

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## *Mémoire de fin d'études*

Présenté par

**Bounab Lamia & Teffah Meriem**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master II*

*En Génie des procédés*

*Option : Génie Chimique*

### *Thème*

***Synthèse de  $MnO_2$  par voie hydrothermale en vue de son application comme matériau de dépollution***

Soutenu le 06/07/2019

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> K. AOUZIA	Maître de Conférences A à l'Université de Bejaia	Présidente
M <sup>me</sup> H. TIGHIDET	Maître de Conférences B à l'Université de Bejaia	Examinatrice
M <sup>me</sup> N. CHERCHOUR	Maître de Conférences A à l'Université de Bejaia	Encadreur

**Promotion 2018-2019**

## *Remerciements*

Nos vifs remerciements vont d'emblée à Dieu tout puissant qui nous a doté d'une grande volonté et d'un savoir adéquat pour mener à bien ce modeste travail qui a été réalisés au sein du laboratoire Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE), Département de Génie des procédé, Faculté de Technologie de l'Université de Bejaia

Nous tenons à affirmer notre profonde gratitude à Madame N. CHERCHOUR, maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour les nombreux conseils scientifiques qu'elle nous a prodigués. Merci aussi pour la bonne humeur qu'elle nous a assurée tout le long de ce travail.

Nous tenons également à remercier vivement tous les membres du jury, Madame K. AOUDIA, maître de Conférences à l'Université de Bejaia qui présidera le jury de soutenance et Madame H. TIGHIDET, maître de Conférences à l'Université de Bejaia pour avoir accepté de valoriser et juger ce travail.

Enfin, on tient à remercier M<sup>me</sup> BENAMOUR pour les analyses UV-visible ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs de laboratoire pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

Nous tenons aussi à remercier Monsieur SOUSSI, maître de Conférences à l'Université de Bejaia, pour les analyses DRX.

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail en signe de respect à :

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

A ma sœurs unique : Naima

A mes frères Idris, Karim, Sofian, leurs femmes et leurs enfants pour leur soutien et leur amour.

A ma promotrice madame Chercheur.

A ma binôme Meriem et toute sa famille

A tout mes cousins et cousines

A toute ma promotion Génies des Procèdes particulièrement Génie Chimique

Enfin

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

*Lamia/B.*

# Dédicaces

*Je dédie le présent mémoire à Allah mon Dieu éternel, le clément et le  
miséricordieux, dont la grâce me permet de présenter mes travaux.*

*À mes parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour moi, et qui  
m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils  
trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*À mes chères frères : Abd el ghani, Bilal, Mourad, Amer, et le petit Amine*

*À mes précieux neveux Ritadje, Younes, Djouri jana et leur chère maman  
Amel et Fatima*

*À ma chère sœur : Lydia*

*À mon cher fiancé : Hicham qui ma soutenu et ma aidé tout au long de mon  
parcours.*

*À ma meilleur amie : Sarah et sa famille*

*À ma belle famille*

*À mes chères amies : Meuna ; Lehra, Souhila, Samia, Ibtisam, Sarah  
ainsi qu'à tous mes camarades de ma promo 2018/2019..*

