

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

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

Option : Génie de l'Environnement

Présenté par

BENBOUDJEMAA Zahra

NEDJMA Katia

Thème

*Contribution à la dépollution d'effluents organiques
(bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par
voie électrochimique*

Soutenu le 28/06/2016

Devant le jury composé de

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

Promotion 2015-2016

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener cette expérience à terme.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire d'Electrochimie Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVÉ), de l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia, sous la direction de M^{me} N. Cherchour

Tout d'abord, nous voudrions exprimer notre sincère gratitude à notre encadreur M^{me} N. Cherchour, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour nous avoir proposé ce sujet ainsi que pour sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Nous tenons à remercier vivement M^{me} N. Aliouane, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury et en examinant ce mémoire.

Nous adressons aussi nos remerciements à M^{me} K. AOUDIA, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia, qui a accepté de juger ce travail en tant qu'examinatrice.

La petite famille de l'équipe d'électrochimie qui nous a bien accueilli et intégré pendant toute la durée de notre mémoire, mérite bien un grand remerciement de notre part.

Nous témoignons toute notre gratitude à M^{lle} Hiber Laldja, M^{lle} Azzegagh Assia, M^{lle} Zaidi Nadia, M^{lle} Saidi Laila, M^{lle} Kemeli Djamilia, M^r F. Moulai pour toute l'aide qu'ils nous ont apporté.

Nous tenons à remercier M^{elle} N. TOUATI pour les analyses UV-visible ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs de laboratoire pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À la mémoire de mon très cher papa

À ma très chère mère qui m'a soutenue et encouragé

À mon adorable unique sœur Hassina qui m'a encouragé durant toutes mes études

À mon cher frère Aziz et à ma belle sœur Malika

À mon cher frère Samir

À mn beau frère ALI

À mes neveux Rayane et Saïd

À ma nièce Nais

À ma tante zineb et ses filles Aldja et Dalila

À mon oncle Larbi

À mon binôme Zahra adorable que j'ai passé d'excellent moment durant ce travail et durant notre connaissance ainsi qu'à toute sa famille

À mes meilleures amies : Nacera, Zahra, Nounou, Walida, Sabrina

À tous mes amis(e) : Louiza, Nadjjet, Fatiha, Siham, Hamza, Noureddine

À toute la promotion de Génie de l'Environnement 2015-2016

Katia

Dédicace

Avec ma grande gratitude, je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents : vous m'avez toujours appris le sens de responsabilités, la raison, le devoir et la confiance en soi, au de la des mots et des phrases, aucune paroles exprime mon éternel attachement, mon affection, mon profond amour et l'infinie gratitude que je vous dois.

A mes très chères sœurs Farida et Hassina

A mes frères Amara, Aziz, Lakhdar

A mes deux neveux adorables Walid et syphax

A mes deux nièces jumelles Fariel et Mariem

A mon binôme Katia, avec qui j'ai passé d'inoubliable moment durant notre cursus, ainsi que les moments de joie et de rigolades et je l'a remercie pour sa compréhension ainsi que sa famille.

A mes meilleures amies : Nacera, Katia, Nounou, Samia

A Tous mes amies(e) : Luiza, Nadjet, Fatiha, Mourad, Siham, Massi

A tout le Génie des procédés ainsi que l'ensemble de la promotion de Génie de l'Environnement 2015-2016.

Zahra

Liste des Figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du manganèse – eau à 25 °C [5].....	4
Figure I-2 : Représentations idéalisées des structures tunnel : les tectomanganates [n,m] [7].....	5
Figure I-3 : Les phyllomanganates : schémas idéalisés de (a) feuillets simples, (b) structures lamellaires « sandwich » [7].....	7
Figure II-1 : Structure chimique de bleu de méthylène	23
Figure II-2 : Forme incolore du bleu de méthylène	24
Figure II-3 : Structure Chimique de méthyle orange.....	25
Figure II-4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [52].....	30
Figure III-1 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale [6].....	37
Figure III-2 : Diagramme de Nyquist [6].....	38
Figure III-3 : Diagramme de Bode [6].....	38
Figure III-4 : (a) spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et (b) : circuit équivalent dans le cas d'un transfert de charge pur [6].....	39
Figure III-5 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie :(a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance dans le plan complexe de Nyquist [6].....	40
Figure III-6 : (a) Schéma dans le plan complexe de l'impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie et (b) le schéma électrique équivalent [6].....	41
Figure III-7 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (SpectroScan 50).....	42
Figure III-8 : (a) dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques et (b) son schéma.....	43
Figure IV-1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en absence et en présence de $MnSO_4.H_2O$ (0,3M). pH 1,8, $V_b=10$ mV/s et $T=21^\circ C$	45
Figure IV-2 : (a) Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de films minces MnO_2/Ti . $MnSO_4.H_2O$ (0,3M), pH 1,8, $V_b=10$ mV/s et $T = 21^\circ C$. (b) Courbes de chronopotentiométrie à courant nul de MnO_2/Ti à différents pH	46

Liste des Figures

Figure IV-3 : Spectre DRX du dépôt MnO_2/Ti [9].....	47
Figure IV-4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane avec et sans dépôt MnO_2 en absence et en présence de BM ($6,25 \mu M$) à pH 1,8. $V_b=10$ mV/s et $T = 21^\circ C$	48
Figure IV-5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur un film mince MnO_2 /Ti dans une solution aqueuse de BM ($6,25 \mu M$) à pH 1,8 sans agitation. $V_b=10$ mV/s et $T=21^\circ C$	48
Figure IV-6 : Effet du pH sur la décoloration de la solution de BM ($6,25 \mu M$) par chronoampérométrie sur un film mince MnO_2/Ti à $E = 2$ V / ESS en fonction du temps.....	50
Figure IV-7 : Décoloration de BM ($6,25 \mu M$) à pH du milieu (pH 5) par chronoampérométrie sur un film mince MnO_2/Ti et à différents potentiels appliqués : 1,75, 2 et 2,25 V/ESS	51
Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale de BM ($6,25$, $18,75$ et $31,25 \mu M$) à pH 5 sur sa dégradation par chronoampérométrie à $E = 2$ V/ESS sur un film mince MnO_2/Ti	52
Figure IV-9 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenue sur : (a) électrode Ti et (b) film MnO_2 /Ti dans des solutions aqueuse à pH 1,8 en absence et en présence de BM ($6,25 \mu M$) à $21^\circ C$	53
Figure IV-10 : (a) Effet du pH sur la dégradation de $6,25\mu M$ de BM par interaction avec les films minces de MnO_2/Ti en fonction du temps. (b) Images des solutions de BM avant et après interaction.....	54
Figure IV-11 : (a) Effet de concentration initiale de BM sur la dégradation de BM ($6,25\mu M$) par interaction avec les films minces de MnO_2/Ti en fonction du temps. (b) Images des solutions de BM avant et après interaction.....	55
Figure IV-12 : Dégradation de BM ($6,25 \mu M$) à pH 1,8 par un film mince de MnO_2/Ti et des poudres de MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale.....	56
Figure IV-13 : (a) Evolution du taux de dégradation des colorants BM, MO et JB en fonction du temps par les films minces de MnO_2/Ti . $[BM] = [MO] = [JB] = 6,25\mu M$, pH 1,8 et $E = 2$ V/ESS. (b) Images des solutions avant et après traitement électrochimique.....	58
Figure IV-14 : (a) Evolution du taux de dégradation des colorants BM, MO et JB en fonction du temps. $[BM] = [MO] = [JB] = 6,25\mu M$, pH 1,8. (b) Images des solutions avant et après interaction avec les films minces de MnO_2/Ti	59

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Les oxydes de manganèse compacts [7]	5
Tableau I-2 : Nom, formule chimique, structure et taille des cavités des principaux minéraux naturels et minéraux à structure « tunnel » [6].....	6
Tableau I-3 : Nom, formule chimique, type de structure des principaux phyllomanganates [6].....	7
Tableau I-4 : Les oxydes de manganèses (MnO_2 et autres oxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque [6].....	8
Tableau II-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes[34].....	21
Tableau II-2 : Valeurs limites de quelques paramètres de rejets d'effluents liquide de l'industrie textile [35,38].....	23
Tableau II-3 : Principales caractéristique physico-chimique du BM [43].....	24
Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [52].....	29
Tableau II-5 : Surtension au dégagement d'oxygène de quelque matériaux d'anode [32,56,57].....	31
Tableau IV-1 : Taux de décoloration de BM ($6,25 \mu M$) à différents pH et potentiels appliqués.....	51

Sommaire

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse

I-1	Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse.....	3
I-2	La structure des oxydes de manganèse.....	4
I-2-1	Les structures compactes.....	5
I-2-2	Les tectomanganates.....	5
I-2-3	Les phyllomanganates.....	6
I-3	Nomenclatures des oxydes de manganèse.....	8
I-4	Propriétés du dioxyde de manganèse.....	8
I-4-1	Propriétés physiques.....	8
I-4-2	Propriétés chimiques.....	9
I-4-3	Propriétés électrochimiques des dioxydes de manganèse.....	10
I-5	Domaine d'application du dioxyde de Manganèse.....	12
I-5-1	Stockage d'énergie.....	12
I-5-2	Capteurs pH.....	13
I-5-3	Dépollution.....	13
I-6	Procédés de synthèse du dioxyde de Manganèse.....	14
I-6-1	Synthèse hydrothermale.....	14
I-6-2	Synthèse chimique.....	14
I-6-3	Synthèse thermique.....	15
I-6-4	Procédé sol-gel.....	15
I-6-5	Synthèse électrochimique.....	15

Sommaire

Chapitre II

Procédés de traitements des effluents organiques

II-1	Généralités sur la pollution.....	17
II-1-1	Sources de la pollution des eaux.....	18
II-1-2	Types de polluants.....	19
II-1-3	Caractéristiques des effluents.....	20
II-1-4	Colorants synthétiques.....	21
II-1-5	Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	21
II-1-6	Législation sur l'environnement.....	22
II-1-7	Colorants étudiés.....	23
II-1-7-1	Bleu de méthylène (BM).....	23
II-1-7-2	Méthyle orange (MO).....	25
II-1-7-3	Jaune Brillant (JB).....	25
II-2	Procédés classiques de dépollution des effluents organiques.....	26
II-2-1	Procédés biologiques.....	26
II-2-2	Procédé physiques.....	27
II-2-2-1	Adsorption sur charbon actif et autre matériaux.....	27
II-2-2-2	Filtration sur membrane.....	27
II-2-2-3	Coagulation/floculation	28
II-2-3	Procédés chimiques.....	28
II-3	Procédés modernes de dépollution.....	29
II-3-1	Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	29
II-3-2	Procédés électrochimique d'oxydation.....	31
II-3-2-1	Oxydation directe.....	32
II-3-2-2	Oxydation indirecte.....	33

Sommaire

II-3-2-3 Couplage des procédés d'oxydation avancée et électrochimique aux traitements biologiques.....	34
--	----

Chapitre III

Techniques et conditions expérimentales

III-1 Techniques électrochimiques.....	35
III-1-1 Voltampérométrie cyclique.....	35
III-1-2 Chronoampérométrie.....	35
III-1-3 Chronopotentiométrie.....	36
III-1-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	36
III-2 Méthodes d'analyse.....	41
III-2-1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	41
III-2-2 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	42
III-3 Cellule électrochimique et modes opératoires.....	42
III-3-1 Cellule électrochimique.....	42
III-3-1-1 Electrodes de travail, de référence et contre électrode.....	42
III-3-1-2 Réactifs et électrolytes utilisés.....	43
III-3-2 Montage électrochimique.....	43
III-3-3 Modes opératoires.....	44
III-3-4 Mesures d'impédance électrochimiques.....	44

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Electrodeposition et caractérisation de MnO_2	45
IV-1-1 Etude du mécanisme de formation de MnO_2 sur une électrode de titane.....	45
IV-1-2 Synthèse des films minces de MnO_2/Ti et leur comportement en milieu aqueux..	46
IV-1-3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	46
IV-2 Dégradation du colorant bleu de méthylène par les films minces de MnO_2/Ti	47

Sommaire

IV-2-1	Oxydation électrochimique du bleu de méthylène (BM).....	47
IV-2-1-1	Volampérométrie cyclique.....	47
IV-2-1-2	Chronoampérométrie.....	49
IV-2-1-3	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	52
IV-2-2	Interaction des films minces MnO ₂ /Ti avec le colorant BM.....	53
IV-2-2-1	Influence du pH.....	54
IV-2-2-2	Influence de la concentration initiale de BM.....	55
IV-2-3	Interaction des poudres MnO ₂ /Ti et MnO ₂ commerciale avec le colorant BM.....	56
IV-3	Elimination des colorants méthyle orange et jaune brillant par MnO ₂ /Ti.....	57
IV-3-1	Chronoampérométrie.....	57
IV-3-2	Interaction des films minces MnO ₂ /Ti avec les colorants.....	58
Conclusion	60

Références bibliographiques

Annexe

Introduction

Introduction

L'eau est une ressource vitale pour l'homme et pour tous les organismes vivants. La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité est un problème qui se pose avec acuité de nos jours à cause de la pollution qui ne cesse de croître. Cette pollution est essentiellement liée aux activités humaines par l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle.

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. Les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison leur origine synthétique, de leur structure moléculaire complexe, de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [1,2]. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans la nature.

Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60 % des eaux polluées sont acheminées vers des stations d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu nature. Plusieurs procédés physique, chimique, biologique sont appliqués pour traiter ces effluents organiques tel que, la coagulation et la floculation, l'adsorption, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, échange d'ions, électrochimique, etc. [1,2]. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques ; leur rôle étant souvent de désinfecter les eaux, celles principalement destinées à la consommation. En outre, les oxydants classiques pour la plupart sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes et peuvent générer des sous-produits d'oxydation à caractère souvent toxique.

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux dont l'efficacité résulte généralement de la génération "in situ" de radicaux hydroxyles qui sont extrêmement réactifs vis-à-vis de la plupart des composés organiques.

Les procédés électrochimiques d'oxydation sont des procédés modernes de dépollution faisant partie des « technologies propres » car l'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue

environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. Ces procédés sont prometteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tous types d'effluents grâce à la génération des radicaux hydroxyles, ils sont compatibles avec des applications environnementales, car l'électrode est le seul réactif utilisé.

L'objectif de ce travail est destiné à élaborer une électrode à base de films minces de MnO_2 électrodéposé sur une électrode de titane en vue de son application pour la dépollution d'effluents organiques dont les colorants : bleu de méthylène, méthyle orange et le jaune brillant.

Cette étude s'articule autour de quatre chapitres

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse, ses propriétés, ses procédés de synthèse ainsi que ses domaines d'applications.

Dans le deuxième chapitre, sont rassemblées des données essentielles sur les effluents organiques chargés en colorants, et l'intérêt du développement des procédés de dépollution adaptés à ces effluents.

Le troisième chapitre, présente les techniques et conditions expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Le dernier chapitre expose les résultats obtenus sur la synthèse électrochimique des films MnO_2/Ti et sa caractérisation suivie, de son application pour la dégradation du bleu de méthylène par oxydation électrochimique et par interaction de l'électrode modifiée envers ce colorant en variant les paramètres opératoires (pH, potentiel appliqué et la concentration initiale du colorant). La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la décoloration du méthyle orange et du jaune brillant en milieu acide par les procédés proposés.

Et enfin une conclusion, résumera les principaux résultats obtenus lors de cette étude suivie de quelques perspectives.

Chapitre I

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse

I-1 Généralités sur le manganèse et les oxydes de manganèse

Le manganèse, élément chimique métallique cassant, blanc argenté, de symbole Mn et de numéro atomique 25 est le 10^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. De structure électronique externe $3d^5 5s^2$, le manganèse possède différents états de valence variant de 0 à +7. Il se corrode à l'air humide et se dissout dans les acides. Il fond vers 1245 °C, bout vers 1960 °C, sa densité est de 7,2 et sa masse atomique de 54,938 g/mol [3].

Le manganèse se trouve dans la nature principalement sous forme de minerais. Il existe plus de 250 minerais contenant du manganèse [4]. Ce dernier est un réactif chimique, présent majoritairement sous forme ionique Mn^{2+} très mobile, ou sous forme oxydée, dont les plus répandus sont : +II, +III et +IV. Mn(II) est en général le degré d'oxydation favorisé thermodynamiquement en absence d'oxygène et à pH faible alors que les degrés d'oxydation Mn(III) et Mn(IV) prédominent en présence d'oxygène et à pH élevé. Mn(II) provient de l'altération de roches ignées et métamorphiques; il est ensuite oxydé, partiellement ou totalement, avec formation d'une trentaine d'oxyhydroxydes pouvant contenir plusieurs degrés d'oxydation [4].

L'oxydation de Mn(II) se fait majoritairement par voie biologique et elle est souvent catalysée par des microorganismes tels que les bactéries et les champignons. Cette oxydation aboutit à la formation de minerais ayant une grande stabilité thermique : oxydes ou oxyhydroxydes (pyrolusite β - MnO_2 , hausmannite Mn_3O_4 , manganite γ - $MnOOH$), carbonates (rhodocrosite $MnCO_3$), ou encore silicates (rhodonite $MnSiO_3$, braunite Mn_7SiO_{12}), tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [4]. Ce 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. Les oxydes de manganèse possèdent en outre de fortes capacités de sorption notamment vis-à-vis d'une large gamme d'éléments ioniques et ils participent ainsi à la biodisponibilité de ces éléments dans les sols [4].

Le manganèse est très stable aux pH des eaux naturelles, il est peu probable sans ajout d'oxydant fort que Mn^{2+} se transforme en MnO_2 à ces pH sauf si celui-ci est très basique. En effet, à pH basique, Mn^{2+} se transforme en MnCO_3 insoluble qui ne peut s'oxyder ou que très difficilement en MnO_2 . Cela est notamment visible sur digramme d'équilibre potentiel – pH du système manganèse – eau à 25 °C, illustré sur la Figure I-1 correspondant au diagramme de Pourbaix de ce système [5,6].

