.

Cherchour N. 2012. Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH. Thèse de doctorat, en cotutelle, Université de Bejaia et Université de Paris VI.

Cherifi Y. 2019. Élaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications environnementales pour traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou.

Chhabra T., Kumar A., Bahuguna A., Krishnan V. 2020. Reduced graphene oxide supported MnO_2 nanorods as recyclable and efficient adsorptive photocatalysts for pollutants removal. Vacuum .Vol. 160 : 333–346.

D

Dhahri A. 2017. Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de « graphène » et de polysaccharides. Matériaux. Université de Lyon et Université de Monastir -Tunisie.

Dangoumau J. 2006. Pharmacologie Générale. Cours, Edition 2006. Département de Pharmacologie, Université Victor Segalen Bordeaux 2. France. p. 547.

Dawadi S., Gupta A., Khatri M., Budhathoki B., Lamichhane G., Parajuli N. 2020. Manganese dioxide nanoparticles: synthesis, application and challenges, Bull Mater Sci., Vol. 43 :277-287

Diby Osseonon B. 2018. Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux à base de graphène pour l'environnement et la conversion d'énergie, Thèse de doctorat. Université du Québec- Montréal.

Dorsaf M. 2015. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-fenton et par procédé combiné électro-fenton : traitement biologique : application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat. Université de Rennes.

E

Edard C. 2011. Contamination du milieu hydrique par les résidus de médicaments humains et vétérinaires : application à l'étude de la présence de fluoroquinolones à usage humain et vétérinaire dans l'eau. Thèse de doctorat. Université de CAEN-France.

Ehtash M. 2011. Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen-France.

El Gaidoumi A. 2017. 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.

G

Geim A.K., Novoselov K.S. 2007. The rise of graphene. Nature Materials. Vol.6: 183-191.

Gogate P R., Pandit AB. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv. Environ. Res, vol .8 ; 501-551.

Gonzalez-Ospina A., Domenjoud B., Vulliet E., Bony S., Baig S. 2018. Oxydation biologique et chimique à l'ozone des micropolluants émergents en station d'épuration. Environ. Risque Santé. Vol 17(S1) : 75-83.

Guemihi N. 2020. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit et des composites métalliques de graphène à base de Nickel et Cobalt. Mémoire de master, Université de Guelma.

H

Habbache H. 2023. Etude d'un procédé de traitement électrochimique de polluants d'origine pharmaceutique. Mémoire de master, Université de Bejaia.

Hamdi El Najjar N. 2012. Cinétiques et mécanismes d'oxydation de composés pharmaceutiques par le chlore, l'ozone et les radicaux hydroxyle. Thèse de doctorat, Université de Poitiers-France

Hanana M. 2020. Fonctionnalisation de nanotubes de carbone par une approche non covalente pour l'électrocatalyse et l'optoélectronique. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay-France.

Hermosilla-Lara G. 2007. Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble- France.

Hu J., Shen Y ., Xu Y ., Huang H. 2019. Synthesis of urchin-like MnO₂/reduced graphene oxide (RGO) composite and their wave-absorbing property. Mater. Res. Express.Vol.6; 095002.

Hummers W S., Richard E. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. Journal of the American Chemical Society.Vol.80 :1339-1339.

Huong L.T., Thuong N.T., Kien N.N.,Thanh Hai T. 2019. Graphene oxide-based materials for the treatment of contaminated water: A review. Vietnam J. Agri. Sci. Vol. 17, No. 2: 137-149.

I

INERIS. 2005. Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des risques.

K

Kekes k a, Nika M CH , Tsopelas F, Nikolaos S. Thomaidis b, Tzia C.2020. Use of δ -manganese dioxide for the removal of acetaminophen from aquatic environment: Kinetic – thermodynamic analysis and transformation products identification. Journal of Environmental Chemical Engineering.VOL. 8 ; 104565.

Kumar P, Sivaramakrishnan B.2016. Oxygen reduction reaction of manganese oxide/graphene oxide nanocomposite

L

Le Creangă M. 2007. Procédé AD-OX d'élimination des polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse-France.

Li X. 2015. Nanocomposites graphène/polymères : rôle de la viscoélasticité, mise en oeuvre par assemblage forcé, et étude de l'interface. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM. Université Texas Tech-Paris-France.

Li H., Fu B., Huang H., W Su., Ge J., Zhang J., Li F., Qu P. 2022. Catalytic degradation of organic pollutants by manganese oxides: a comprehensive review, *Environmental Pollutants and Bioavailability*. Vol.34:1, 395–406.