*À ma binôme Lamia*

*À tous ceux qui nous sont chers au monde...*

*MERCI*

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Conditions de température et de pression hydrothermale.....	07
<b>Figure I.2 :</b> Structure cristallographique de la bixbyite .....	08
<b>Figure I.3 :</b> (a) Structure cristallographique de la pyrolusite et (b) sa morphologie .....	09
<b>Figure I.4 :</b> (a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie .....	09
<b>Figure I.5 :</b> Structure cristallographique de $\gamma$ -MnO <sub>2</sub> , (b) sa morphologie.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Structure cristallographique de $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> : (a) hollandite (2x2), (b) romanéchite (2x3) et(c) todorokite (3x3) .....	11
<b>Figure I.7 :</b> Structure de la birnessite en couches .....	12
<b>Figure II.1 :</b> (a) Molécule de phénol, (b) sa représentation tridimensionnelle]... ..	17
<b>Figure II.2 :</b> Clivage hétérolytique .....	21
<b>Figure II.3 :</b> Acidité des phénols .....	21
<b>Figure II.4 :</b> Clivage homolytique .....	21
<b>Figure II.5 :</b> Formation d'une structure de type biphenyle .....	22
<b>Figure II.6 :</b> Stabilité de l'ion phénolate .....	22
<b>Figure II.7 :</b> Différents procédés d'oxydation avancée .....	29
<b>Figure III.1 :</b> Diffractomètre Rigaku.....	31
<b>Figure III.2 :</b> Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201).....	32
<b>Figure III.3 :</b> Dispositif électrochimique.....	35
<b>Figure IV.1 :</b> Courbe de voltampérométrie cyclique sur une électrode de titane en présence de MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O (0,3M), pH 1,8, V <sub>b</sub> =10 mV.s <sup>-1</sup> et T <sub>amb</sub> .....	37
<b>Figure IV.2 :</b> Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de films MnO <sub>2</sub> /SS. ....	38
<b>Figure IV.3 :</b> Comparaison des spectres DRX des poudres de MnO <sub>2</sub> produite par voie hydrothermale à différentes conditions de synthèse.....	39
<b>Figure IV.4 :</b> Comparaison des spectres DRX des poudres de MnO <sub>2</sub> produite par voies hydrothermale et électrochimique.....	40
<b>Figure IV.5 :</b> (a) Spectre UV-visible du phénol, (b) et (c) courbes d'étalonnage à 210 nm et 270 nm respectivement .....	41

<b>Figure IV.6</b> : Effet de la concentration $[\text{PhOH}]_0$ sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à $\lambda_{210}$ et $\lambda_{270}$ respectivement, pH 2, $m_{\text{MnO}_2} = 2$ mg et $T_{\text{amb}}$ .....	42
<b>Figure IV.7</b> : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps :(a) à $\lambda_{210}$ et (b) à $\lambda_{270}$ , pH 2, $m_{\text{MnO}_2} = 2$ mg et $T_{\text{amb}}$ .....	43
<b>Figure IV.8</b> : Effet de la masse de $\text{MnO}_2$ sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à $\lambda_{210}$ et $\lambda_{270}$ respectivement, $[\text{PhOH}]_0 = 20$ $\text{mg.L}^{-1}$ , pH 2 et $T_{\text{amb}}$ .....	44
<b>Figure IV.9</b> : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps :(a) à $\lambda_{210}$ et (b) à $\lambda_{270}$ .....	44
<b>Figure IV.10</b> : Effet du pH sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à $\lambda_{210}$ et $\lambda_{270}$ respectivement, $[\text{PhOH}]_0 = 20$ $\text{mg.L}^{-1}$ , $m_{\text{MnO}_2} = 2$ mg et $T_{\text{amb}}$ .....	45
<b>Figure IV.11</b> : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps :(a) à $\lambda_{210}$ et (b) à $\lambda_{270}$ .....	46
<b>Figure IV.12</b> : Effet de la nature de l'oxydant le taux de dégradation du phénol: (a) et (b) à $\lambda_{210}$ et $\lambda_{270}$ respectivement, $[\text{PhOH}]_0 = 20$ $\text{mg.L}^{-1}$ , $m_{\text{MnO}_2} = 6$ mg et $T_{\text{amb}}$ .....	47
<b>Figure IV.13</b> : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps :(a) à $\lambda_{210}$ et (b) à $\lambda_{270}$ .....	47
<b>Figure IV.14</b> : Effet de la nature de la poudre $\text{MnO}_2$ sur le taux de dégradation du phénol: (a) et (b) à $\lambda_{210}$ et $\lambda_{270}$ respectivement, $[\text{PhOH}]_0 = 20$ $\text{mg.L}^{-1}$ , $m_{\text{MnO}_2} = 2$ mg et $T_{\text{amb}}$ .....	48
<b>Figure IV.15</b> : Tracés de $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps : (a) à $\lambda_{210}$ et (b) à $\lambda_{270}$ .....	48