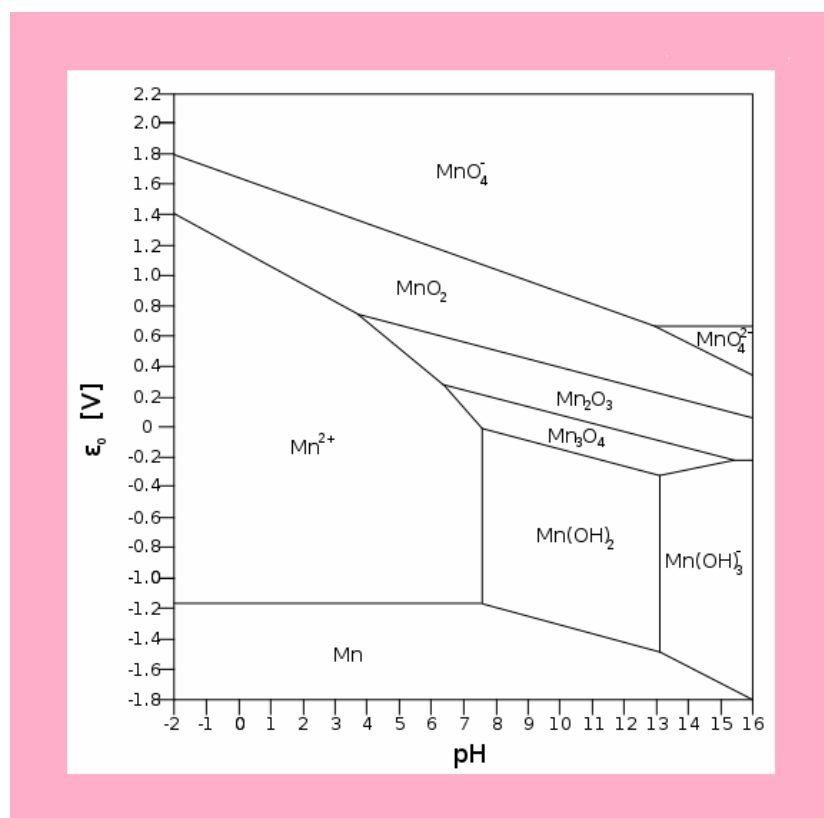


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du manganèse – eau à 25 °C [5].

I-2 La structure des oxydes de manganèse

Il existe de nombreuses variétés minéralogiques d'oxydes et d'hydroxydes de manganèse, une trentaine environ a été identifiée par les minéralogistes et les chimistes. Ces divers minéraux se différencient d'une part par leur composition chimique et d'autre part par leur structure cristalline. La couleur n'est pas un critère de choix pour les distinguer les uns des autres, car ils possèdent tous une couleur sombre : gris, noir ou brun. Seules la manganosite MnO (verte), la pyrochroïte Mn(OH)_2 (couleur variable, vert, bleu, brun) et, entre autres, la rhodocrosite, la rhodonite et la sérandite (roses) (en général des composés du Mn(II)) ne sont pas des minéraux noirs et opaques. Le Mn(V) colore fortement certains

minéraux en bleu comme l'apatite [6]. Nombre de ces oxydes sont communs dans le milieu naturel. La famille des oxydes de manganèse se divise en trois groupes : les structures compactes, les structures tunnel (tectomanganates) et les structures lamellaires (phylломanganates). La plupart d'entre eux apparaissent à l'état finement divisé, ce qui rend difficile leur étude cristallographique.

I-2-1 Les structures compactes

On dénombre cinq oxydes de manganèse à structure compacte (Tableau 1-1). Parmi eux, la hausmannite Mn_3O_4 (spinnelle compacte) et la bixbyite Mn_2O_3 sont généralement observées comme étant les produits de décomposition des oxydes de manganèses lamellaires à haute température [7].

Tableau I-1 : Les oxydes de manganèse compacts [7].

Nom	Formule chimique	Structure
Manganite	$MnO(OH)$	P21/c (Monoclinique)
Groutite	$MnO(OH)$, (Mn, Sb)	Pbnm (Orthorhombique)
Hausmannite	$Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ (Mn_3O_4)	I41/amd (Tréragonale)
Bixbyite	Mn_2O_3	Ia3 et Pcab (Cubique, Orthorhombique)
Manganosite	MnO	Fm3m (Cubique)
Akhtenskite	$\sim MnO_2$	P63/mmc (Hexagonale)

I-2-2 Les tectomanganates

Les oxydes de manganèse OMS « Octahedral Molecular Sieve » à structure tunnel sont appelés tectomanganates. Ces oxydes se différencient par les dimensions $[n,m]$ de leurs cavités tunnel, où n et m représentent le nombre d'octaèdres formant la cavité, et par la nature chimique des cations qui occupent ces cavités comme représenté sur la Figure I-2 suivante :

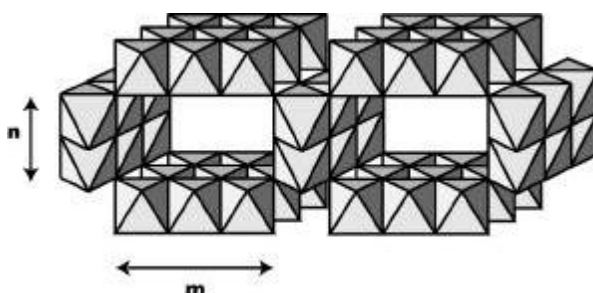


Figure I-2 : Représentations idéalisées des structures tunnel : les tectomanganates $[n,m]$ [7].

Parmi les tectomanganates regroupés dans le Tableau I-2, seules la pyrolusite (1×1) et la ramsdellite (1×2) sont stœchiométriques (formule structurale : MnO₂). Ces dernières font partie des oxydes binaires dont les tunnels, de petites dimensions, ne sont occupés que par des groupements hydroxyles OH⁻. Les oxydes, dits ternaires présentent des cavités « tunnel » de plus grandes dimensions, occupées par des cations compensateurs hydratés, alcalins ou alcalino-terreux. Parmi eux, la hollandite (2×2) (Ba²⁺), le cryptomélane (2×2) (K⁺), le psilomélane appelé aussi romanéchite (2×2) (Ba²⁺), la todorokite (3×3) (K⁺, Mg²⁺) sont les plus fréquents. Les structures spinelles, communément rencontrées pour les oxydes de manganèses lithiques, sont formées sur la base d'une intercroissance de tunnels [6]. Les oxydes « tunnel » synthétiques, fréquemment dénommés « microporous manganese oxides », peuvent être obtenus à partir de structures lamellaires ou par synthèse directe en conditions hydrothermales, et peuvent servir pour la séparation cationique et pour la catalyse [7].

Tableau I-2 : Nom, formule chimique, structure et taille des cavités des principaux minéraux naturels et minéraux à structure « tunnel » [6].

Nom	Formule chimique	Structure	Taille des cavités (n×m)
Pyrolusite	MnO ₂	P4 ₂ /mmn (Tétraгонаle)	1×1
Ramsdellite	MnO ₂	Pbnm (Orthorhobique)	1×2
Nsutite	[Mn ^{II} , Mn ^{III} , Mn ^{IV}](O,OH) ₂	P (Hexagonale)	(1×1)(1×2)
Spinnelle	LiMn ₂ O ₄	Fd3m	1×3
Hollandite	(Ba)[Mn ^{III} , Mn] ₈ O ₁₆ . xH ₂ O	I2/m (Monoclinique)	2×2
Romanéchite (Psilomélane)	(Ba)[Mn ^{III} , Mn] ₅ O ₁₀ . xH ₂ O	A2/m (Monoclinique)	2×3
Todorokite	(R)[Mn ^{III} , Mn] ₆ O ₁₂ . xH ₂ O avec R=Na, K, métaux divalents	P2/m (Monoclinique)	3×3
Woodruffite	Zn _{0,5} ²⁺ (Mn _{1-x} ⁴⁺ Mn ³⁺) O ₂ .yH ₂ O avec x~ 0,4 et y~ 0,7	C2/m	3×4

I-2-3 Les phyllomanganates

Les phyllomanganates initialement nommés « manganates » ou oxydes lamellaires OL « octahedral lamellar manganese oxide », sont des structures lamellaires, formées de feuillets d'octaèdres de manganèses et séparés les uns des autres par un espace interfoliaire (entre 7 Å° et 10 Å°) dans lequel s'insèrent des éléments tels que des molécules d'eau ou des cations de degré d'oxydation variable. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très

variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (I,II,III) et souvent en mélange. Dans ce groupe, on distingue deux familles de minéraux [6,8].

- La première est composée de feuillets MnO_{2-x} non stœchiométriques dont le déficit de charge est compensé par des cations interfoliaires hydratés (Figure 1-3 (a)). C'est le cas de la busérite, la birnessite et la chalcophanite (contenant du Zn localisé au dessus ou en dessous des lacunes dans le feuillet de MnO_2). La feitknechtite est un composé lamellaire instable qui en conditions oxydantes se transforme en busérite [7].
- La seconde, que l'on appellera structure sandwich, est formée par l'empilement régulier de feuillets MnO_{2-x} et $M(O,OH)_2$, où M représente Al et Li pour la lithiophorite (avec des substitutions Ni), ou Ni, Mg, Co, Zn, etc. pour les asbolanes. A la différence de la lithiophorite, les feuillets $M(O,OH)_2$ des asbolanes sont formés d'îlots comme illustré sur la (Figure I-3 (b)). Le Tableau I-3 regroupe les principaux minéraux de ces deux familles de phylломanganates [7].

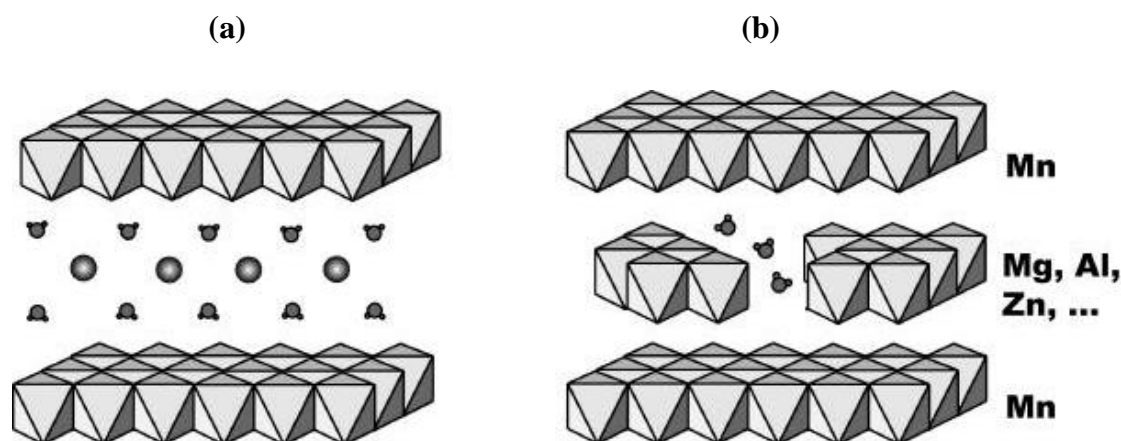


Figure I-3 : Les phylломanganates : schémas idéalisés de (a) feuillets simples, (b) structures lamellaires « sandwich » [7].

Tableau I-3 : Nom, formule chimique, type de structure des principaux phylломanganates [6].

Nom	Formule chimique	Structure
Feitknechtite	β -MnO(OH)	Lamellaire
Pyrochroite	$Mn(OH)_2$	Lamellaire
Birnessite	$(Na_{0,7}, Ca_{0,3})Mn_7O_{14} \cdot 2,8H_2O$	Lamellaire
Busérite	$(Na, Mn)Mn_3O_{7,x}H_2O$	Lamellaire
Chalcophanite	$ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$	Lamellaire
Asbolane	$(Ni_{0,28} Co_{0,17} Ca_{0,05})Mn(OH)_2O_{1,5-0,65}H_2O$	Sandwich
Lithiophorite	$(AlLi)(Mn^{4+} 2Mn^{3+})O(OH)_6$	Sandwich

I-3 Nomenclatures des oxydes de manganèse

La minéralogie est rendue complexe par le grand nombre d'oxydes et d'hydroxydes que forment les ions Mn(II), Mn(III) et Mn(IV), et le peu de caractérisations chimiques et structurales permettant de les classer de façon univoque. Les systèmes les plus courants sont représentés dans le Tableau I-4. Les oxydes de Mn (IV) existent donc sous quatre formes principales, que sont les structures compactes (ϵ -MnO₂), spinelles (λ -MnO₂), les structures tunnel (α -, β - et γ -MnO₂) et structures lamellaires (δ -MnO₂) seules les structures tunnel et lamellaire sont abondantes dans l'environnement. La nomenclature des phyllomanganates est encore plus confuse car il y a peu de données structurales disponibles [6,7,9].

Tableau I-4 : Les oxydes de manganèses (MnO₂ et autres oxydes) différenciés par l'ajout d'une lettre grecque [7].

Nomenclature	Nom usuel	Nomenclature	Nom usuel
α -MnO ₂	Hollandite [2,2]	α -Mn ₂ O ₃	Bixbyite (100% Mn ³⁺)
β -MnO ₂	Pyrolusite [1,1] = polianite	γ -Mn ₂ O ₃	Hausmannite
γ -MnO ₂ (stoechiométrique)	Ramsdellite [1,2]	β -MnO(OH)	Feitknechtite
δ -MnO ₂	Phyllomanganates	γ -MnO(OH)	Manganite
ϵ -MnO ₂	Forme hexagonale compacte : akhtenskite	λ -MnO ₂	Forme cubique (spinelle lacunaire)

I-4 Propriétés du dioxyde de manganèse

Le dioxyde de manganèse est utilisé à l'heure actuelle pour ses propriétés spécifiques conduisant à de nombreuses applications. Ces propriétés dépendent du mode de préparation et par conséquent de la structure du dioxyde de manganèse [10,11].

I-4-1 Propriétés physiques

➤ conductivité électrique

Les dioxydes de manganèse sont des semi-conducteurs électronique et ionique [6]. Les conductivités électroniques et ioniques jouent un rôle prépondérant dans les performances électrochimiques des électrodes dans le système de stockage d'énergie. Ce matériau seul est limité d'une part, par sa faible conductivité électronique qui le rend très résistif et par sa forte

densité qui limite généralement la conductivité ionique au sein du matériau. Les valeurs de conductivité spécifique sont comprises entre 10^{-6} et $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [6].

L'augmentation de la température fait croître la conductivité électrique selon la relation suivante :

$$\delta = A \cdot \exp[-B/T] \quad (\text{I.1})$$

où : A : constante,

B : Induction magnétique (Tesla),

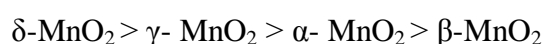
δ : Conductivité ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$),

T : Température ($^{\circ}\text{C}$)

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de MnO_2 diminue [10].

➤ propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétique à cause de l'existence de trois électrons célibataire sur la sous couche 3d de l'ion Mn^{4+} . L'étude des propriétés magnétique des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de MnO_2 [10]. Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné dans l'ordre suivant :



I-4-2 Propriétés chimiques

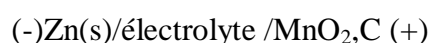
Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitriques et sulfuriques. Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore. Ce composé est très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant et il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuse substance réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures,...etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-à-vis de certains acides, les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide permonosulfurique peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse [10].

I-4-3 Propriétés électrochimiques des dioxydes de manganèse

MnO_2 est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence du carbone qui augmente la conductivité électrique. Le dioxyde de manganèse doit être actif

électrochimiquement, c'est-à-dire constitué d'une structure α , ϵ ou γ [5]. MnO_2 actif peut être naturel (dioxyde NMD) ou artificiel (obtenu par synthèse chimique (dioxyde CMD) ou électrolytique (dioxyde EMD destiné aux piles alcalines)). Le dioxyde naturel le plus courant est la pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) qui n'est pas active mais peut être rendue active (dioxyde AMD). La pile est constituée de deux couples redox dont l'association donne naissance à une force électromotrice.

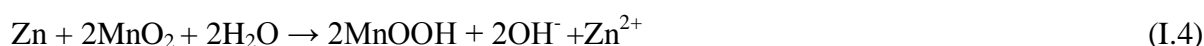
La présentation électrochimique de la pile est la suivante [12] :



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



La réaction globale est donc :



I -4-4 Les propriétés d'adsorption

Le dioxyde de manganèse possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques et attire ainsi l'intérêt scientifique. Cette propriété est un phénomène important car très présent dans l'environnement. Il se traduit par l'enrichissement en métaux lourds des sédiments riches en manganèse. la birnessite présente une plus grande capacité d'adsorption des métaux lourds (pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+}) que d'autres composés du manganèse en raison de leur structure en feuillets (présence de lacunes et de cations hétérovalents de Mn^{IV} , Mn^{III} , Mn^{II}), de leur nature microporeuse et/ou d'une irrégularité de l'empilement de ces feuillets. La présence de sites vacants, ou la substitution d'un Mn^{4+} du feuillet par du Mn^{4+} induit le plus souvent un déficit de charge du feuillet du dioxyde de manganèse type birnessite. Selon l'origine du déficit de charge, la réactivité sera donc fortement différente. En effet, un site vacant créera un déficit de charge localement fort (4 charges), alors que la substitution d'un Mn^{4+} par un Mn^{3+} créera un déficit d'une seule charge. Selon les différentes études conduites sur les birnessites, un déficit de charge créé par la substitution de Mn^{4+} par Mn^{3+} sera compensé par des cations situés relativement loin du feuillet, le plus couramment au milieu de l'espace interfoliaire, alors qu'un site vacant entrainera le plus souvent l'adsorption de cations juste au dessus ou en dessous de ces lacunes [6,9]. Le dioxyde de

manganèse peut également agir comme adsorbant et oxydant pour de nombreuses espèces organiques naturelles ou synthétiques. L'adsorption des espèces organiques est l'étape initiale conduisant à la réduction des oxydes de manganèse en ions manganeux. Ces transferts d'électrons s'accompagnent de la formation de composés organiques carbonylés de faible poids moléculaire tels que l'acide pyruvique ($\text{CH}_3\text{-COCOOH}$), l'acide formique (HCOOH), ... etc. L'oxydation des matières organiques par MnO_2 jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [6,9].

I-4-5 Les propriétés d'échange d'ion

Les propriétés d'échange d'ion du dioxyde de manganèse ont été mises en évidence par Kozawa [6]. De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de MnO_2 sont reliés à leurs propriétés d'échange d'ion. D'après 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 sur la surface des particules de MnO_2 favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogène est libéré. Un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre les groupements -OH et les ions en solution. Ce mécanisme d'échange proposé ne considère que l'échange superficiel. La quantité des groupements -OH de surface pourrait influencer les propriétés semi conductrices des électrodes de MnO_2 et donc leurs performances électrochimiques. Plus la surface spécifique des particules MnO_2 est élevée, plus des groupements -OH peuvent être introduits. C'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de MnO_2 de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de MnO_2 de taille normale avec les mêmes formes cristallines [6].

I-4-6 Les propriétés catalytiques

Le dioxyde de manganèse est souvent utilisé comme catalyseur d'oxydation. De nombreuses études ont montré une bonne activité catalytique pour l'oxydation des polluants organiques contenus dans les sols et dans l'environnement aquatique. MnO_2 est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination du fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Le procédé d'élimination catalytique du fer repose sur un phénomène d'adsorption et d'oxydation des formes dissoutes du Fe^{2+} à la surface du matériau spécifique de filtration. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions

manganeux, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxydes de manganèse retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxydés en iode actif.

Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité de la molécule vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [6].

I-5 Domaine d'application du dioxyde de Manganèse

Comme mentionné dans le paragraphe ci-dessus (§ I-1), le manganèse est un élément qui a la particularité de se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation, ce qui permet l'existence de nombreux composés inorganiques et organométalliques qui sont produits soit à partir des minerais, soit à partir du manganèse métallique [5].

Des oxydes naturels, est tiré le métal très employé de nos jours, il est le 4^{ème} métal le plus utilisé dans le monde. Le principal secteur d'activité dans le monde est la sidérurgie (90%), puis vient la chimie (10%). Les minerais de manganèse dits métallurgiques, de teneurs dépassant les 35% de Mn, sont destinés à la fabrication d'alliages de ferromanganèse et pour l'élaboration de produits réfractaires [5].

I-5-1 Stockage d'énergie

Autre utilisation importante et principale du manganèse sous forme de dioxydes de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines à 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 sèches. Le dioxyde de manganèse (Li-MnO₂) est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, ... etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur, ...etc. [6,9].

I-5-2 Capteurs pH

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration de capteur pH sont principalement

destinés à 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 domaines de stabilité en fonction du pH et de la température [6,13]. Le dioxyde de manganèse peut être utilisé dans le domaine des capteurs pH potentiométriques en raison de ses propriétés électrochimiques et sa sensibilité au pH. Les études menées dans ce domaine notamment au laboratoire LECVE ont montré que le capteur sensible au pH à base de MnO_2 synthétisé par voie électrochimique peut être une bonne alternative par rapport aux électrodes de verre [6,9,11,13].

I-5-3 Dépollution

En raison de ses propriétés remarquables, de sa grande disponibilité à bon prix et de sa relative innocuité vis-à-vis de l'environnement, le dioxyde manganèse attire de plus en plus l'intérêt scientifique pour des applications potentielles pour la dépollution des :

❖ Métaux lourds et déchets radioactifs

Les eaux chargées en métaux lourds tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} et déchets radioactifs peuvent être traités par le dioxyde de manganèse de type birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) naturelle (minerais) ou synthétique (obtenue par voie hydrothermale), en raison de son abondance dans l'environnement, de sa grande surface spécifique et de sa structure très ouverte permettant d'importantes réactions d'échange de cations et une plus grande capacité d'adsorption sur les métaux lourds [14-16].

❖ Effluents organiques

Plusieurs effluents organiques ont été traités par le dioxyde de manganèse de différentes variétés cristallographiques, on distingue : l'oxydation des glucides (MnO_2 électrolytique) [6], l'oxydation du phénol (nano fils de $\beta\text{-MnO}_2$ hydrothermale), la dégradation des colorants phénoliques contenus dans les eaux résiduaires ($\delta\text{-MnO}_2$ électrochimique et hydrothermale) [6,17-19].

Le dioxyde de manganèse est également utilisé comme catalyseur pour la décomposition de H_2O_2 (nanotiges de $\beta\text{-MnO}_2$ produites par décomposition thermique), ou encore la réduction de l'oxygène (MnO_2 chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques (CO , NO_2 , ozone) (poudre MnO_2 chimique et film MnO_2 électrochimique) [6].

I-6 Procédés de synthèse du dioxyde de Manganèse

La synthèse du dioxyde de manganèse met en œuvre des réactions redox en solution aqueuse. Comme la montre le diagramme potentiel-pH du manganèse (voir Figure I-1), il est possible d'obtenir le dioxyde de manganèse (de valence +IV) soit par oxydation de Mn^{2+} ou réduction de l'ion permanganate MnO_4^- . Le MnO_2 a été ainsi obtenu par plusieurs voies et conditions de synthèse. Les propriétés de ce matériau comme la cristallinité, la surface spécifique et les performances électrochimiques, peuvent en être affectées. Jusqu'à présent, plusieurs procédés de synthèse du dioxyde de manganèse ont été développés [6].

I-6-1 Synthèse hydrothermale

Le dioxyde de manganèse (γ - MnO_2) peut être synthétisé par voie hydrothermale dans une solution d'hydroxyde $MnCl_2$ et $NaOH$ 1M à 4M, à 140-170°C, pendant 1 à 4 jours. par un mélange de solution de $MnSO_4 \cdot H_2O$ et $(NH_4)_2S_2O_8$ ou $Na_2S_2O_8$ à 120 °C pendant 24 à 46h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ ou de sodium (Na_2SO_4), produits par la réaction puis séchés à 60 °C pendant 24 h [6].

I-6-2 Synthèse chimique

En oxydant des sulfates de manganèse en présence de thiosulfates de sodium et du carbone graphite dispersé dans une solution acide sulfurique et nitrique, ont synthétisé un mélange de γ - MnO_2 /carbone [20]. On peut aussi synthétiser des oxydes de manganèse actifs en oxydant les sels de manganèse en présence d'agents tels que les chlorates de sodium. γ - MnO_2 peut être synthétisé en ajoutant des petites quantités du persulfate d'ammonium à un mélange de 100 g de $MnSO_4$, 4 litres d'eau et 2 litres de HNO_3 2N [20].

I-6-3 Synthèse thermique

La variété β - MnO_2 ou pyrolusite est obtenue en chauffant du $Mn(NO_3)_2$ dans un four à 180 °C pendant 48 heures [10]. γ - MnO_2 a été synthétisé par décomposition du $Mn(NO_3)_2$ dans un courant d'air chauffé à une température située entre 150 et 200 °C [10]. En présence de petite quantité de nitrate de Li, Cr, V, Mo, ..., etc. on peut obtenir du MnO_2 dopé par des cations tels que Li^+ , Cr^{3+} , V^{5+} par décomposition thermique des nitrates de manganèse. MnO obtenu par décomposition thermique du $MnCO_3$ est oxydé en MnO_2 en utilisant une solution

d'hypochlorite de sodium (NaOCl) [6]. Ce procédé de synthèse permet d'obtenir un produit de pureté élevée [21].

I-6-4 Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse qui est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, un gel marron est obtenu en quelques minutes en mélangeant, sous forte agitation, une solution de permanganate de potassium ou de sodium avec du glucose. Puis une synérèse se met en place, avec expulsion de l'eau des pores du gel. Celui-ci est alors déshydraté à l'étuve à 110°C pendant une nuit. Le produit sec obtenu appelé «érogel» est calciné à 400 °C pendant 2 h pour obtenir des cendres grises de δ -MnO₂ [6].

I-6-5 Synthèse électrochimique

Le dioxyde de manganèse électrolytique appelé EMD (Electrolytic Manganese Dioxide), utilisé comme cathode dans les piles ou comme catalyseur d'oxydation et possède une grande capacité d'adsorption des ions métalliques, ...etc. peut être obtenu en réduisant le minerai de dioxyde de manganèse en monoxyde. Celui-ci réagit avec l'acide sulfurique en formant une solution de sulfate de manganèse dont l'électrolyse permet d'obtenir du dioxyde de manganèse [21]. Il peut aussi être obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu H₂SO₄. Le produit obtenu est principalement de la forme γ -MnO₂ qui reste le plus important et le plus utilisé dans l'industrie des piles [6,11].

La réaction globale de dépôt du MnO₂, par voie électrochimique, est donnée par la réaction suivante [6,22,23]:



D'après la littérature [9,15], cette réaction est obtenue par un système de réactions de type électrochimique, chimique et électrochimique (ECE) :



La réaction de formation de MnO_2 est contrôlée par diffusion des ions Mn^{2+} à travers la couche de MnOOH . Une faible couche conductrice est formée sur la partie active de l'électrode de travail.

La réduction du dépôt de MnO_2 est donnée par les réactions (I.9) et (I.10) suivantes [11] :



Le MnOOH formé suivant la réaction (I.9) est instable en milieu acide et peut se dismuter suivant la réaction (I.11) suivante [6,11] :



Donc, la réaction globale de réduction est donnée par :



Ce procédé de synthèse a fait l'objet de plusieurs travaux [6,9,11] le dioxyde de manganèse est obtenu par une oxydation anodique des sels de manganèse en utilisant différents substrats tels que : le carbone vitreux, le platine, l'or et le titane [6,9,11]. Ce dernier a été choisi comme substrat de dépôt dans ce présent travail en raison de ses propriétés remarquables et ses nombreuses applications. Bien que sa métallurgie extractive soit particulièrement complexe et couteuse, le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes rendant son utilisation de plus en plus conséquente durant ces dernières décennies. En effet, leur grande résistance associée à une faible densité et leur excellente résistance à la corrosion en font une famille de matériaux de choix dans des domaines comme le biomédical, l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine de l'aéronautique. Le titane est également utilisé dans les échangeurs de chaleur des usines de dessalement, en raison de sa résistance à la corrosion de l'eau salée [24].

Notre contribution consiste en l'élaboration d'une électrode à base de couches minces de dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique sur une électrode de titane en vue de son application potentielle dans le domaine de la dépollution des effluents organiques. Les résultats de cette étude est développée dans le chapitre IV.

Chapitre II

Chapitre II

Procédés de traitements des effluents organiques

II-1 Généralités sur la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît comme le sous-produit d'une action humaine, au travers les effets directs et indirects de ses activités, qui est l'introduction de substances (substances chimique, biologiques et microbiologiques) dans l'environnement qui deviennent nuisibles à la santé humaine [25]. On distingue trois types de pollution :

➤ **Pollution atmosphérique**

La pollution atmosphérique consiste en le rejet de substances gazeuses, liquides ou solides dans l'atmosphère, directement ou indirectement, ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels et à provoquer des nuisances olfactives excessives. Elle peut résulter soit d'une modification quantitative par la hausse de la concentration dans l'air de certains de ses constituants normaux (CO₂, NO₂, ozone, ...etc.), soit d'une modification qualitative due à l'introduction de substances étrangères à ce milieu (radioéléments, substances organiques de synthèse, ...etc.). La pollution atmosphérique constitue sans aucun doute la plus évidente des dégradations de l'environnement par l'homme [25].

➤ **Pollution du sol**

La pollution du sol est due à l'accumulation des substances non biodégradables, ou biodégradables dont la vitesse de biodégradabilité excède le taux d'accumulation. Ces substances peuvent être stockées sur le sol ou être lessivées par les eaux de ruissellement vers les cours d'eau voisins ou vers la nappe phréatique ; ou encore s'évaporer vers l'atmosphère [26]. La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain, etc.). Le sol est une ressource très faiblement renouvelable au sens où sa dégradation peut être rapide (quelques années ou décennies) alors

qu'il lui faut plusieurs milliers d'années pour se former et se régénérer. Or, ce dernier siècle a été particulièrement destructeur pour les sols. Les diverses activités humaines (de l'agriculture aux industries) ont appauvri les sols en matières organiques, en éléments minéraux, les ont transformés, pollués, ...etc. [27].

➤ **Pollution de l'eau**

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant au polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui sont ajoutés à l'eau. La pollution de l'eau est donc définie comme étant une dégradation de sa qualité naturelle due aux rejets continus de produit nuisibles en concentration excessives, c'est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique [26].

II-1-1 Sources de la pollution des eaux

Les sources de la pollution des eaux sont variées et sont essentiellement liées aux activités humaines (décharges de déchets domestiques et industriels, l'agriculture, ...etc.) ainsi qu'aux phénomènes naturels (les volcans, les orages, les tremblements de terre, ...etc.). Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre humaine [28].

➤ **Source urbaine**

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) regroupent les eaux ménagères, les eaux des vannes et les eaux de ruissellement. La composition et les caractéristiques d'une eau résiduaire urbaine sont peu variables par rapport à l'eau usée [29].

➤ **Source agricole**

La pollution d'origine agricole s'est intensifiée depuis quelques années. Elle concerne surtout l'épandage d'engrais chimiques (nitrates, phosphates), les herbicides, insecticides et d'autres produits phytosanitaires et les excédants de déjection animale provenant d'effluents d'élevage qui enrichissent les cours d'eau en divers produits azotés. Ces produits peuvent agir sur le milieu récepteur soit par une pollution directe par la nocivité des produits (herbicides, insecticides), soit indirectement par l'apport des sels nutritifs qui favorisent la

prolifération des algues et qui abaissent le taux d'oxygène gêne la vie aquatique lors de l'eutrophisation [29].

➤ **Source industrielle**

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels [30]. Cette eau résiduaire contient des substances polluantes qui diffèrent selon sa provenance. Parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte en raison des grands volumes d'eau et de nombreux colorants rejetés dans l'environnement. La pollution des eaux par ces colorants est parmi la pollution la plus courante et qui reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable [29].

II-1-2 Types de polluants

Les effluents contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante et industriels. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces dernières, divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [31]. Par conséquent, les polluants peuvent être de type :

➤ **Inorganiques** : Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [30].

➤ **Organiques** : Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, détergents et pesticides, colorants, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques et industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques [30].

II-1-3 Caractéristiques des effluents

L'estimation de la pollution industrielle est un problème complexe et délicat qui fait appel à des dosages et des tests de différents paramètres servant à caractériser de manière globale et pertinente le niveau de la pollution présente dans les effluents [26]. Les paramètres physico-chimiques permettant de caractériser la composition des effluents peuvent être soit globaux, soit spécifiques. Parmi les paramètres globaux, la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO₅), la quantité de matière en suspension (MES) et le carbone organique total (COT) sont des outils d'analyse très répandus. Les paramètres spécifiques concernent la température ou le pH de la solution, ainsi que la quantification de familles de produits (azotés, chloré, métaux, indice phénol, ... etc.) [32].

➤ **La température** : est un facteur écologique important des milieux aqueux, son élévation peut perturber fortement la vie aquatique [26].

➤ **Potentiel d'hydrogène (pH)** : Caractère acide ou alcalin des eaux, l'influence du pH se fait également ressentir par le rôle qu'il exerce sur les autres éléments comme les ions des métaux dont il peut diminuer ou augmenter leur mobilité en solution bio disponible et donc leur toxicité, le pH joue un rôle important dans l'épuration d'un effluent et le développement bactérien [26].

➤ **Demande chimique en oxygène (DCO)** : C'est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques y compris les matières biodégradables et non biodégradables par voie chimique. Vu la simplicité de mesure de DCO et sa précision, il s'est avéré nécessaire des corrélations entre la DBO₅ et la DCO ainsi le rapport DCO/DBO₅ des eaux usées urbaines est proche de 2 le rapport DCO/DBO₅ des effluents domestiques est de 1,9 à 2,5 [26].

➤ **Demande biochimique en oxygène (DBO₅)** : permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 jours (à 20°C et dans l'obscurité) [33].

➤ **Carbone organique total (COT)** : est l'un des paramètres le plus important dans l'évaluation de la pollution organique de l'eau. Il est défini comme étant la somme du carbone de nature organique dans les matières dissoutes et en suspension dans l'eau [33].

➤ **Matières En Suspension (MES)** : représentent l'ensemble des matières solides et colloïdales floculées, organiques ou minérales, contenues dans une eau usée et pouvant être retenues par filtration ou centrifugation [33].

II-1-4 Colorants synthétiques

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense exemple : bleu patenté, jaune. Le Tableau II-1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes exemple : Jaune pâle. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [34].

Tableau II-1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [34].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II-1-5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité ; dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles et sur la faune et la flore [35]. La pollution des eaux par les

composés organiques est un problème qui se pose fréquemment à nos jours, les colorants sont relativement persistants et récalcitrants à la biodégradation et beaucoup plus difficiles à dégrader que des nombreux autres contaminants organiques [36]. L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers sur l'environnement et sur l'être humain [35].

➤ **Sur l'environnement**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques exemple : Tartrazine (E102, couleur jaune), Azobenzène ; cancérigènes et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [37].

➤ **Les impacts dangereux sur la santé**

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [37] :

- Etre mutagènes.
- Etre génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

II-1-6 Législation sur l'environnement

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européens a mis une réglementation stricte N°06-141 [38]. Sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique. Les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides relatifs à l'industrie textile sont représentées dans le Tableau II-2 suivant :

Tableau II-2 : Valeurs limites de quelques paramètres de rejets d'effluents liquides de l'industrie textile [35,38].

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 -8,5
DBO ₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

II-1-7 Colorants étudiés

Beaucoup d'études ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation du bleu de méthylène (BM). D'autres colorants sont également testés à savoir, le méthyle orange (MO) et le jaune brillant (JB).

II-1-7-1 Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène (Figure II-1) est un colorant azinique (ou thiazine), dérivé de phénothiazine de la famille basique ou cationique [39,40]. Cristaux ou poudre cristalline de couleur vert foncé. Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleu profonde. Ce composé faiblement biodégradable existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [41,42]. Le Tableau II-3 représente les principales propriétés physico-chimiques du colorant [43]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [44].

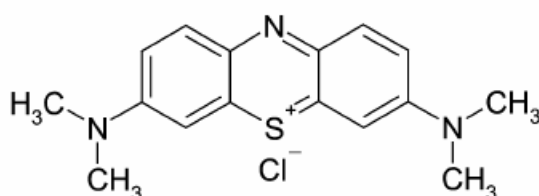
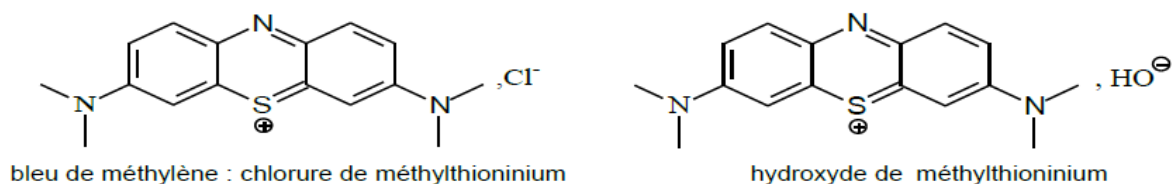


Figure II-1 : Structure chimique du bleu de méthylène

Tableau II-3 : Principales caractéristique physico-chimique du BM [43].

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (A°)	15 (diamètre)
λ _{max}	664 nm

Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [45]. Le BM sous sa forme incolore est (équation (II.1) et Figure II-2) [46]:

**Figure II-2** : Forme incolore du bleu de méthylène

Les dérivés du bleu de méthylène sont: azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH [45].

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire, l'alimentation ou encore dans l'industrie des colorants, la teinture du coton, du bois et de la soie. Le choix du colorant étudié BM répond aux critères suivants : sa solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible.

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux (comme les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement). L'exposition aiguë à ce produit causera:

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux;
- ✓ Par l'inhalation : difficultés respiratoire et augmentation de la fréquence cardiaque;
- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, vomissement, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [35,43].