Liu R., Liu H., Qiang Z., Qu J., Li G., Wang D. 2009. Effects of calcium ions on surface characteristics and adsorptive properties of hydrous manganese dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.331(2) : 275–280

M

Madani M A. 2014. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de master. Université Mohamed Khaider-Biskra .

Medjdoub F. 2018. Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université Mhamed Bougara Bumerdes.

Mazive P A., Bo Hu., Haochen Z ., Wenzhi H., Mazive A M. 2020. Graphene Oxide-Based Nanomaterials: The Preparation, Application, and Factors that Affect the Adsorption Capacity on Drinking Water Treatment-Review. *J Nanotechnol Res*. Vol. 2 (4), 060-091.

Mbokou Foukmeniok S. 2017. Elaboration de procédés innovants pour l'électroanalyse et la dépollution des eaux contaminées par un résidu médicamenteux (exemple du paracétamol). Thèse de doctorat, Université de Dschang- Cameroun.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z, Slesarev A. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. Vol.4 ; 480-814.

Mimi M. 2006. Les nanomatériaux : contribution à la synthèse et à la caractérisation de bioxyde de manganèse nano structuré. Mémoire de Magister, Université de Bejaia.

Mnyipika S H , Munonde T S , Nomngongo P N.2021. MnO₂@Reduced Graphene Oxide Nanocomposite-Based Electrochemical Sensor for the Simultaneous Determination of Trace Cd(II), Zn(II) and Cu(II) in Water Samples. *Samples. Membranes*,VOL. 11, 517.

Munonde T H., Nqombolo A., Siphosethu Hobongwana S. , Mpupa A , Nomngongo P N. 2023. Removal of methylene blue using MnO₂@rGO nanocomposite from textile wastewater: Isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Heliyon*. Vol.9 :15502.

N

Ndjeri-Ndjouhou M. 2012. Synthèse et caractérisation de la birnessite électroéposée : Application à la dégradation du Glyphosate. Thèse de doctorat. Université Evry Val d'Essonne-France.

O

Ostiguy C., Malo S., Asselin P. 2003. Synthèse des connaissances scientifiques sur les risques d'atteinte à la santé suite à une exposition professionnelle au manganèse. Institut national de santé publique du Québec.

Oturan M.A., Oturan N., Aaron J.J. 2004. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *L'actualité chimique* n° 277-278.

P

Palomba M., Carotenuto G., Longo A. 2022. A brief review: the use of l-ascorbic acid as a green reducing agent of graphene oxide. *Materials*. Vol.15, 6456.

Peulon S., Baraize Q., Chausse A. 2007. Iron compounds electrodeposited onto a transparent semiconductor: Synthesis and characterisation by UV-vis spectroscopy. *Electrochimica Acta*, Vol. 52; 7681-7688

Pineiro Garcia A. 2021. Etude de la chimie de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène pour concevoir des matériaux à base de l'oxyde de graphène pour des applications antibactériennes. Thèse de doctorat. Université Paris sciences et lettres; Instituto Tecnológico de Celaya.

R

Racik K M, Guruprasad K, Mahendiran M, Madhavan, Maiyalagan T, Raj M V A.2018. Enhanced electrochemical performance of MnO₂/ NiO nanocomposite for

supercapacitor electrode with excellent cycling stability. Journal of Materials Science: Materials in Electronics.VOL. 10.1007.

Rakhrou W. 2022 .Etude et caractérisation des matériaux d'électrodes composites à base d'un semi-conducteur métal. Thèse de Doctorat, Université kasdi merbah ouargla.

Ranjan Rout D., Mohan Jena H. 2022.Removal of phenol from aqueous solution using reduced graphene oxide as adsorbent: isotherm, kinetic, and thermodynamic studies , Environmental Science and Pollution Research , Vol .29:32105–32119 .

Rochman R A.2019.Preparation of nitrogen and sulphur Co-doped reduced graphene oxide (rGO-NS) using N and S heteroatom of thiourea. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.Vol.. 509 ; 012119.

S

Sadouki B. 2022. Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Dioxyde de Manganèse Dopés Préparées par la Technique Sol-gel. Thèse de Doctorat , Université Ibn Khaldoun, Tiaret.