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Structures cristallines des oxydes de manganèse.....	12
<b>Tableau II.1 :</b> Propriétés physiques du phénol.....	20
<b>Tableau II.2:</b> Valeurs limites de phénol des rejets industriel.....	24
<b>Tableau III.1 :</b> Produits chimiques utilisés.....	30
<b>Tableau III.2 :</b> Conditions de synthèse des échantillons de dioxyde de manganèse.....	33
<b>Tableau IV.1 :</b> la masse des échantillons synthétisé.....	36
<b>Tableau IV.2 :</b> Valeurs du taux de dégradations et de $K_{app}$ à différents concentrations initiales en phénol. pH 2, $m_{MnO_2} = 2$ mg et $T_{amb}$ .....	43
<b>Tableau IV.3 :</b> Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différentes masses de $MnO_2$ avec $[PhOH]_0 = 20$ mg.L <sup>-1</sup> , pH 2 et $T_{amb}$ .....	45
<b>Tableau IV.4 :</b> Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différents pH avec $[PhOH]_0 = 20$ mg.L <sup>-1</sup> , $m_{MnO_2} = 2$ mg et $T_{amb}$ .....	46

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

### Chapitre I

#### Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse

I.1.Généralités sur le dioxyde de manganèse.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Différentes source de MnO <sub>2</sub> .....	3
I.1.2.1. Minerais naturels (NMD).....	3
I.1.2.2.Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique(NMD).....	4
I.1.2.2.1.Dismutation des oxyde Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	4
I.1.2.2.2. Oxydation de l'hydroxyde de manganèse Mn(OH) <sub>2</sub> .....	4
I.1.2.2.3.Oxydation des sels manganeux .....	5
I.1.2.2.4. Réduction des permanganates .....	5
I.1.2.2.5.Synthèse de composé MnO <sub>2</sub> /C par oxydation des sulfat de manganèse .....	5
I.1.2.2.6. Synthèse hydrothermale de dioxyde de manganèse.....	6
I.1.2.3 Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique(EMD).....	7
I.1.3.Structure de MnO <sub>2</sub> .....	8
I.1.3.1.Structure compacts.....	8
I.1.3.2.Structure de type tunnel .....	8
I.1.3.2.1. Pyrolusite.....	8
I.1.3.2.2.Ramsdellite.....	9
I.1.3.2.3. Nsutite .....	10
I.1.3.3.Les phylломanganates.....	11
I.2.Propriété dioxyde de manganèse .....	12
I.2.1.Propriété physique .....	12



---

I.2.2. Propriété magnétique . . . . .	12
I.2.3. Propriété chimique . . . . .	13
I.2.4. Propriété électrochimique . . . . .	13
I.2.5. Propriété d'adsorption . . . . .	14
I.2.6. Propriété catalytique . . . . .	14
I.2.7. Propriété d'échange d'ion . . . . .	14
I.3. Domaine d'application du dioxyde de manganèse . . . . .	15
I.3.1. Système de stockage d'énergie . . . . .	15
I.3.2. Capteur pH . . . . .	15
I.3.3. Dépollution . . . . .	15

## **Chapitre II**

### **Généralités sur les phénols et les techniques de traitement**

II.1 Phénol et Domain d'application . . . . .	17
II.2. Classification des phénol . . . . .	18
II.2.1. Les phénol simple . . . . .	19
II.2.2. Les polyphénols . . . . .	19
II.3. Propriété des phénols . . . . .	19
II.3.1. Propriété physico-chimique . . . . .	19
II.3.1.1. Propriété physique . . . . .	19
II.3.1.2. Propriété chimique . . . . .	20
II.3.2. Propriété oxydantes . . . . .	22
II.3.3. Propriété acide –basiques . . . . .	22
II.4. Effet des phénols et leurs toxicité . . . . .	22
II.4.1. Effet sur l'environnement . . . . .	24
II.4.1.1. Milieu aquatique . . . . .	24
II.4.1.2. Atmosphère . . . . .	24
II.4.1.3. Sol . . . . .	24

---

II.4.1.4.Dégradation, produits de décomposition.....	24
II.4.1.5.Chaine alimentaire.....	25
II.4.2.Effets sur l’homme.....	25
II.5.Elimination de phénols.....	26
II.5.1.Techniques récupératives (physico-chimiques) .....	26
II.5.1.1. L’adsorption.....	26
II.5.1.2.L’extraction.....	27
II.5.1.3.L’évaporation.....	27
II.5.1.4.Séparation membranaire.....	27
II.5.2.Techniques destructives.....	28
II.5.2.1 Traitements biologiques.....	28
II.5.2.2.Procède d’oxydation avancée(POA) .....	28