II-1-7-2 Méthyle orange (MO)

Le Méthyle orange (MO) est un indicateur coloré anionique, ayant une masse moléculaire de 327,33 g/mol et de densité 1,28 g/cm³, utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. Sa forme acide est p-diméthylamino-azobenzènesulfonique. Il est sous forme de cristaux orange. Sa formule chimique est C₁₄H₁₄N₃O₃SN dont la structure chimique est représentée sur la Figure II-3. Le couple acide-base correspondant est C₁₄H₁₄N₃O₂S-OH / C₁₄H₁₄N₃O₂S-O⁻ [47].

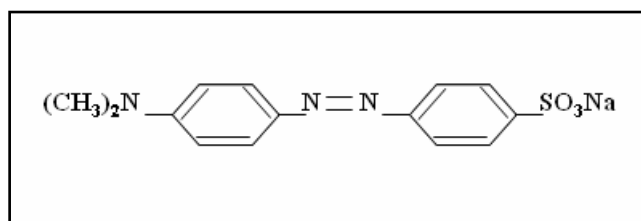


Figure II-3 : Structure Chimique de méthyle orange (MO).

II-1-7-3 Jaune Brillant (JB)

C'est un colorant synthétique utilisé par l'entreprise de fabrication de divers textiles, Spa. ALFADITEX de Remila (Bejaia). Sa formule chimique est C₂₀H₂₃N₂O et sa masse molaire est de 307,42 g/mol.

II-2 Procédés classiques de dépollution des effluents organiques

La diversité des polluants organiques présents dans les eaux et leur degré de toxicité, ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination afin de reprendre à chaque type de polluant. Ces différentes voies de traitement peuvent être classées selon plusieurs critères : le type d'effluent à traiter, le volume, le coût et l'efficacité du traitement recherché

[48]. Les méthodes utilisées sont classées selon trois catégories principales : les procédés biologiques, physiques et chimiques.

II-2-1 Procédés biologiques

Le traitement biologique est un moyen de décomposition des substances organiques dissoutes dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux catégories de traitement à savoir : Les traitements aérobiques et anaérobiques [48].

➤ Traitements aérobiques

Les traitements aérobiques constituent une méthode d'oxydation et de dégradation de la matière organique dissoute dans l'eau par des bactéries aérobiques. Les substances organiques sont oxydées et décomposées par la réaction enzymatique mise en jeu par les microorganismes, en présence d'oxygène pour produire de l'énergie. Ils utilisent une portion de cette énergie ainsi qu'une portion de la matière organique pour se multiplier [48].

➤ Traitements anaérobiques

Ce type de traitement est aussi appelé digestion anaérobiques ou fermentation méthanique. Dans ce cas on utilise des bactéries anaérobiques pour décomposer les substances organiques. La dépollution s'effectue en introduisant les effluents à traiter dans un réservoir contenant les microorganismes, qui sont sous condition anaérobiques (absence d'oxygène). Ce genre de procédés est employé pour traiter des effluents ou des eaux usées en composés organiques.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [48].

II-2-2 Procédé physiques

II-2-2-1 Adsorption sur charbon actif et autre matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux [49]. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Le charbon actif, est considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, mais sa reste un mode de traitement très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de cout du charbon actif [29].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions

spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

✓ Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

✓ Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores.

Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [34].

II-2-2-2 Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des baux de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des solides en suspension et ne montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [29].

II-2-2-3 Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement.

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de

traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [50].

II-2-3 Procédés chimiques

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 [50].

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter [50]. Les principaux agents oxydants sont:

- ❖ **Cl₂** : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone ;
- ❖ **O₂** : est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi [50].
- ❖ **H₂O₂** : est un oxydant moyennement fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour de fortes concentrations en colorants [46] ;
- ❖ **O₃** : C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de sa production sur le site [50].

Ces techniques « classique » de dépollution ont beaucoup contribué à l'amélioration de la qualité de l'environnement. Mais le développement industriel et l'évolution des normes sur l'environnement demandent encore plus d'investissements : d'où l'intervention des techniques modernes de dépollution.

II-3 Procédés modernes de dépollution

II-3-1 Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

L'exigence croissante de la protection de l'environnement (nouvelles réglementations plus strictes) et les développements récents dans le domaine du traitement des eaux ont permis

une amélioration des procédés de dégradation oxydante de composés organiques en milieu aqueux. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années appelés les procédés d'oxydation avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants et plus puissants pour la dégradation de molécules organiques et dont l'efficacité résulte généralement de la génération "in situ" de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) qui sont extrêmement réactifs vis-à-vis de la plupart des composés organiques [51]. Ces procédés ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, les POA visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés.

Ces méthodes reposent sur l'utilisation des d'agents oxydants forts ayant des potentiels oxydants très élevés (Tableau II-4) [52].

Tableau II-4 : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [52].

Oxydants	OH^\bullet	O_3	H_2O_2	HO_2^\bullet	O^\bullet	MnO_4^-	ClO_2	Cl_2	O_2
Potentiel d'oxydation (V/ENH)	2,80	2,07	1,77	1,70	2,42	1,67	1,50	1,36	1,23

Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ENH}$ à 25°C). La Figure II-4 présente les principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [52].

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories [53] :

- Procède d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$.
- La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux OH^\bullet
- La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions photo électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi- conducteur tel que TiO_2 .
- La radiolyse : des espèces OH^\bullet , H^\bullet , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon γ) des solutions à traiter.

- Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

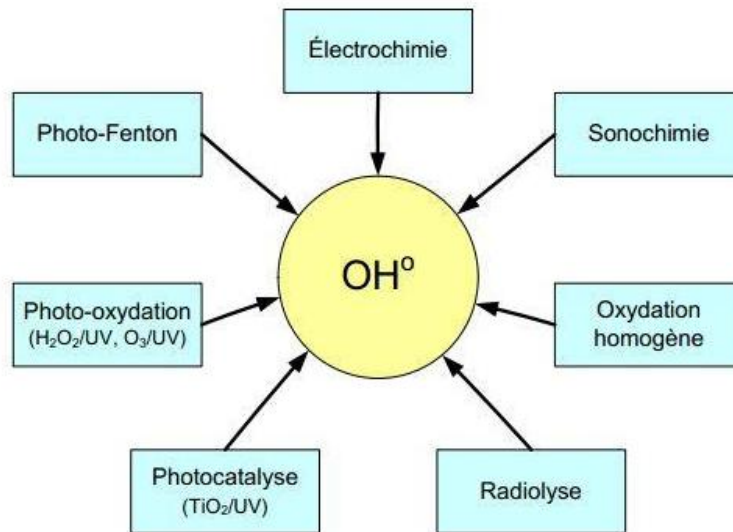


Figure II-4 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [52].

Ces procédés permettent de produire les radicaux hydroxyles, qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le traitement des eaux et des effluents industriels et présente l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, non toxique, non corrosif pour les équipements, être plus rentable possible et être relativement le plus simple à utiliser.

II-3-2 Procédés électrochimique d'oxydation

Les procédés électrochimiques d'oxydation sont des procédés modernes de dépollution faisant partie des « technologies propres » car l'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures, métaux lourds et également les effluents chargés en matières organiques [54].

La plupart des procédés d'oxydation avancée (POA) utilisés pour la destruction des polluants sont faciles à produire, non sélectifs, et très réactifs, qui permettent une oxydation des polluants en CO_2 et H_2O . La grande réactivité et l'absence de sélectivité des radicaux hydroxyles produits ainsi que le cout de ces procédés, constituent les principaux inconvénients des POA.

La génération de radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}) peut également se faire par voie électrochimique, procédé largement utilisé pour la dépollution d'effluents industriels, les procédés d'oxydation électrochimique sont cependant prometteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tout types d'effluents, ils sont compatibles avec des applications environnementales, car l'électrode est le seul réactif utilisé. Par ailleurs, une dégradation électrochimique peut également être considérée dans le cas où le composé cible est électro actif. Bien que l'électrochimie induit, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peuvent être importants, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [55] :

- L'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et solides et ce dans une large gamme de capacité de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants ;
- Les processus électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celle des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique ;
- L'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

Les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique. Dans ces procédés, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule électrochimique où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO_2 , SnO_2 ou film de diamant dopé au bore (DDB) [32,56,57] matériaux à forte surtension pour O_2 . Cette oxydation est soit directe soit indirecte (assistée par un médiateur chimique oxydant électrogénéré).

Tableau II-5 : Surtension au dégagement d'oxygène de quelques matériaux d'anode [32,56,57].

Matériau d'anode	Pt	SnO_2	$\alpha\text{-PbO}_2$	$\beta\text{-PbO}_2$	DDB
Surtension(V)	0,27	0,67	0,72	1,17	1,27

II-3-2-1 Oxydation directe

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques sur les anodes à base d'oxydes métalliques où l'oxydation de ces composés ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode mais, par un transfert d'un ou plusieurs atomes d'oxygène à la surface de l'électrode suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes [55,56,58] :

- Formation de radicaux hydroxyles adsorbés par oxydation de l'eau en milieu acide (ou OH en milieu basique) sur la surface de l'anode :



- Réaction entre les radicaux hydroxyles adsorbés et l'oxygène de l'oxyde pour former un oxyde de degré supérieur :



- En présence d'un composé organique oxydable, deux mécanismes de dégradation sont possible :
 - L'oxygène actif chimisorbé (oxygène pris dans le réseau cristallin MO_{x+1}) oxyde de manière sélective le composé organique selon la réaction (II.4) qui se produit dans le cas d'oxydes métalliques comme RuO_2 ou IrO_2



- L'oxygène actif physisorbé (radicaux hydroxyles adsorbés) conduit à la combustion complète du composé organique selon la réaction :



Pour une combustion des composés organiques, la concentration en radicaux hydroxyles adsorbés doit être élevée. Les oxydes comme SnO_2 et PbO_2 se sont révélés les plus actifs en raison de leur faculté à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la combustion [55].

En l'absence de composé organiques, l'oxygène actif chimisorbé ou physisorbé sur l'oxyde métallique produit de l'oxygène moléculaire selon les réactions :



Ces réactions peuvent également être concurrentes aux réactions d'oxydation des composés organiques.

Le mécanisme de dégradation des composés organiques peut être radicalaire. La production de radicaux hydroxydes conduit à une réaction homogène au sein de la solution électrolytique où les radicaux organiques produits comme intermédiaires lors de l'étape d'oxydation, diffusent vers la solution pour réagir avec l'oxygène ou d'autres molécules organiques. Des mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature [55] :



Les peroxydes organiques formés sont relativement instables, leur décomposition se réalise souvent par des cassures moléculaires qui produisent de nouveaux intermédiaires à nombre de carbone moindre.

II-3-2-2 Oxydation indirecte

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération in situ d'agents oxydants tels que le d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles [55,59] ont été développées durant ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique. Le procédé électro-Fenton qui se distingue des autres procédés d'oxydation avancée (POA) par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles OH^\bullet en milieu homogène est considéré comme une oxydation indirecte. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du H_2O_2 . Quant à l'ion ferreux, il est régénéré continuellement par un cycle d'oxydoréduction. Il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique, à cause de la faible concentration en ions ferreux ou ferriques

utilisés comme catalyseur. La nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3, est l'un des inconvénients majeur de ce procédé. C'est une technique qui dépend fortement du pH de l'effluent à traiter [55,59].

II-3-2-3 Couplage des procédés d'oxydation avancée et électrochimique aux traitements biologiques

La nature des polluants organiques toxiques et/ou non biodégradables rejeté de plus en plus dans l'environnement a mené au développement de procédés combinés associant plusieurs traitements physico-chimiques ou associant un ou plusieurs procédés physico-chimiques et un traitement biologique sont de plus en plus privilégiés.

Le couplage des procédés électrochimique et biologique peut être une bonne alternative pour réduire les coûts de traitement des effluents contenant des polluants récalcitrants non biodégradables. Dans le système couplé, Le traitement préparatoire électrochimique modifie la structure des polluants. Les intermédiaires formés lors de ces traitements sont généralement moins toxiques et plus biodégradables que la molécule cible ce qui permet, par la suite, la mise en œuvre du traitement biologique. Inversement, un pré traitement biologique peut initialement éliminer la fraction biodégradable et donc conserver le traitement électrochimique le plus couteux pour la fraction réfractaire, mais cette deuxième alternative présente l'inconvénient de n'être applicable que pour un volume d'effluent à traiter faible [55].

Chapitre III

Chapitre III

Techniques et conditions expérimentales

III-1 Techniques électrochimiques

III-1-1 Voltampérométrie cyclique

La Voltampérométrie est une méthode potentiodynamique ou potentiocinétique dont le principe consiste à tracer des courbes courant-potentiel avec variation continue du potentiel d'électrode selon une vitesse de balayage en potentiel constant et un domaine de potentiel à explorer programmé, allant d'une valeur de départ à une valeur finale de potentiel. On peut distinguer trois modes opératoires suivant le programme de variation imposé au potentiel:

- La voltampérométrie linéaire qui correspond à un balayage «aller».
- La voltampérométrie triangulaire simple qui correspond à un balayage «aller» suivi d'un balayage «retour».
- La voltampérométrie triangulaire cyclique qui correspond à plusieurs balayages «aller» et «retour» [9,60].

L'intérêt de cette technique repose sur le fait qu'elle fournit rapidement des informations sur la thermodynamique des processus redox, la cinétique de réactions hétérogènes de transfert d'électrons et les réactions chimiques couplées. Dans une étude électrochimique, cette technique est la première à être utilisée, car elle permet rapidement l'évaluation du potentiel redox des espèces électroactives et de l'effet du milieu sur les processus redox ayant lieu dans un système spécifique [9,11,61].

III-1-2 Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel adéquat et de suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour un potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions Mn (II) pour la synthèse électrochimique des films de MnO₂ ainsi que pour l'oxydation des colorants étudiés. La courbe densité de courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface

électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. En revanche, une augmentation de la densité de courant aurait laissé penser que le film électrodéposé est conducteur. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe $I = f(t)$ [6,9,11].

III-1-3 Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert (PCO) en fonction du temps [6,9,11].

En chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique, le potentiel en circuit ouvert deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse de ce potentiel [11].

III-1-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique électrochimique de plus en plus utilisée en électrochimie. Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Lors des mesures, l'appareil effectue un balayage sur une gamme ou spectre de fréquences, d'où sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation du système électrode/électrolyte par un circuit électrique dit circuit équivalent [62,63].

Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précaution s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi-stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde est suffisamment faible pour que la fonction $I = f(E)$ soit linéaire dans le domaine perturbé (voir

Figure III-1), ainsi la mesure de l'amplitude électrochimique tout au long de la courbe courant-potentiel conduit à une caractérisation complète de l'interface et permet ainsi une comparaison avec un modèle de mécanisme réactionnel [6,64].

Le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit :

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

La réponse en courant du système est :

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

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

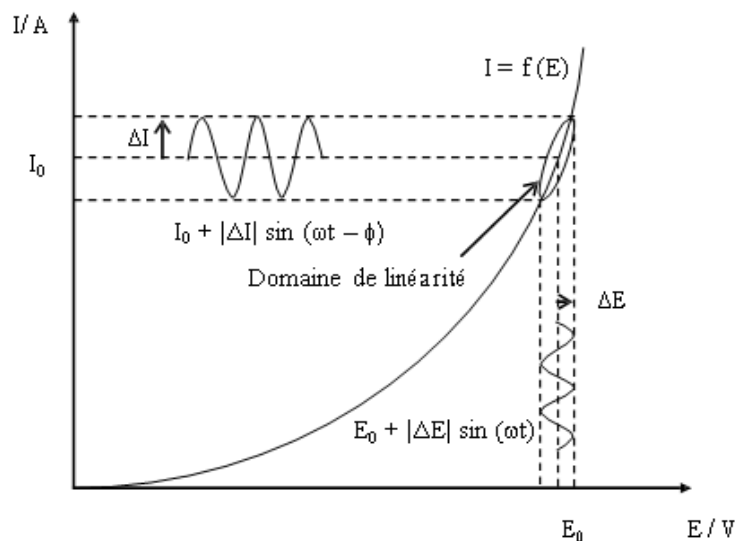


Figure III-1 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation de potentiel sinusoïdale [6].

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{III.3})$$

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

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

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\phi(\omega)} \text{ ou } Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{III.4})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, ϕ le déphasage, Z_r la partie réelle et Z_j la partie imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$|Z(\omega)|^2 = Z_r^2 + Z_j^2 \text{ et } \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \text{ ou } Z_r = |Z| \cos \phi \text{ et } Z_j = |Z| \sin \phi \quad (\text{III.5})$$

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimiques:

- Plan complexe de Nyquist représenté sur la Figure III-2 ou l'opposé de la partie imaginaire $-Z_j(\omega)$ est tracé en fonction de la partie réelle $Z_r(\omega)$ (exprimés en Ω ou $\Omega \cdot \text{cm}^2$) pour les différentes fréquences.

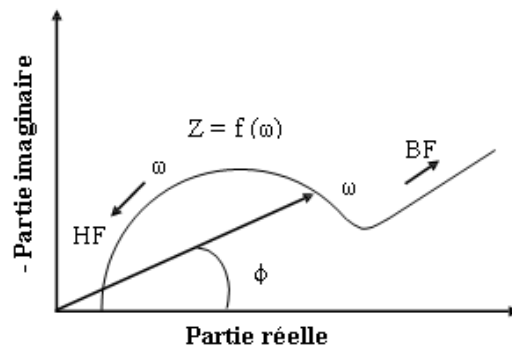


Figure III-2 : Diagramme de Nyquist [6].

- Plan (ou diagramme) de Bode qui consiste à porter le logarithme du module ($\log|Z|$) et l'angle de déphasage (ϕ) de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence ($\log(f)$) (voir Figure III-3).

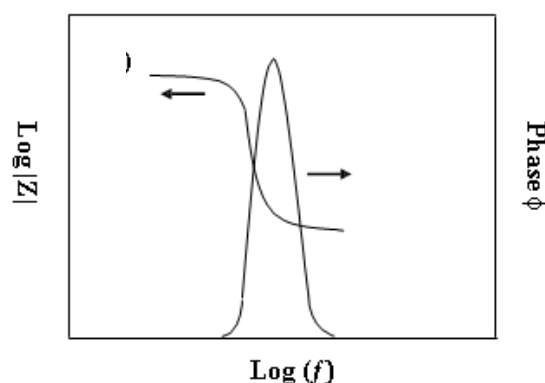


Figure III-3 : Diagramme de Bode [6]

Ces deux représentations d'un même résultat sont complémentaires, chacune d'entre elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist

permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats haut fréquence (HF) alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de la fréquence, tout en étant moins représentative pour identifier certains phénomènes caractéristiques [6,11].

➤ Transfert de charge pur

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, associés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.