Shah S., Shaikh H ., Farrukh S, Malik M I ., Mughal Z N ., Bhagat S. 2021.Sonochemical synthesis of Co₃O₄ nanoparticles deposited on GO sheets and their potential application as a nanofiller in MMMs for O₂/N₂ separation . RSC Adv.Vol.11:19647

Silva Aires F.I.D., Dari D.N., Freitas I.S., Silva J.L.D., De Matos Filho J.R. 2024. Advanced and prospects in phenol wastewater treatment technologies: unveiling opportunities and trends. Discover Water. Vol. 4:20.

Smaoui Frikha I. 2017. Elaboration et caractérisation de nano-composites XNBR / graphène pour des applications tribologiques. Matériaux composites et construction. Thèse de doctorat. Université Bourgogne Franche Comté-France, Université de Sfax-Tunisie.

Soltani H., Rouighi R. 2019. Synthèse de nouveaux matériaux hybrides et Application à la rétention de quelques effluents. Mémoire de master, Université de Saïda.

Singh Sekhon S., Kaur P., Yang-Hoon Kim., Singh Sekhon S. 2021. 2D graphene oxide–aptamer conjugate materials for cancer diagnosis. npj 2D Materials and Applications.Vol. 2. 5:21

T

Taieb Brahim M. 2016.Etude Conformationnelle d'Acétaminophène (Paracétamol): Structure et Stabilité. Mémoire de magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf.

Tewatia K., Sharma A., Sharma M., Kumar A. 2020. Synthesis of graphene oxide and its reduction by green reducing agent, *Materials Today: Proceedings*. 2214-7853.

W

Wang H., Lu Z., Qian D., Li Y., Zhang W. 2007. Single-crystal α -MnO₂ nanorods: synthesis and electrochemical properties. *Nanotechnology*. Vol. 18 :115616.

Y

Yugambica S., Clara Dhanemozhi A., Iswariya S. 2017. Synthesis and characterization of MnO₂/RGO nanocomposite for supercapacitors. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. Vol. 4.

Yang R., Fan Y., Ye R., Tang Y., Cao X., Yin Z., Zeng Z. 2021. MnO₂-Based Materials for Environmental Applications. Department of Materials Science and Engineering City University of Hong Kong .VOL. 10.1002.

Z

Zavala M A., Lara C R J. 2018. Degradation of Paracetamol and Its Oxidation Products in Surface Water by Electrochemical Oxidation. *Environmental engineering science*. Vol 35:11.

Zhang B., Zhao R., Sun D., Li Y., Wu T. 2019. Sustainable fabrication of graphene oxide/manganese oxide composites for removing phenolic compounds by adsorption oxidation process. *Journal of Cleaner Production* .Vol . 215 :165e174.

Zaviska F., Drogui P., Mercier G, Blais J.F. 2009. 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.

Zaviska F. 2011. Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse de doctorat, Université du Québec-Canada.

Résumé

Cette étude a porté sur la synthèse de plusieurs matériaux MnO_2 , OG et OGr, ainsi que sur les composites MnO_2/OG et MnO_2/OGr . Le MnO_2 est synthétisé par voie hydrothermale, tandis que l'OG est obtenu à partir de la poudre de graphite par la méthode de Hummer modifiée. L'OGr est préparé avec succès grâce à l'utilisation efficace de deux agents de réduction, à savoir l'hydrazine et l'acide L-ascorbique. Les composites étudiés sont préparés par la méthode hydrothermale. Les structures chimiques et cristallines de ces matériaux sont caractérisées de manière approfondie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX). Ces matériaux sont ensuite étudiés comme matériaux de dégradation du phénol et du paracétamol. Les résultats de cette étude confirment le succès des synthèses des matériaux élaborés et de leur efficacité pour le traitement des eaux.

Mots clés : MnO_2 , matériaux composites, Synthèse hydrothermale, traitement des eaux.

Abstract

This study focused on the synthesis of several MnO_2 , OG and OGr materials, as well as MnO_2/OG and MnO_2/OGr composites. MnO_2 is synthesized hydrothermally, while OG is obtained from graphite powder by the modified Hummer method. OGr is successfully prepared through the effective use of two reducing agents, hydrazine and L-ascorbic acid. The composites studied are prepared by the hydrothermal method. The chemical and crystalline structures of these materials are thoroughly characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). These materials are then studied as degradation materials for phenol and paracetamol. The results of this study confirm the success of the syntheses of the materials developed and their effectiveness in water treatment.

Keywords: MnO_2 , composite materials, hydrothermal synthesis, water treatment.