### **Chapitre III**

#### **Techniques et conditions expérimentales**

III.1. Produits chimique utilisés.....	30
III.2.Méthode d’analyse .....	30
III.2.1.La diffraction des rayons X(DRX).....	30
III.2.2 Analyse par spectroscopie UV-visible.....	31
III.3.Méthode de synthèse .....	32
III.3.1 Synthèse par voie hydrothermales.....	32
III.3.2. Synthèse électrochimique .....	33
III.3.2.1. Techniques de synthèses .....	33
III.3.2.1.1.Voltampérométrie.....	33
III.3.2.1.2.Chronoampérométrie.....	34
III.3.2.2.Electrode des dispositifs expérimental utilisés.....	34
III.3.2.3.Mode opératoire .....	35
III.4.Application de MnO <sub>2</sub> pour la dégradation du phénol.....	35

---

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

IV.1.Synthèse et caractérisation des poudre de MnO <sub>2</sub> .....	36
IV.1.1.Synthèse hydrothermale.....	36
IV.1.2.Synthèse électrochimique.....	37
IV.1.3.Caractérisation structural par DRX des poudre synthétisées.....	38
IV.2. Dépollution du phénol.....	40
IV.2.1.Influence des paramètres opératoire .....	41
IV.2.1.1. Influence de la concentration initiale en phénol.....	41
IV.2.1.2.Influence de la masse de MnO <sub>2</sub> .....	43
IV.2.1.3.Influence du pH.....	45
IV.2.1.4.Influence de la nature de l'oxydent.....	46
IV.2.2. Dégradation du phénol par interaction des poudres MnO <sub>2</sub> hydrothermale et Electrochimique (MnO <sub>2</sub> /SS et MnO <sub>2</sub> commerciale). .....	48
<b>Conclusion</b> .....	50

### Références bibliographiques



# **Introduction**

## Introduction

Depuis longtemps, la présence de matières organiques dans les eaux de rejets industriels constituait un problème environnemental sévère si elles sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. Les phénols sont des dérivés du benzène qui possèdent un groupement hydroxyle ( $-OH$ ) lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Leur rejet est indésirable en raison de leurs fortes actions, leurs toxicités et leurs odeurs désagréables produites particulièrement lors de la chloration de l'eau [1].

Plusieurs procédés de traitement ont été proposés afin de limiter les rejets des eaux chargées en phénol. On distingue les procédés classiques et les procédés modernes dits procédés d'oxydation avancée (POA). Par ailleurs, de nouvelles techniques respectueuses de l'environnement, sont intéressantes et des travaux de recherche dans ce domaine sont en développement croissant.

Les oxydes de manganèse existent naturellement sous forme de différentes variétés cristallographiques. D'autres, plus nombreuses encore, peuvent être obtenues au laboratoire par divers procédés physico-chimiques [2]. Le dioxyde de manganèse, de son côté, a connu aussi un véritable essor grâce d'une part à l'importance de ses propriétés relatives aux nanomatériaux et d'autre part au large domaine de ses applications, notamment dans l'industrie des piles, en métallurgie dans l'élaboration d'aciers et d'alliages et comme matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques [3].

L'objectif de notre travail est double. Dans un premier temps, on s'intéresse à la synthèse des poudres de dioxyde de manganèse par voie hydrothermale et électrochimique et sa caractérisation et dans un second temps à l'application du  $MnO_2$  comme matériau de dépollution et le polluant étudié est le phénol.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique sur le dioxyde de manganèse, ses propriétés, ses procédés de synthèse et domaines d'application.

Le deuxième chapitre est consacré aux généralités sur les phénols et leurs traitements.

Dans le troisième chapitre on présente des différentes techniques et conditions expérimentales utilisées.

Le dernier chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée aux résultats de la synthèse hydrothermale de la poudre de MnO<sub>2</sub> synthétisé, ainsi que la synthèse électrochimique des films de MnO<sub>2</sub>. La deuxième est attribuée à la cinétique de l'absorption du phénol avec des différentes poudres synthétisées.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble des résultats importants obtenus de cette étude.