Le circuit équivalent le plus simple est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur où le transport des espèces est infiniment rapide devant la vitesse du transfert électronique. L'impédance globale $Z(\omega)$ dans le plan de Nyquist, qui prend en compte la résistance d'électrolyte R_e (notée également R_s) à la limite haute fréquence et la capacité de double couche C_{dc} , se réduit à un demi-cercle comme dans la Figure III-4. L'impédance faradique Z_F se réduit donc à une seule résistance, la résistance de transfert de charge R_{tc} (à la limite basse fréquence), pour un transfert de charge pur : $Z_F = R_{tc}$. La capacité de double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique f_{max} (correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance) et de la résistance de transfert : $C_{dc} = 1/(2\pi f_{max}R_{tc})$.

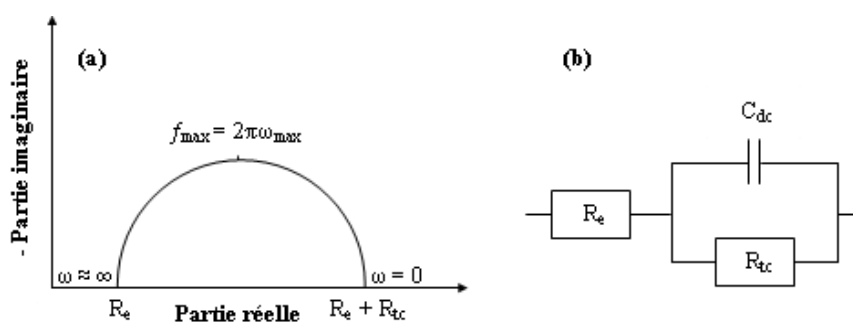


Figure III-4 : (a) spectre d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et (b) : circuit équivalent dans le cas d'un transfert de charge pur [6].

➤ Transfert de charge avec diffusion

Dans le cas d'une cinétique de type activation-diffusion sous contrôle diffusionnel, le circuit électrique comporte la résistance de l'électrolyte R_e et la capacité de double couche

C_{dc} . En revanche, la résistance de transfert de charge $R_{tc} = Z_F$ de la Figure III-4 est remplacée par une impédance faradique Z_F composée d'une résistance de transfert de charge R_{tc} et d'une impédance de diffusion Z_d . L'impédance de Warburg est un cas particulier d'impédance de diffusion. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des espèces dans la couche de diffusion, l'impédance faradique peut avoir plusieurs expressions différentes. La Figure III-5 présente un exemple de diagramme d'impédance présentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles).

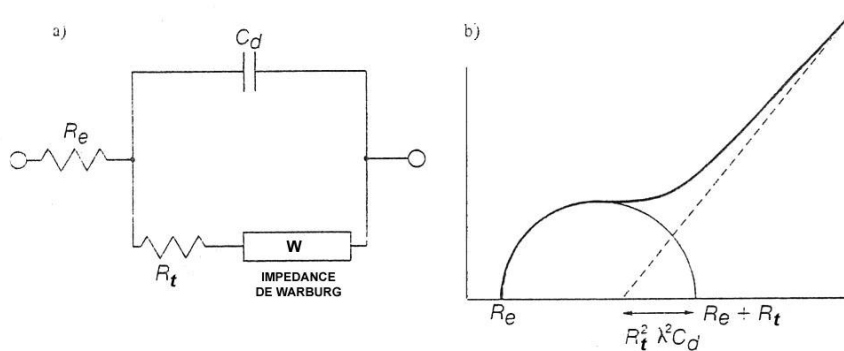


Figure III-5 : Impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur semi-infinie : (a) : Circuit équivalent de Randles, (b) : schéma de l'impédance dans le plan complexe de Nyquist [6].

- Aux fréquences élevées, le phénomène de transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche est représenté par un demi cycle dont le diamètre correspond à la valeur de la résistance de transfert de charge R_t .
- Aux moyennes et basses fréquences, une droite de pente 45° , appelée droite Warburg, caractérise le processus de transfert de matière (épaisseur de la diffusion semi-infinie).

La limite aux hautes fréquences en grandeur réelle permet de définir la résistance d'électrolyte R_e . La limite aux basses fréquences donne accès à la résistance de polarisation R_p .

Si la couche de diffusion a une épaisseur finie, ce qui se produit quand la variation de concentration des espèces actives suit le modèle de Nernst, l'impédance est représentée sur la Figure III-6 [6] :

- ✓ si ω est grande, on retrouve l'impédance de Warburg
- ✓ si $\delta_N \rightarrow \infty$, on retrouve évidemment l'impédance de Warburg.

Quand $\omega \rightarrow 0$, l'impédance prend alors une valeur particulière appelée résistance de polarisation ou $R_p = R_e + R_{tc} + R_d$.

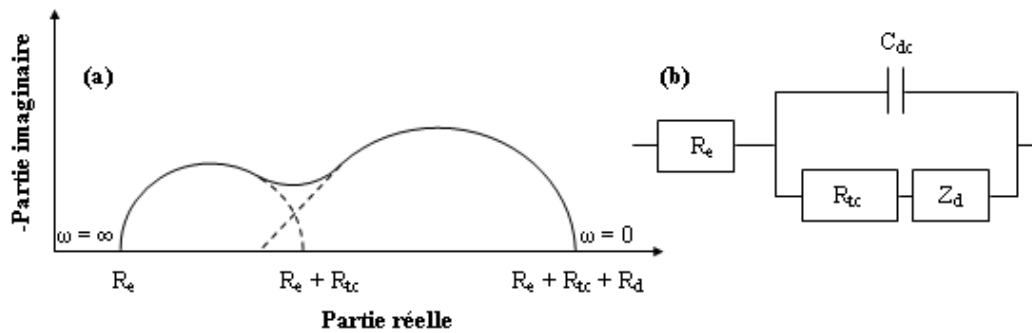


Figure III-6 : (a) Schéma dans le plan complexe de l'impédance dans le cas d'une couche de diffusion d'épaisseur finie et (b) le schéma électrique équivalent [6].

III-2 Méthodes d'analyse

III-2-1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Un spectrophotomètre (colorimètre) est un appareil qui permet de faire passer de la lumière blanche (toutes les longueurs d'onde) à travers une solution et de mesurer l'intensité de lumière transmise en fonction de la longueur d'onde. La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration,

$$A = I \text{ Log } I_0 = \varepsilon l C \quad (\text{III.6})$$

I : Intensité après passage à travers la cuve

I_0 : Intensité de la lumière incidente

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

l : Distance traversée par la lumière (cm)

C : Concentration des espèces absorbantes (mol/l)

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre (SpectroScan 50) piloté par ordinateur pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure III-7 : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible (SpectroScan 50).

III-2-2 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases. Il existe trois grands types d'application :

- ❖ détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogramme : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10^{-3} nm.
- ❖ détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogrammes de chacune des phases en présence, la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.
- ❖ suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...etc.), lorsque ces traitements influent sur la structure [9,11,65,66].

III-3 Cellule électrochimique et modes opératoires

III-3-1 Cellule électrochimique

III-3-1-1 Electrodes de travail, de référence et contre électrode

L'électrode de travail (ET) utilisée pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse et l'électro dépollution des polluants organiques est une plaque de titane de surface $4,5 \text{ cm}^2$. L'électrode de référence (Ref) utilisée pour cette étude est au sulfate

mercureux, saturée en sulfate de potassium (ESS) de type Radiomètre dont le potentiel est égale à 0,655V/ENH. La contre électrode (CE) aussi appelé électrode auxiliaire est une plaque de platine dont le rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule.

III-3-1-2 Réactifs et électrolytes utilisés

- ✓ $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VWR CHEMICALS) de masse molaire égale à 169,02 g/mol et de degré de pureté de l'ordre de 98%.
- ✓ H_2SO_4 (Aldrich) de masse molaire égale à 98,08 g/mol et de 98% de degré de pureté et de 1,8-1,84 de densité.
- ✓ NaOH (Sigma- Aldrich) de masse molaire égale à 40 g/mol de 98 % degré de pureté.
- ✓ Blue de Méthylène (BM) (Biochem) de masse molaire égale à 319,85g/mol de degré de pureté 100%.
- ✓ Méthyle Orange (MO) (Riedel-de Haën) de masse molaire égale à 327,33 M de degré de pureté 100%.
- ✓ Jaune brillant (JB) (colorant textile) de masse molaire égale à 307,42 M.

III-3-2 Montage électrochimique

Les techniques électrochimiques décrites précédemment ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la Figure III-8. Ce dispositif est composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes reliées à un potentiostat/Galvanostat de marque Autolab (PGSTAT 302N).

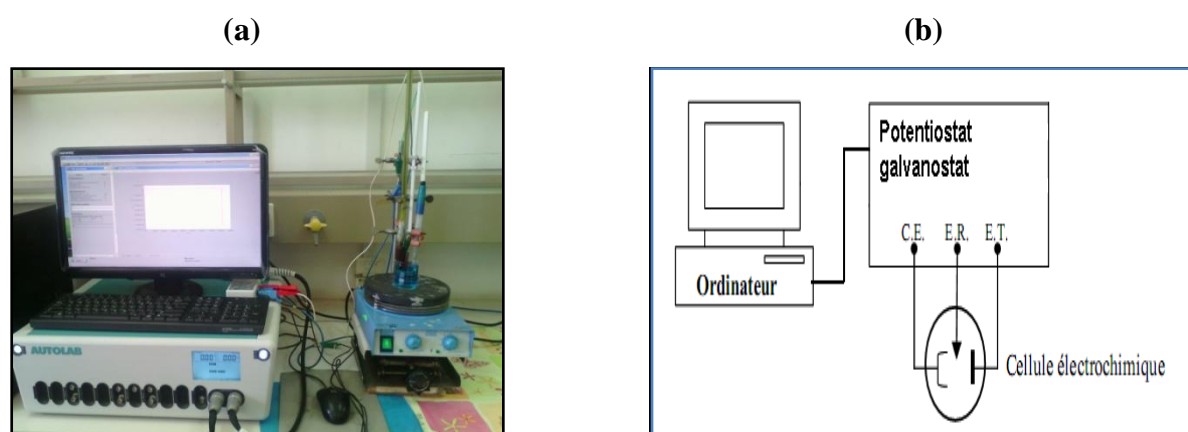


Figure III-8 : (a) dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques et (b) son schéma.

III-3-3 Modes opératoires

➤ Synthèse de film de MnO_2

La synthèse des films de MnO_2 est réalisée par oxydation électrochimique des ions Mn^{2+} contenus dans la solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydrate (0,3 M) de $\text{pH}=1,8$ par chronoampérométrie [6,9] dans une cellule à trois électrodes comportant une électrode de travail de titane (Ti), une (ESS) comme électrode de référence et une plaque de platine comme contre électrode.

➤ Dégradation des colorants

La dégradation des colorants étudiés (bleu de méthylène, méthyle orange et le jaune brillant) est réalisée par :

- Oxydation électrochimique en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) et la chronoampérométrie dans une cellule à trois électrodes comportant une électrode de travail à base de film de dioxyde de manganèse électrodéposé sur une électrode de titane (MnO_2/Ti), une (ESS) comme électrode de référence et une plaque de platine comme une contre électrode. Le pH des solutions est ajusté à 1,8, 5 et 10 par ajout de petites quantités de H_2SO_4 et NaOH . Les solutions sont agitées continuellement durant les expériences en utilisant un agitateur (VELP).
- Interaction en introduisant à température ambiante une électrode à base de films MnO_2/Ti dans d'une cellule contenant une solution de colorant (BM, MO ou JB) et agitée continuellement. Cette étude est également réalisée en utilisant des poudres de MnO_2 préparé à partir des films de MnO_2/Ti synthétisés par notre procédé et MnO_2 commercial (Riedel-de Haën).

Des prélèvements sont effectués au cours des expériences puis analysés par spectroscopie UV-visible. Les spectres d'absorbance des trois colorants ainsi que la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène sont joints en Annexe

III-3-4 Mesures d'impédance électrochimiques

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

Chapitre IV

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1 Electrodeposition et caractérisation de MnO_2 IV-1-1 Etude du mécanisme de formation de MnO_2 sur une électrode de titane

La Figure IV-1 présente les voltampérogrammes enregistrés sur une électrode de titane en absence et en présence des sulfates de manganèse. En absence des ions Mn^{2+} , le comportement anodique du titane illustré sur la Figure IV-1 (a) ne montre aucun pic, néanmoins une branche ascendante avec une élévation du courant est constatée aux potentiels plus anodiques. Cette branche est liée au déroulement de la réaction d'oxydation de l'eau.

En présence des ions Mn^{2+} , le voltampérogramme représenté sur la Figure IV-1 (b) révèle un pic d'oxydation (Pa) à 2,07 V/ESS. Ce pic correspond à l'électrodéposition de MnO_2 sur l'électrode de titane selon la réaction globale d'oxydation des ions Mn^{2+} en MnO_2 en milieu acide (I.5). D'après la littérature, ce pic ne peut être attribué à un seul transfert d'électrons entre les ions Mn^{2+} en solution et l'électrode mais se déroule selon un mécanisme ECE correspondant aux réactions (I.6), (I.7), (I.8) [6,9,11,13,22].

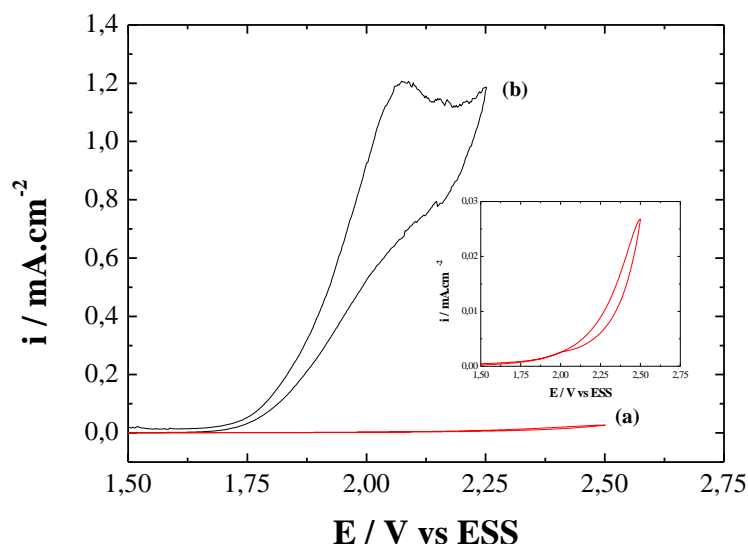


Figure IV-1 : Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en absence et en présence de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,3M), pH 1,8, $V_b=10$ mV/s et $T = 21^\circ\text{C}$.

A la fin du cycle, l'électrode de travail est recouverte d'un dépôt marron très fin. Il est important de souligner que le processus d'oxydation des ions Mn^{2+} observé sur cette figure est en accord avec ceux observés dans des précédents études sur le même substrat [6,9] ainsi que d'autres substrats tels que le platine [6,11,67,68,69], l'or [6,67,68,69] et le carbone vitreux [6,13].

IV-1-2 Synthèse des films minces de MnO_2/Ti et leur comportement en milieu aqueux

Parmi les différentes techniques électrochimiques permettant l'électrodépôt de films minces de MnO_2 très adhérents, l'électrolyse à un potentiel constant a été choisie pour son utilisation facile, rapide et reproductible. La variation de courant en fonction du temps observée pour un potentiel imposé de 2 V/ESS (correspondant au potentiel de pic de formation de MnO_2) pour une durée de dépôt de 3600 s est représentée sur la Figure IV-2 (a). Après l'électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un film mince noir très adhérent.

Le comportement électrochimique de l'électrode modifiée MnO_2/Ti est étudié par chronopotentiométrie à courant nul dans les solutions aqueuses à différents pH (1,8, 5 et 10). Les courbes enregistrées et représentées sur la Figure IV-2 (b) montrent que le film mince MnO_2/Ti est stable dans ces milieux notamment en milieu acide.

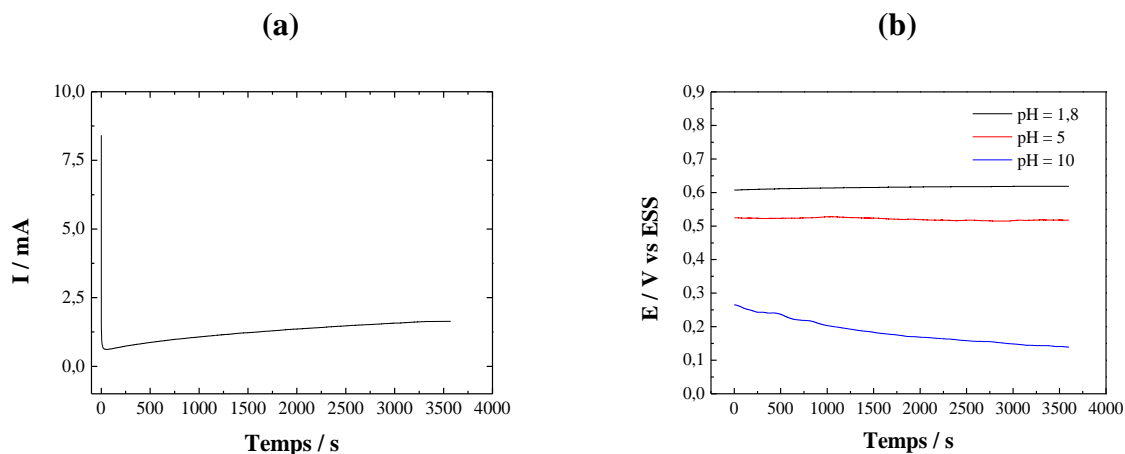


Figure IV-2 : (a) Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de films minces MnO_2/Ti . $MnSO_4.H_2O$ (0,3M), pH 1,8, $V_b=10$ mV/s et $T = 21^\circ C$.

(b) Courbes de chronopotentiométrie à courant nul de MnO_2/Ti à différents pH.

IV-1-3 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons est importante afin de déterminer la structure cristallographique de MnO_2 électrodéposé sur une électrode de titane. Une analyse déjà réalisée sur des dépôts de MnO_2/Ti synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales [9]

et représentée sur la Figure IV-3 a révélé la présence de pics situés à $2\theta \approx 37, 42, 56, 66, 78, 92^\circ$. Ces pics sont caractéristiques de la variété cristallographique ϵ - MnO_2 appelé Akhtenskite.

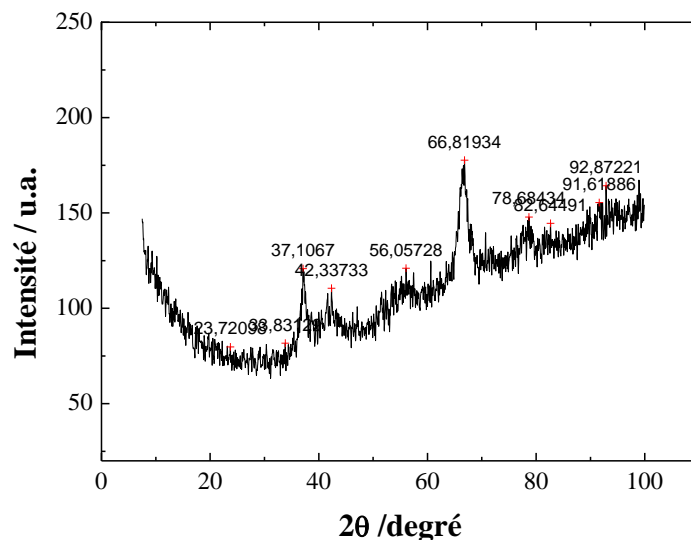


Figure IV-3 : Spectre DRX du dépôt MnO_2/Ti [9].

IV-2 Dégradation du colorant bleu de méthylène par les films minces de MnO_2/Ti

IV-2-1 Oxydation électrochimique du bleu de méthylène (BM)

IV-2-1-1 Volampérométrie cyclique

La Figure IV-4 représente le comportement anodique du substrat Ti nu et de l'électrode modifiée à base de film mince de MnO_2/Ti en absence et en présence de $6,25 \mu\text{M}$ de BM à pH 1,8. Les voltamogrammes obtenus montrent qu'aucun pic d'oxydation n'est observé sur le substrat en absence et en présence de BM ce qui indique que le substrat ne présente aucune activité électrocatalytique. En revanche, le comportement anodique de l'électrode modifiée MnO_2/Ti présente une allure différente en absence de BM qui peut être expliquée par l'oxydation d'une quantité résiduelle des ions Mn^{2+} présente dans le film qui s'oxyde en MnO_2 d'après la réaction (I.5). En présence de BM, un pic bien défini est observé à environ 2,2 V/ESS sur l'électrode modifiée MnO_2/Ti ce qui indique un transfert d'électrons se produit à la surface de cette électrode. Il est important de souligner que l'augmentation du courant de pic d'oxydation de BM indique une forte activité électrocatalytique du film mince MnO_2/Ti comparé au substrat nu.

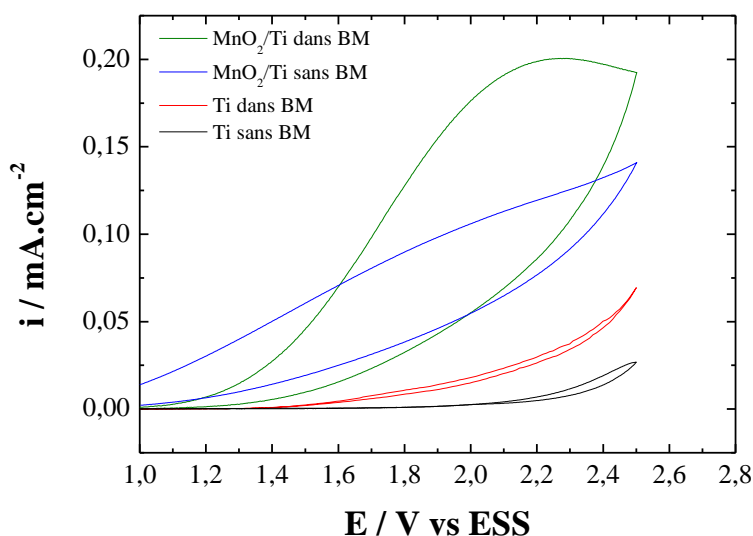


Figure IV-4 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane avec et sans dépôt MnO_2 en absence et en présence de BM ($6,25 \mu M$) à pH 1,8. $V_b=10 \text{ mV/s}$ et $T = 21^\circ C$.

L'oxydation de BM réalisée par 10 cycles de voltampérométrie cyclique représentée sur la Figure IV-5 montre que l'intensité du pic d'oxydation diminue avec l'augmentation du nombre de cycle. Cela indique une diminution de l'oxydation de BM qui se traduit par la coloration inchangée à l'œil nu de la solution à la fin de l'expérience. En revanche, l'agitation de la solution électrolytique (courbe non montrée) a une influence directe sur l'oxydation de cette espèce qui se traduit par une décoloration partielle de la solution après 10 cycles. Ce comportement avec et sans agitation est également observé quels que soit le pH de la solution de BM traitée (pH = 5 et pH = 10) et sa concentration initiale ($18,75 \mu M$ et $31,25 \mu M$).

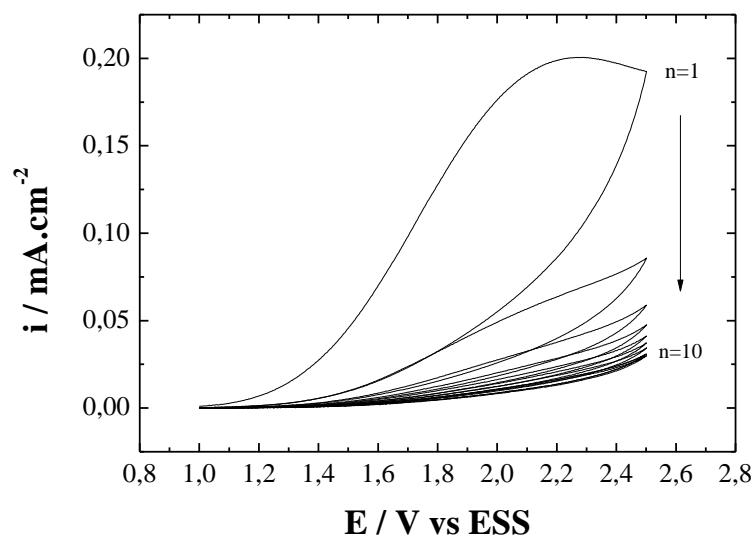


Figure IV-5 : Courbes de voltampérométrie cyclique sur un film mince MnO_2/Ti dans une solution aqueuse de BM ($6,25 \mu M$) à pH 1,8 sans agitation. $V_b=10 \text{ mV/s}$ et $T = 21^\circ C$.

IV-2-1-2 Chronoampérométrie

L'oxydation électrochimique de la solution de BM est également réalisée par chronoampérométrie à potentiel imposé sur l'électrode modifiée MnO₂/Ti durant 03 h dans une solution agitée de BM à température ambiante. Trois paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de décoloration de ce colorant : le pH, le potentiel appliqué et la concentration initiale de BM.

IV-2-1-2-1 Influence du pH

L'importance de l'influence du pH sur les performances des procédés électrochimiques a été mise en évidence [70] et peut s'expliquer par la nature des espèces hydroxylées formés, qui permettent d'adsorber les colorants pour des valeurs de pH déterminées.

L'effet du pH sur le taux de décoloration de BM en fonction du temps par chronoampérométrie en imposant un potentiel de 2 V/ESS sur le film mince de MnO₂/Ti dans une solution aqueuse de 6,25 µM de BM est représenté sur la Figure IV-6. Des prélèvements sont effectués au cours de l'oxydation puis analysés par spectroscopie UV-visible. Le taux de décoloration est calculé à partir de l'équation (IV.1) :

$$\text{Taux de décoloration (\%)} = \frac{(A_{0(664 \text{ nm})} - A_{(664 \text{ nm})})}{A_{0(664 \text{ nm})}} \times 100 \dots \dots \dots (IV.1)$$

Avec : A_{0(664 nm)} : absorbance initiale à λ_{max} = 664 nm et A_(664 nm) : absorbance à λ_{max} = 664 nm à l'instant t (h).

La décoloration de BM est importante en milieu acide avec 95,1 % à pH 1,8 et une décoloration presque totale (99,1 %) est observée à pH du milieu (pH 5). Cependant, ce taux atteint une valeur de 83,5 % en milieu basique (pH 10). Le taux élevé de décoloration de BM en milieu acide peut être expliqué par les propriétés d'échange d'ions du dioxyde de manganèse qui sont plus favorisées en présence des ions H⁺ ce qui augmenterait les interactions entre les ions du bleu de méthylène et les sites actifs du MnO₂. Par ailleurs, la légère diminution du taux de décoloration de BM de pH 5 à pH 1,8 peut être attribuée à la réduction plus importante des ions H⁺ en H₂ suivant la réaction (IV.2) à la cathode en milieu plus acide. En effet, un dégagement de gaz est observé à la surface de la contre électrode durant l'expérience et le pH final mesuré après 03h d'oxydation a augmenté de 1,8 à 1,89.

En milieu basique la formation des radicaux hydroxyles (OH^\cdot) qui entraîne l'abattement du colorant est favorisée cependant, l'évolution de l'oxygène dans ce milieu peut être engendrée par ces radicaux sur la surface de l'anode selon la réaction (IV.3) ce qui a pour effet de réduire la vitesse de diffusion des substances organiques vers la surface de l'électrode et par conséquent, la diminution du rendement de décoloration.

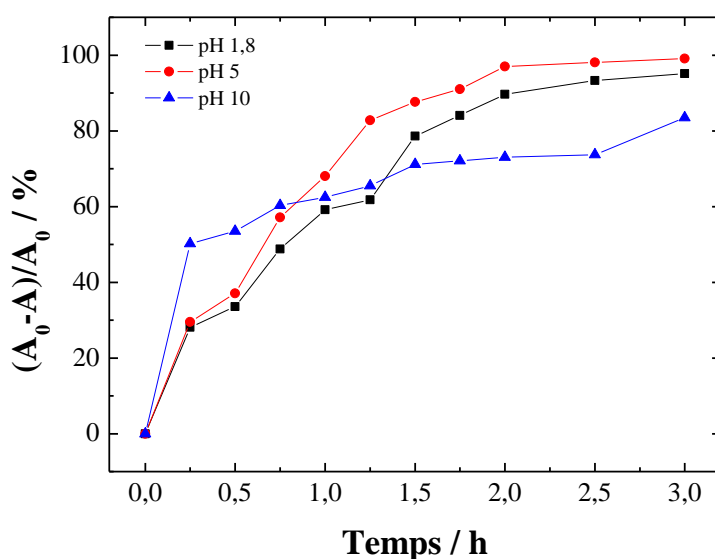


Figure IV-6 : Effet du pH sur la décoloration de la solution de BM (6,25 μM) par chronoampérométrie sur un film mince MnO_2/Ti à $E = 2 \text{ V} / \text{ESS}$ en fonction du temps.

IV-2-1-2-2 Influence du potentiel appliqué

L'influence du potentiel appliqué sur la décoloration de BM est étudiée en maintenant les autres paramètres constants (concentration initiale de $\text{BM} = 6,25 \mu\text{M}$ et $\text{pH} = 5$). Le taux de dégradation de BM en fonction du temps à différents potentiels appliqués et représentée sur la Figure IV-7. Comme on peut le constater, le potentiel appliqué n'a pas une influence notable sur la décoloration de ce colorant. Les résultats montrent également que la dégradation du colorant est presque totale au bout de 02h quel que soit le potentiel appliqué.

Des courbes similaires ont été obtenues en réalisant les mêmes expériences à $\text{pH} 1,8$ et $\text{pH} 10$ et les taux de décoloration de BM obtenus après 03h dans les trois milieux étudiés sont regroupés dans le Tableau IV-1. Le potentiel appliqué n'a pas un effet significatif sur l'oxydation du colorant en milieu acide. En revanche, le rendement de dégradation de BM

diminue avec l'augmentation du potentiel appliqué en milieu basique. Cela peut être expliqué par le déroulement d'une réaction secondaire qui entraîne la formation de l'oxygène par hydrolyse de l'eau en milieu basique selon la réaction (IV.3) lors du processus d'oxydation. Cette réaction secondaire est d'autant plus importante que le potentiel appliqué est élevé. Pour la suite de l'étude nous avons opté pour un potentiel de 2 V/ESS.

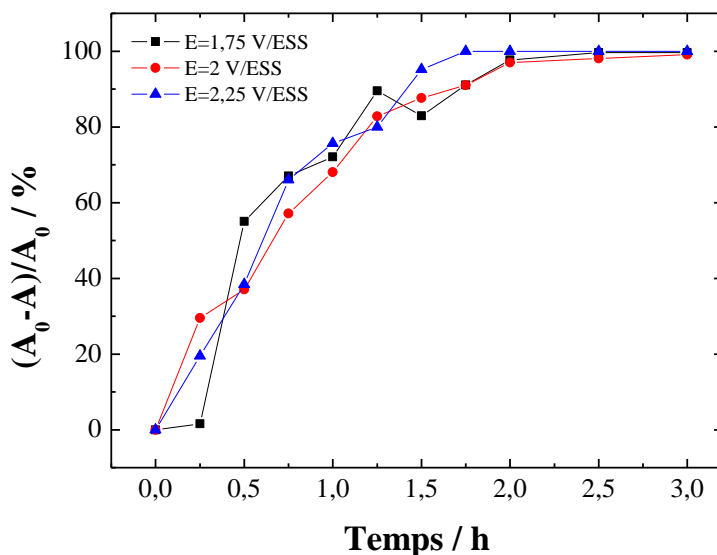


Figure IV-7 : Décoloration de BM (6,25 μM) à pH du milieu (pH 5) par chronoampérométrie sur un film mince MnO_2/Ti et à différents potentiels appliqués : 1,75, 2 et 2,25 V/ESS.

Tableau IV-1 : Taux de décoloration de BM (6,25 μM) à différents pH et potentiels appliqués.

pH	E appliquée (V/ESS)	Taux de décoloration de BM (%)
1,8	1,75	96,8
	2	95,1
	2,25	99,3
5	1,75	99,6
	2	99,1
	2,25	100
10	1,75	94,2
	2	83,5
	2,25	71,2

IV-2-1-2-3 Influence de la concentration initiale de BM

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux polluées. L'influence de ce paramètre dans ce procédé d'oxydation électrochimique est étudiée entre 6,25 et 34,37 μM en fixant le pH de la solution et potentiel

imposé à 5 et 2V/ESS respectivement. Les résultats illustrés sur la Figure IV-8 montrent que le rendement de dégradation de BM diminue légèrement de 99,1 à 95,1 % lorsque la concentration initiale de BM varie 6,25 à 18,75 μM . En revanche, pour des concentrations initiales plus élevées de BM (31,25 et 34,37 μM (courbe non montrée)), le rendement diminue de 82,6 et 65,1 % respectivement.

Ce comportement est également observé à pH 1,8 pour des solutions initiales de BM de 6,25 et 34,37 μM où les taux de décoloration obtenus après 03h de traitement électrochimique sont de 95,1 et 65,2 % respectivement. Cette diminution observée peut être attribuée au nombre de radicaux hydroxyles limités produits à la surface de l'électrode modifiée par conséquent, l'augmentation de la concentration initiale de BM a pour effet de baisser le taux de décoloration.

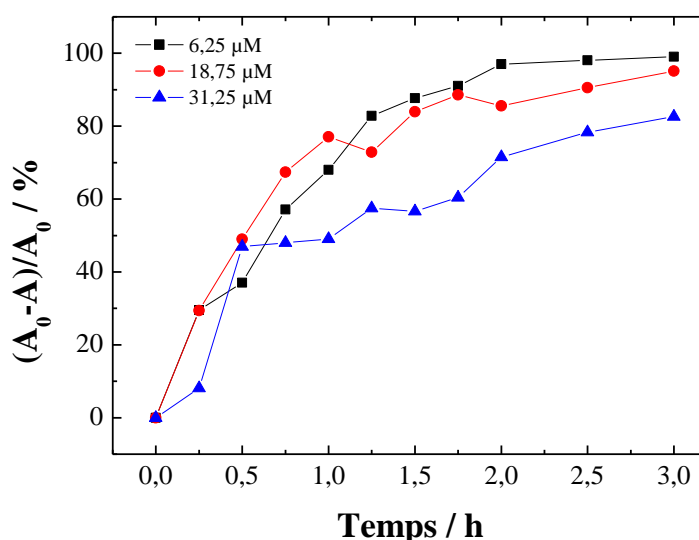


Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale de BM (6,25, 18,75 et 31,25 μM) à pH 5 sur sa dégradation par chronoampérométrie à $E = 2 \text{ V/ESS}$ sur un film mince MnO_2/Ti .

IV-2-1-3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de comprendre le comportement électrochimique du film mince MnO_2/Ti en milieu aqueux, des mesures de SIE ont été réalisées dans les conditions de circuit ouvert sur les électrodes de titane et MnO_2/Ti dans une solution acide (pH 1,8) en absence et en présence de BM. Les spectres tracés sur le plan de Nyquist sont représentés sur la Figure VI-9.

Le spectre relatif à l'électrode de Ti nue (Figure IV-9 (a)) montre un domaine linéaire ascendant sur toute la gamme de fréquence en absence et en présence de BM. La pente plutôt proche de 90° notamment en présence de BM nous incite à considérer une configuration de géométrie plate avec comportement purement capacitif.

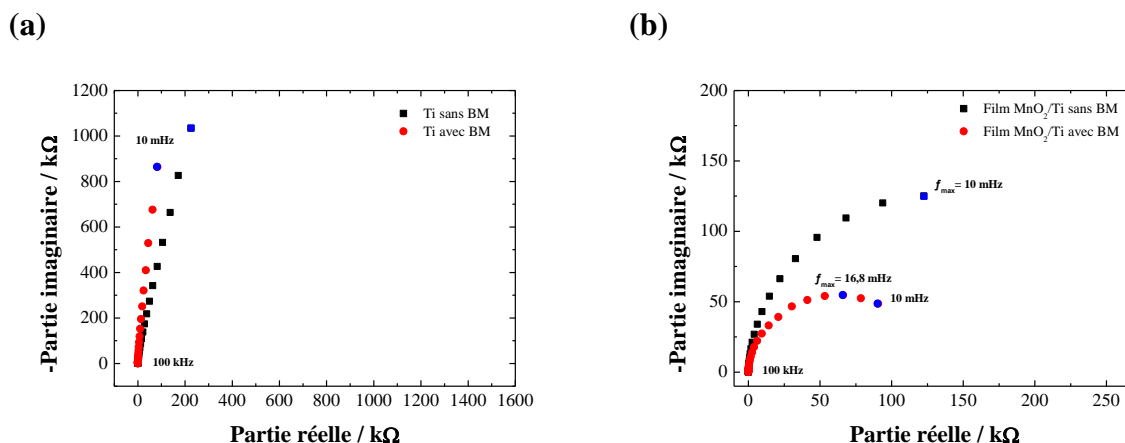


Figure IV-9 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenue sur : (a) électrode Ti et (b) film MnO₂/Ti dans des solutions aqueuse à pH 1,8 en absence et en présence de BM (6,25 μM) à 21°C.