# Chapitre I

## Chapitre I

### Synthèse bibliographique sur le dioxyde de manganèse

#### I.1. Généralités sur le dioxyde de manganèse

##### I.1.1. Définition

Le manganèse est un élément chimique réactif, présent majoritairement sous forme ionique  $Mn^{2+}$  très mobile, ou sous forme oxydée (trivalent et tétravalent, pentavalent, hexavalent et heptavalent). La teneur moyenne de l'écorce terrestre en manganèse est de 0,12 % (en masse) [4,5]. Dans les minerais, il est souvent associé au fer. Ces deux éléments ayant une structure électronique très proche dans les géomatériaux (essentiellement divalent et trivalent), ils ont des propriétés chimiques similaires. Les oxydes de manganèse, composés stables, sont des minéraux noirs assez communs sur terre. Le manganèse se présente sous différents minerais : sous forme d'oxyde ou hydroxy des (pyrolusite  $MnO_2$ , hausmannite  $Mn_3O_4$ , manganite  $MnOOH$ , ...etc.), sous forme de carbonate (rhodocrosite,  $MnCO_3$ ) ou encore de silicate (rhodonite  $MnSiO_3$ , braunite  $Mn_7SiO_2$ ). Tous ces minéraux ont une grande stabilité thermodynamique [6].

##### I.1.2. Différentes sources de $MnO_2$

Le dioxyde de manganèse a quatre principales sources qui sont : les minerais naturels (NMD : Natural Manganèse Dioxyde), les produits obtenus par oxydations chimiques (CMD : Chemical Manganese Dioxide) de sels manganésés ou électrochimiques (EMD : Electrolytic Manganese Dioxide) et les produits activés obtenus par traitement de minerais naturels (AMD : Activated Manganese Dioxide) [6].

##### I.1.2.1. Minerais naturels (NMD)

Les gisements de manganèse sont relativement importants, les principaux minerais caractérisés par une teneur en  $MnO_2$  élevée existent au Ghana, au Caucase (ex-URSS), en Grèce (mine de SKALISTIRI), au Maroc (gisement d'Imine et BOURAFA), au Mexique (Piedra Negra) et au Gabon (Moanda jusqu'à 80% de  $\gamma$ - $MnO_2$  [5,6]). Si la teneur en  $Mn^{4+}$  du minerai est insuffisante, le composé subit une réduction par traitement chimique entre 600°C et 800°C en présence ou non d'agent réducteur. Les oxydes obtenus  $Mn_2O_3$  et  $Mn_3O_4$ , sont ensuite solubilisés dans l'acide sulfurique ou perchlorique chaud, la dismutation de solutions



aqueuses obtenues entraîne la formation d'un dioxyde électrochimiquement actif et d'un sel manganéux en solution dans l'acide utilisé, cette réaction peut s'écrire :



Pour augmenter les performances électrochimiques des NMD, un nombre important de procédés industriels chimiques ou électrochimiques ont été brevetés permettant la synthèse de matériaux appelés CMD « Chemical Manganese Dioxide » ou EMD « Electrochemical Manganese Dioxide » [7,8]. Ces matériaux possèdent une symétrie hexagonale, mais ils sont en général peu cristallisés, et ils sont toujours la résultante d'une intercroissance pyrolusite-ramsdellite.

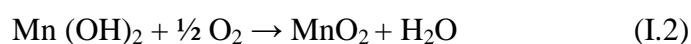
La morphologie, la structure et la composition des oxyde de manganèse peuvent être modifiées sous l'effet d'un traitement thermique E. Chalmin a pu synthétiser plusieurs variétés d'oxydes de manganèse à partir de manganite naturelle ( $\text{MnOOH}$ ) qu'il a porté à différents températures [9].