Le spectre de SIE sur l'électrode MnO₂/Ti montre un demi-cercle sur toute la gamme de fréquence (Figure IV-9 (b)). En absence de BM et d'espèces du manganèse, le seul transfert d'électrons transitoire survenant à l'interface MnO₂/Ti est attribué à la réaction (I.9). Il est équilibré par l'insertion/désinsertion des protons à l'interface film - solution donnée par la même réaction. D'après l'allure de ce spectre, le circuit équivalent correspondant est celui utilisé pour représenter une interface électrochimique contrôlée par un transfert de charge pur où le transport des espèces est infiniment rapide devant la vitesse du transfert électronique (voir § III-1-4, Figure III-4).

La même allure est observée en présence de BM, indiquant une cinétique contrôlée par un transfert de charge pur. Par ailleurs, le diamètre de la boucle est réduit, ce qui reflète l'augmentation de transfert de charge sur les sites actifs de MnO₂. Dans ce cas, la capacité de double couche peut être calculée à partir de la fréquence critique f_{\max} (correspondant à la valeur maximale de la partie imaginaire de l'impédance) et de la résistance de transfert : $C_{dc} = 1 / (2\pi f_{\max} R_{tc})$. Après examen des données des spectres d'impédance de l'électrode MnO₂/Ti, la valeur de la capacité de double couche est d'environ 14,98 μF.cm⁻² en absence de BM et passe à 34,3 μF.cm⁻² en présence de BM avec des valeurs de $R_{tc} = 236,26$ et 121 kHz respectivement. Ce résultat confirme que la surface du film mince MnO₂/Ti est active et permet un échange d'ions important à l'interface électrode/électrolyte.

IV-2-2 Interaction des films minces MnO₂/Ti avec le colorant BM

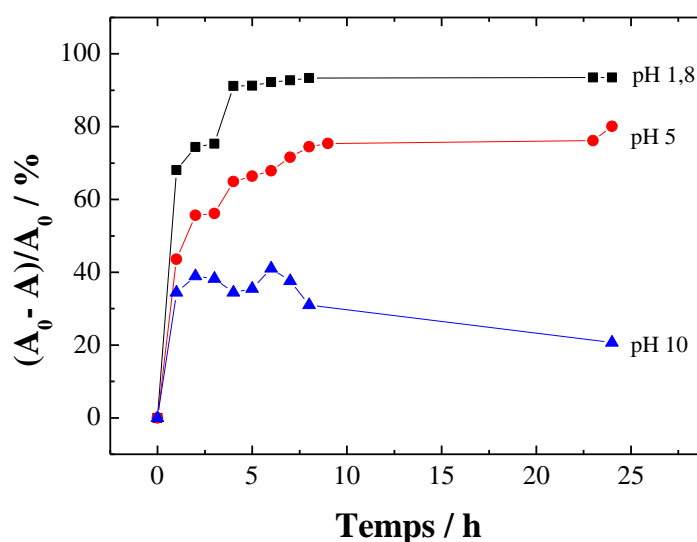
Afin de mettre en évidence la réactivité des films minces de MnO₂/Ti envers les solutions aqueuses contenant du bleu de méthylène, colorant cationique non biodégradable,

nous avons suivi l'évolution de la décoloration de ces solutions en fonction du temps en introduisant une électrode modifiée MnO_2/Ti à température ambiante dans une cellule contenant une solution agitée de BM. Cette étude est réalisée en variant le pH de la solution à traiter (pH 1,8, pH 5 et pH 10) et la concentration initiale de la solution de BM (6,25, 18,75 et 31,25 μM). Des prélèvements sont effectués chaque heure durant l'expérience de 24 h puis analysés par spectroscopie UV-visible.

IV-2-2-1 Influence du pH

Le rendement de décoloration des solutions de BM (6,25 μM) en fonction du temps à différents pH ainsi que les images respectives de ces solutions avant et après l'expérience sont illustrés sur la Figure IV-10.

(a)



(b)

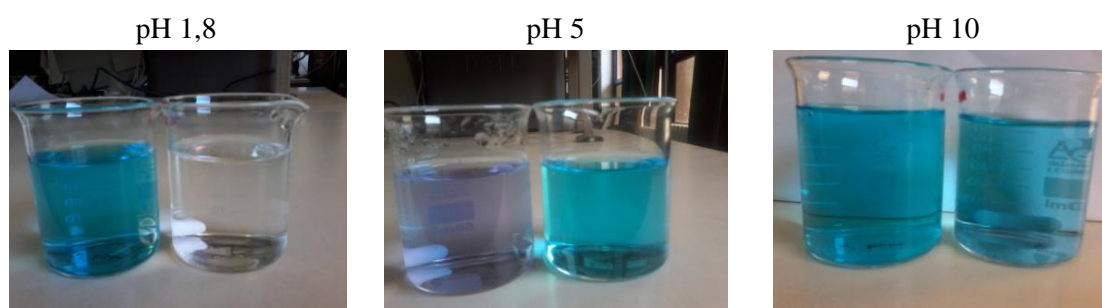


Figure IV-10 : (a) Effet du pH sur la dégradation de 6,25 μM de BM par interaction avec les films minces de MnO_2/Ti en fonction du temps. (b) Images des solutions de BM avant et après interaction.

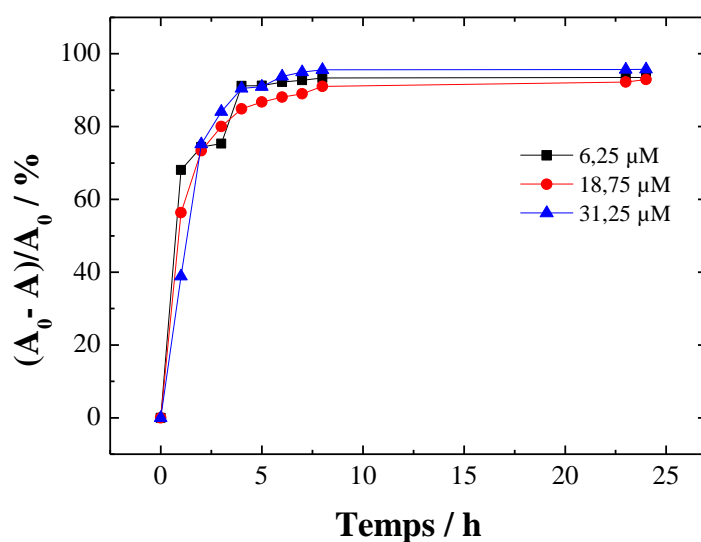
Les résultats montrent que le pH a un effet significatif sur la décoloration de BM (Figure IV-10 (a)). En effet, plus le milieu est acide plus la décoloration de BM est importante

avec des taux de 20,68, 80,1 et 93,48 % obtenus à pH 10, 5 et 1,8 respectivement. Ces taux de décoloration sont illustrés par les images des solutions de BM avant et après traitement (Figure IV-10 (b)). Ce phénomène s'explique par les échanges d'ions qui s'opèrent à l'interface film MnO_2 /solution et qui est favorisé par la présence importante des ions H^+ en milieu très acide ce qui implique, une adsorption d'une plus grande quantité de colorant sur les sites actifs du dioxyde de manganèse. Par ailleurs, l'absence de réactions électrochimiques à potentiel imposé ne génère pas de réaction secondaire de réduction des ions H^+ .

IV-2-2-2 Influence de la concentration initiale de BM

Les courbes de l'évolution du taux de décoloration en fonction du temps à différentes concentrations initiales de BM en maintenant le pH constant (pH 1,8) et des images des solutions avant et après traitement sont représentées sur les Figures IV-11 (a) et (b) respectivement.

(a)



(b)



Figure IV-11 : (a) Effet de concentration initiale de BM sur la dégradation de BM ($6,25\mu\text{M}$) par interaction avec les films minces de MnO_2/Ti en fonction du temps. (b) Images des solutions de BM avant et après interaction.

Les résultats montrent que l'effet de la concentration initial du colorant n'est pas très significatif sur le rendement de décoloration. Des taux de 93,48, 92,92 et 95,75 % sont obtenus pour des concentrations initiales de 6,25, 18,75 et 31,25 μM . Par ailleurs, un taux légèrement plus élevé est observé pour la plus grande concentration de BM. Cette légère augmentation peut être expliquée des échanges d'ions plus importants à l'interface film MnO_2 /solution.

IV-2-3 Interaction des poudres MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale avec le colorant BM

Afin de compléter l'étude de la dégradation de BM par le dioxyde de manganèse synthétisé par notre procédure de synthèse électrochimique, nous avons procédé à la dégradation de ce colorant en utilisant la poudre MnO_2 récupérée en grattant la surface de l'électrode de travail sur laquelle il est électrodéposé. Une quantité de cette poudre est introduite dans une solution aérée de BM et maintenue sous agitation pendant 24h. La même procédure est appliquée en utilisant une poudre MnO_2 commerciale. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV-12.

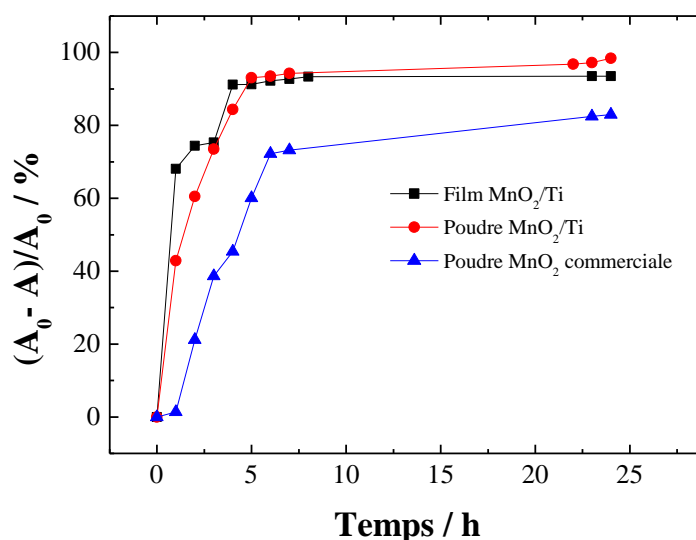


Figure IV-12 : Dégradation de BM (6,25 μM) à pH 1,8 par un film mince de MnO_2/Ti et des poudres de MnO_2/Ti et MnO_2 commerciale.

Le taux de décoloration de BM obtenu par l'utilisation de la poudre MnO_2/Ti issue de la synthèse électrochimique proposée est de 98,41 %, cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue en utilisant un film mince de MnO_2/Ti (93,48 %). Cela peut être traduit par l'augmentation de la quantité de BM dégradée due à la répartition uniforme des particules MnO_2 dans la solution. Néanmoins, l'évolution du taux de décoloration de BM en fonction du

temps semble la même dans les deux cas. L'utilisation de la poudre MnO_2 commerciale fait baisser le rendement de dégradation du colorant à environ 83 %. Cela peut attribuer à la structure de cet oxyde probablement différente et moins active par rapport à celle synthétisée dans ce travail.

IV-3 Elimination des colorants méthyle orange et jaune brillant par MnO_2/Ti

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous avons testé deux autres colorants, le méthyle orange (MO) et le jaune brillant (JB). Le traitement de ces colorants est réalisé par oxydation électrochimique à potentiel imposé (2 V/ESS) sur une électrode modifiée à base de films minces de MnO_2/Ti et par interaction de ces films avec ces colorants. Ces deux traitements sont réalisés à température ambiante et sous agitation en fixant les concentrations initiales de MO et JB à 6,25 μM et leur pH à 1,8.

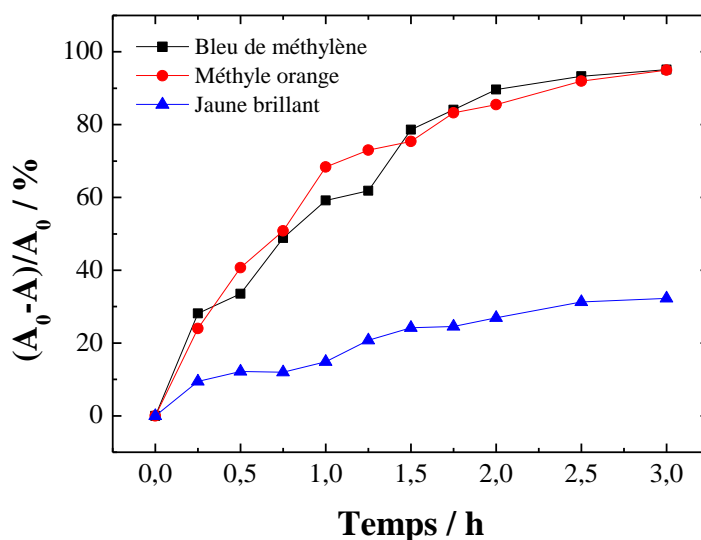
Des prélèvements sont effectués à différents temps puis analysés par spectroscopie UV-visible avec des longueur d'onde d'absorbance du bleu de méthylène $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$, méthyle orange $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$ et jaune brillant $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$.

IV-3-1 Chronoampérométrie

La Figure IV-13 (a) illustre les rendements de dégradation des colorants bleu (BM) de méthylène, le méthyle orange (MO) et le jaune brillant (JB) en fonction du temps par chronoampérométrie à potentiel imposé sur les films MnO_2/Ti . Les images des solutions avant et après traitement sont représentées sur la Figure IV-13 (b).

Les résultats obtenus montrent que le procédé d'oxydation électrochimique appliqué en utilisant les films de MnO_2/Ti présente le même effet sur les colorants BM et MO. En effet, l'allure des courbes de décoloration de ces colorants BM et MO en fonction du temps sont similaires avec des taux atteignant des valeurs presque égales de 95,1 % pour BM et 94,95 % pour MO. Quant au colorant JB, sa dégradation avec le même procédé révèle un taux de décoloration de 32,28 % inférieur à ceux obtenus avec les autres colorants.

(a)



(b)

Bleu de méthylène (BM)



Méthyle orange (MO)



Jaune brillant (JB)



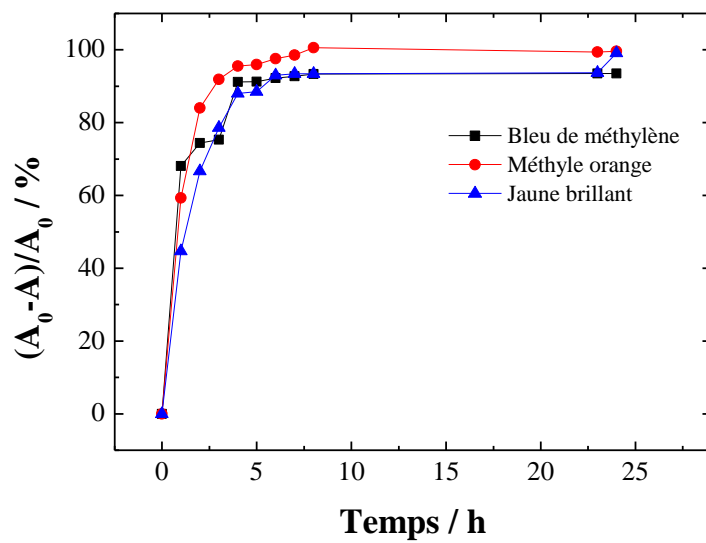
Figure IV-13 : (a) Evolution du taux de dégradation des colorants BM, MO et JB en fonction du temps par les films minces de MnO_2/Ti . $[\text{BM}] = [\text{MO}] = [\text{JB}] = 6,25\mu\text{M}$, pH 1,8 et $E = 2 \text{ V/ESS}$.
(b) Images des solutions avant et après traitement électrochimique.

IV-3-2 Interaction des films minces MnO_2/Ti avec les colorants

L'étude de l'interaction des films minces de MnO_2/Ti envers les trois colorants est réalisée, en suivant l'évolution de la décoloration de ces solutions en fonction du temps en introduisant une électrode modifiée MnO_2/Ti dans chaque solution contenant un colorant de concentration initiale de $6,25 \mu\text{M}$ à pH 1,8.

Les résultats de cette étude représentés sur la Figure IV-14 (a) montrent que la cinétique de dégradation des colorants est rapide avec des rendements élevés atteignant des valeurs de 93,48 % pour BM, 99,59 % pour MO et 99,14 % pour JB. Cela signifie que le procédé de traitement avec interaction des films minces MnO_2/Ti en milieu acide est efficace pour les trois colorants notamment pour le méthyle orange qui se traduit par la disparition de la coloration des solutions après traitement (Figure IV-14 (b)).

(a)



(b)

Bleu de méthylène (BM)



Méthyle orange (MO)



Jaune brillant (JB)



Figure IV-14 : (a) Evolution du taux de dégradation des colorants BM, MO et JB en fonction du temps. $[BM] = [MO] = [JB] = 6,25\mu M$, pH 1,8.

(b) Images des solutions avant et après interaction avec les films minces de MnO_2/Ti .

Conclusion

Conclusion

L'étude de la dépollution d'effluents organiques par voie électrochimique a fait l'objet de ce travail. Trois composés organiques ont été traités, le bleu de méthylène, le méthyle orange et le jaune brillant.

La première partie de ce travail consistait à élaborer par une méthode hautement reproductible des films minces de MnO_2 sur une électrode de titane par chronoampérométrie. Les films obtenus sont très adhérents sur l'électrode de titane et conduisent à des électrodes modifiées stables dans les milieux acide et basique.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'application de ces films dans la dépollution des polluants organiques. L'essentiel de cette étude est axé sur l'élimination du colorant bleu de méthylène par voie électrochimique en utilisant la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie et par interaction de ces films avec le colorant. Trois paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de décoloration de ce composé : le pH (1,8, 5 et 10), le potentiel appliqué (1,75, 2 et 2,25 V/ESS) et la concentration initiale de ce colorant (6,25, 18,75 et 31,25 μM).

Les résultats ont montré que la chronoampérométrie à potentiel imposé pendant 03h a permis l'élimination quasi-totale de BM en milieu acide (avec des valeurs des taux de décoloration légèrement plus élevée à pH 5) quels que soit le potentiel imposé sur l'électrode modifiée films MnO_2/Ti et les concentrations initiales de BM inférieures à 31,25 μM . Les mesures d'impédance électrochimiques réalisées sur ces films en milieu acide ont permis de mettre en évidence le caractère actif de la surface du film mince MnO_2/Ti favorisant ainsi un échange d'ions important à l'interface électrode/électrolyte

L'étude de l'interaction des films MnO_2/Ti avec les solutions de BM durant 24h a montré que le pH a un effet significatif sur le rendement de décoloration. En effet, l'élimination des solutions de BM à différentes concentrations est presque totale à pH 1,8. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par interaction des poudres MnO_2 issues des films MnO_2/Ti de plus, ils sont meilleurs par rapport à la poudre MnO_2 commerciale.

Les tests réalisés sur les autres colorants (méthyle orange et jaune brillant) en milieu acide ont révélé que le procédé d'oxydation électrochimique proposé est efficace pour la décoloration du méthyle orange avec un rendement de dégradation similaire à celui obtenu dans les mêmes conditions pour le bleu de méthylène.

L'étude de l'interaction des films minces de MnO_2/Ti envers ces colorants en milieu acide a montré que ce procédé est d'une efficacité remarquable pour les trois colorants avec une cinétique de dégradation rapide et une décoloration quasi-totale notamment pour le méthyle orange.

Pour finir, il serait intéressant de compléter cette étude par :

- Une caractérisation plus approfondie des films MnO_2/Ti par microscopie électronique à balayage (MEB) et par DRX.
- Des mesures de DCO et COT des solutions traitées.
- Déterminer les conditions opératoires optimales pour la dégradation du méthyle orange et le jaune brillant.
- Tester d'autres polluants : colorants textiles, pesticides, etc.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] F. Benamraoui, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de Magister, Université de Setif (2014).
- [2] A. Belaroussi, « Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles », Mémoire de Master, université de d'Oran Mohamed Boudiaf (2014).
- [3] B. Messaoudi, « Etude de comportement anodique de Manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », Thèse de Doctorat d'état, Université de Sétif (2003).
- [4] E. Chalmin, « Cadastration des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, France (2003).
- [5] A. Bahloul, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO₂ comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO₂ » Thèse de Doctorat, Université de Sétif (2011).
- [6] N. Cherchour, « Synthèse électrochimique et caractérisation du dioxyde de manganèse nanostructuré : applications au stockage d'énergie et comme capteur pH », Thèse de Doctorat en cotutelle entre l'Université de Bejaia et l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2012).
- [7] A. Gaillot « caractérisation structurale de la birnessite : influence du protocole de synthèse », Thèse de Doctorat, université Joseph Fourier-Grenoble I, France (2002).
- [8] J.E. Post, D.E. Appleman, Am, Mineral.73 (11-12) (1988) 1401.
- [9] I. Zidani, N. Araoui, « Sensibilité au pH d'un capteur à base de films minces de MnO₂ électrodéposés sur une électrode de titane », Mémoire de Master, Université de Bejaia (2015).
- [10] K. Belhamel, « matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », Thèse de Magister, Université de Setif (1994).
- [11] A. Adrar, M. Dris, « Elaboration d'un capteur pH potentiométriques à base de dioxyde de Manganèse nanostructuré électrodéposés sur une électrode de platine » Mémoire de Master, Université de Bejaia (2014).
- [12] N. Mimi, « Les nanomatériaux : Contribution à la synthèse et la caractérisation de bioxyde de manganèse nanostructuré », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2006).
- [13] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, A. Pailleret, Electrochim. Acta 56 (2011) 9746.
- [14] M. Ndjeri, S. Peulon, S. Bach, A. Chaussé, Electrochim. Acta 56 (2011) 8564.
- [15] N. Larbi-Gruet, S. Peulon, A. Lacroix, A. Chaussé, Electrochim. Acta 53 (2008) 7281.

- [16] L.Al-Attar , A. Dyer, J. Mater. Chem.12 (2002) 1381.
- [17] M. Zaied, S. Peulon, N. Bellakhal, B. Desmazières, A. Chaussé, Appl. Catal. B, 101 (2011) 441.
- [18] C.H. Wu, C,L. Chang, J. Hazard. Master. 128 (2006) 265.
- [19] L. Zhang, Y. Nie, C. Hu, X. Hu, J. Harard. Mater.190 (2011) 78.
- [20] S. Chabane, Y. Bourbia « Synthèse et contribution à l'étude physico-chimique du dioxyde de manganèse » Mémoire d'Ingéniorat ,Université de Bejaia (1994).
- [21] M. Bisson, J.Bureau, N. Houeix, B. Jolibois, G. Gay, J. Gay, J.P. Lefèvre, K.Tack « Manganèse et ses drivés » Fiche de données toxicologique et environnementales des substances chimique (2012).
- [22] P. Petitpierre, C. Comninellis, E. Plattner, Electrochim. Acta 35 (1990) 281.
- [23] R.L. Paul, A. Cartwright, J. Electronal. Chem. 201 (1986) 113.
- [24] C. Fizanne-Michel, « Evaluation par nanoindentation des propriétés mécanique locales d'alliages de titanes super élastique et à mémoire de forme », Thèse de Doctorat, Université européenne de Bretagne (2014).
- [25] M. Azzoug, « Introduction aux sciences de la pollution : Pollution Air, sol et eau », cours Licence 3 Génie des Procédés, Université de Bejaia (2016).
- [26] N. Merair, A. Salmi, « Etude de la biodégradation des eaux usées dans le réacteur à batch séquentiel et l'impact du solvant furfural dans le traitement biologique », Mémoire Master, Université Oran (2014).
- [27] M. Abouzlan, «Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique», Thèse Doctorat de l'Université de Poitiers (2006).
- [28] N. Oubagh, «Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturel et synthétique », Thèse de Doctorat de l'Université de Tizi-Ouzou (2011).
- [29] H. Bencheria, G. Boumendjel, « Etude de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO₂/Zéolithe », Mémoire Master, Université de Bejaia (2013).
- [30] A. Khalfaoui, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », thèse de doctorat, Université de Constantine (2012).
- [31] E. Koller, « Traitement de pollutions industrielles », Collection Techniques de l'Ingénierie, Ed. Dunod, France (2004).

- [32] E. Weiss, « étude cinétique de la dégradation électrochimique de composés organiques sur l'anode de diamant dope au bore : application à la dépollution d'effluents aqueux, thèse doctorat de l'université Paul Sabatier Toulouse III, France (2006).
- [33] C. Bassompierre, « Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papeteries : de la conception d'un pilote à la validation de », Thèse de doctorat, de L'INP Grenoble, France (2007).
- [34] F. Benamraoui, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de Magister, Université de Setif (2014).
- [35] F. Saidi, « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).
- [36] H. Belhadj, « Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse », Mémoire de Magister, Université de Constantine (2011).
- [37] F. Ghire, R. Elbouhali, H. Esshaimi, M. Khouhaddo, « Caractérisation d'un Colorant Naturel », Mémoire Licence professionnelle Cadi Ayad ; Marrakech, Maroc (2006).
- [38] Décret exécutif n° 06-141 « les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels », Journal Officiel de la République Algérienne N°26, 23 avril 2006
- [39] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693.
- [40] J. Cenens, R.A. Schoonheydt, Clays and Clay Minerals 36 (1988) 214.
- [41] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 8074.
- [42] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa, « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue », Ed. Thieme (2006).
- [43] N. Nait Merzoug, « Application des dattes dans l'adsorption de polluants organique », Mémoire de Magister, Université Souk-Ahras (2014).
- [44] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan, Chem. Eng. J. 162 (2010) 250.
- [45] T. M. Wilson, Am. J. Physiol. 19 (1907) 647.
- [46] B. Maba, « dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleu de méthylène) par procédé Fenton en utilisant la latérite », Mémoire de Master en Eau et Assainissement, Institut National d'Ingénierie, Burkina Faso (2014).
- [47] N. Alaounia, « Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel », Mémoire de Magister, Université de Annaba (2009).

- [48] J. Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement des effluents aqueux industriels », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2007).
- [49] C. Sarantopoulos, « Photocatalyseurs à base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase (CVI) sur supports microfibreux », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2007).
- [50] A. Boulal, M. Bouachema, « Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation », Mémoire de Master, Université d'Oran (2014).
- [51] M. Abouzlan, « Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique », Thèse Doctorat, Université de Poitiers, France (2006).
- [52] D. Iya-sou Djakaou « Élimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide - plasma dans les procédés GLIDARC et DBD », Thèse de Doctorat, Université de Paris IV, France (2012).
- [53] R. Zakaria « Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène », Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [54] F. Zaviska, « Modélisation du traitement de micro polluants organiques par oxydation électrochimique » Thèse de Doctorat, Université du Québec (2011).
- [55] I. Yahiaoui, « dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique », Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2013).
- [56] N. Cherchour, « Modélisation d'un procédé d'oxydation anodique à courant constant des composés phénolique sur une électrode de Ta/PbO_2 », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2002).
- [57] S. Boutaren, D. Hadiouche, « Modélisation et optimisation du procédé d'oxydation électrochimique du phénol sur une électrode de plomb modifié Pb/PbO_2 », Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia (2003).
- [58] C. A. Bacha, E. Chithra, N. K. Sripriyalakshmi, Chem. Eng. J ,149 (2009) 25.
- [59] A.M.Oturan, E. Brillas, Electrochimica Acta,25 (2007) 1.
- [60] L. Ikhenache, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du zinc métallique dans un milieu salin type pile Leclanché » Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université de Bejaia, (2011).
- [61] C. A. Castro Ruiz, « Evaluation de nouveaux électrolytes à base de liquides ioniques protéiques en supercapacités asymétriques de type MnO_2 /carbone », Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2012).

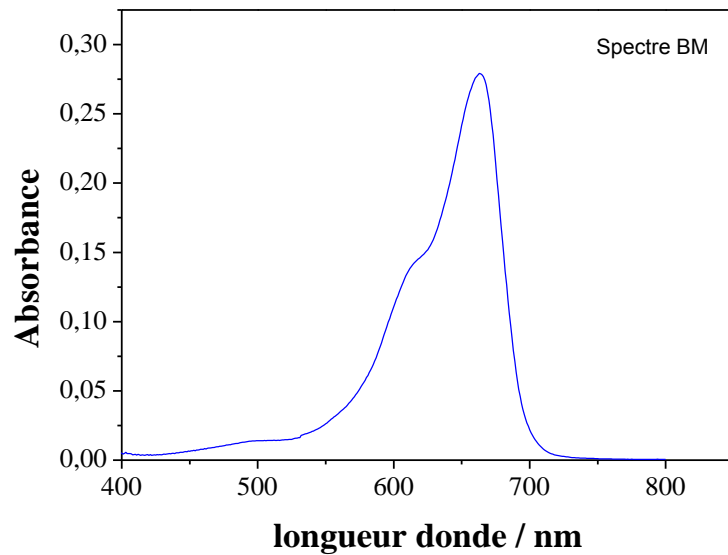
- [62] M.H. Lechasseur, « Développement d'électrodes à base d'oxyde de manganèse (MnO_2) pour application dans une supercapacité électrochimique », Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université du Québec (2010).
- [63] L. Chaal, « Caractérisation d'un composé tensioactif réducteur de fortement hydrodynamique et application à l'inhibition de l'érosion-corrosion du cuivre en présence d'écoulements forts », Thèse Doctorat de l'Université de Bejaia (2005).
- [64] C. Gabrielli, Technique de l'ingénieur, PE2 210.
- [65] L. Saint Macary, « Synthèse, mise en forme et caractérisation de matériaux à base de nanoparticules d'oxyde de zinc pour la réalisation de varistances intégrées », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France (2008).
- [66] P. Géraud, « Théorie et principe de la radiocristallographie », TECSEN, UMR CNRS 6122.
- [67] F. Rajouh, D. Tensaout, « Contribution à la recherche de la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse nanostructuré, identification et caractérisation du produit obtenu sur l'électrode de platine », Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, Université de Bejaia (2008).
- [68] S. Gougam, S. Sehaki « Elaboration de nanomatériaux : cas du MnO_2 nanostructuré, contribution à l'optimisation de sa synthèse, caractérisation structurale et cinétique », Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, Université de Bejaia (2009).
- [69] T. Magroud, A. Sadi : « Electrosynthèse du dioxyde manganèse nanostructuré et sa caractérisation », Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme d'études universitaires appliquées en Génie des Procédés option, Analyse, Université de Bejaia (2007).
- [70] W. Lemlikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation », Thèse de Doctorat, Université de Tizi ouzou (2012).

Annexe

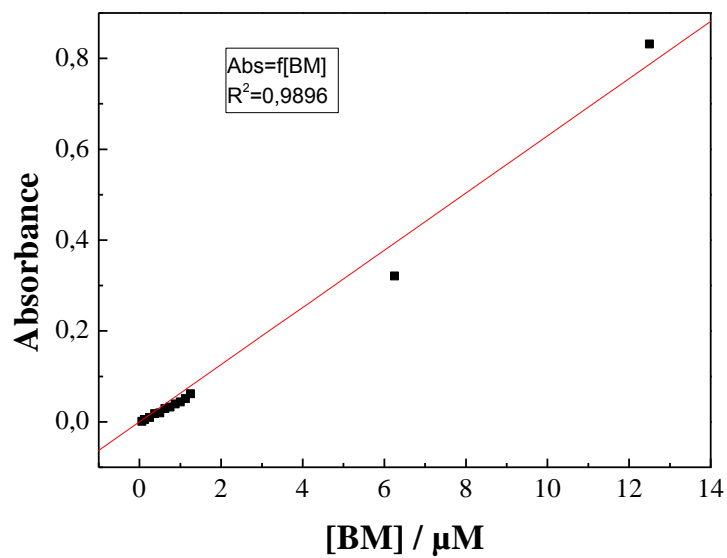
Annexe

Spectres d'absorbance des colorants

- Bleu de méthylène (BM)



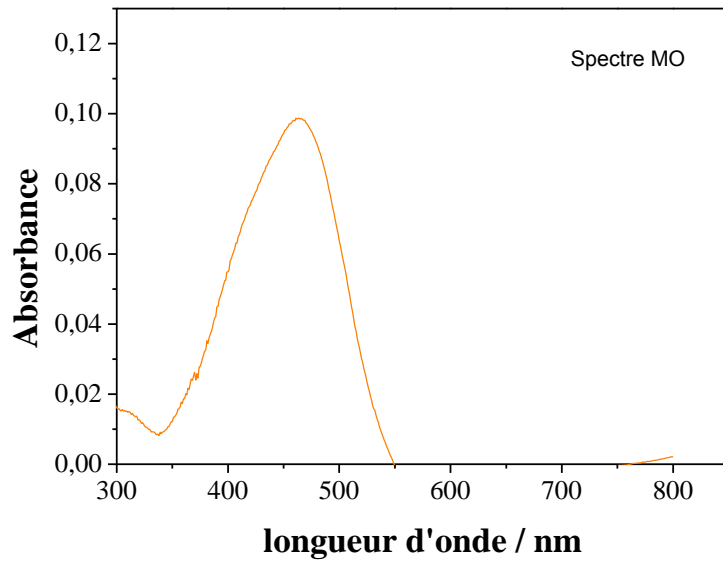
Spectre d'absorbance UV-Visible du colorant BM



Courbe d'étalonnage obtenue par spectrophotométrie UV-visible de BM

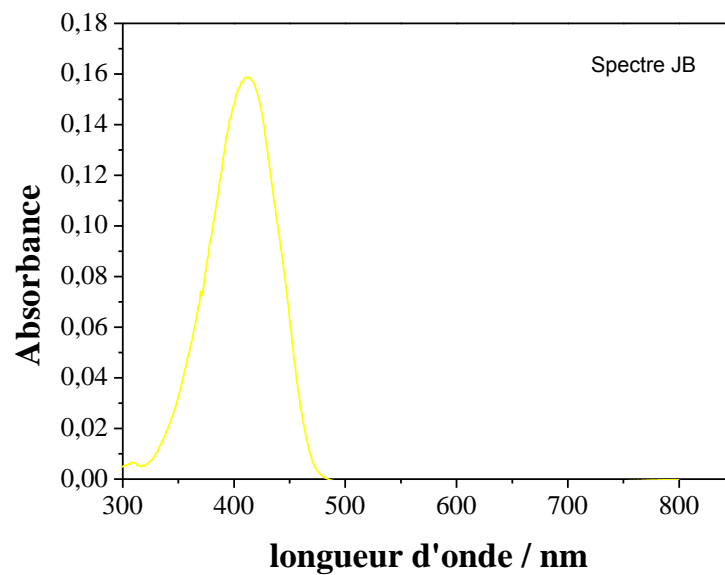
Annexe

- Méthyle orange (MO)



Spectre d'absorbance UV-Visible du colorant MO

- Jaune Brillant (JB)



Spectre d'absorption UV-Visible du colorant JB

Résumé

L'électrosynthèse de films minces du MnO_2 sur une électrode de titane à partir de solutions aqueuses de MnSO_4 et H_2SO_4 par chronoampérométrie a permis d'obtenir des films très adhérents sur cette électrode et conduisent à des électrodes modifiées stables dans les milieux acide et basique. L'application de ces films dans la dégradation de quelques composés organiques (le bleu de méthylène (BM), le méthyle orange (MO) et le jaune brillant (JB)) a prouvé leur efficacité dans le domaine de la dépollution. En effet, les résultats ont montré que l'oxydation par chronoampérométrie a permis l'élimination quasi-totale de BM en milieu acide (99,1% à pH 5) quels que soit le potentiel appliqué et la concentration initiale de BM. En revanche l'interaction des films MnO_2/Ti avec les solutions BM durant 24h a montré que le pH a un effet significatif sur le taux de décoloration avec un pH optimal de 1,8 quelle que soit la concentration initiale de BM. Les résultats sont similaires à ceux obtenus par interaction des poudres MnO_2 issues des films MnO_2/Ti et sont meilleurs par rapport à la poudre MnO_2 commerciale. Le traitement des autres colorants MO et JB en milieu acide ont montré que l'oxydation électrochimique est efficace pour l'élimination du MO avec un rendement similaire à celui de BM. L'étude de l'interaction de ces films envers ces colorants est d'une efficacité remarquable pour les trois composés organiques.

Mots clés : film mince MnO_2 , électrode, oxydation, effluents organiques.

Abstract

The electrosynthesis of thin films of MnO_2 on a titanium electrode from aqueous solutions of MnSO_4 and H_2SO_4 by chronoamperometry yielded highly adherent films on the electrode and lead to modified electrodes stable in acidic and basic media. The application of these films in the degradation of some organic compounds (methylene blue (MB), the methyl orange (MO) and the bright yellow (BY)) has proven effective in the field of pollution control. Indeed, the results showed that the oxidation by chronoamperometry allowed the almost total elimination of BM in acid medium (99.1% at pH 5) regardless of the applied potential and the initial concentration of BM. However the interaction films MnO_2/Ti with BM solutions for 24 hours showed that the pH has a significant effect on the discoloration rate with a pH optimum of 1.8 regardless of the initial concentration of MB. The results are similar to those obtained by interaction of MnO_2 powders produced films MnO_2/Ti and are best compared to the commercial MnO_2 powder. The treatment of other dyes MO and BY in an acid medium has shown that the electrochemical oxidation is effective for the removal of the MO with a similar performance to that of MB. The study of the interaction of these films to these dyes is remarkably effective for the three organic compounds.

Keywords: thin film MnO_2 , electrode, oxidation, organic effluents