#### **I.1.2.2. Dioxyde de manganèse obtenu par voie chimique (CMD)**

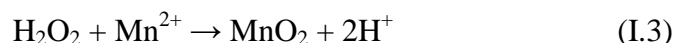
Différentes variétés cristallographiques de  $\text{MnO}_2$  peuvent être obtenues au laboratoire par divers procédés physico-chimique, chimique et électrochimiques. La réactivité du  $\text{MnO}_2$  dépend de la méthode de son obtention [10]. Un très grand nombre d'auteurs ont synthétisé des dioxydes de manganèse par différentes réactions chimiques, les procédés les plus adoptés sont [5,6]:

**I.1.2.2.1. Dismutation des oxydes  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  :** La dismutation des oxydes  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , dont le principe est utilisé pour l'activation des minerais naturels, est également une méthode de synthèse chimique. Giovanoli et ses collaborateurs [11]. Ont synthétisé des dioxydes par dismutation de solutions de  $\text{Mn}^{3+}$  dans un excès d'acide nitrique [5,6].

**I.1.2.2.2. Oxydation de l'hydroxyde de manganèse  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  [6] :** Plusieurs chercheurs ont synthétisé du  $\text{MnO}_2$  par l'oxydation du  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  dans l'air en l'absence de  $\text{Cl}_2$  ou l'oxygène gazeux. La méthode adoptée est un bullage du gaz oxydant à travers l'hydroxyde en suspension aqueuse. Le bilan suivant correspond à l'oxydation de l'hydroxyde manganéux par l'oxygène en milieu basique:



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



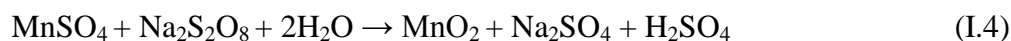
**I.1.2.2.3. Oxydation des sels manganoux :** L'oxydation des sels manganoux en solution aqueuse par divers agents oxydants a été utilisée par de nombreux auteurs pour synthétiser différents dioxydes. Elle est généralement réalisée en milieu acide pour agents oxydants des chlorates, des borates, des sulfates. Un procédé de synthèse chimique est basé sur la décomposition thermique du carbonate de manganèse  $\text{MnCO}_3$ . La réaction est réalisée à l'air à des températures voisines de 300 °C [12,13]. Le  $\text{MnO}$  obtenu par la décomposition thermique du  $\text{MnCO}_3$  est oxydé en  $\text{MnO}_2$  en utilisant une solution d'hypochlorite de sodium  $\text{NaOCl}$  à 10%

Le  $\text{MnO}_2$  catalytique (CMD) peut être synthétisé par oxydation du  $\text{MnO}_3$  à 300 °C. Cette variété de dioxyde de manganèse n'est pas demandée dans l'industrie des piles vu sa faible densité ( $1,23 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [9,14].

**I.1.2.2.4. Réduction des permanganates :** Un grand nombre de réduction agit sur les permanganates pour former des dioxydes. Le  $\text{MnO}_2$  actif peut aussi être synthétisé par réduction de manganates de potassium avec le tétrahydroborates de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) en milieu alcalin. Sachant que chaque méthode de synthèse conduit à un dioxyde de manganèse « légèrement différent ». Le  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  peut être obtenu par réduction des permanganates dans une solution de  $\text{MnSO}_4$  portée à ébullition. La synthèse de  $\alpha$ ,  $\sigma$ - $\text{MnO}_2$  peut être obtenue par addition de goutte à goutte de  $\text{HCl}$  à la solution de permanganate de potassium portée à ébullition. Un très grand nombre de CMD est donc disponible, leurs caractéristiques tant structurales que physico-chimiques sont différentes, rendant leur classification très ardue [5,9,15].

#### **I.1.2.2.5. Synthèse de composite de $\text{MnO}_2/\text{C}$ par oxydation des sulfates de manganèse**

On peut synthétiser un mélange de  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ /carbone par oxydation des sulfates de manganèse en présence de persulfates de sodium et de carbone graphite dispersé dans une solution d'acide sulfurique et nitrique. La réaction de synthèse est la suivante :



L'analyse du produit obtenu par la diffraction de rayon X (DRX), confirme qu'il est composé de  $\text{MnO}_2$ , de structure gamma, et de graphite. Le  $\gamma\text{-MnO}_2/\text{C}$  obtenu possède une capacité de décharge meilleure que celle du  $\gamma\text{-MnO}_2$  obtenu par le procédé électrochimie EMD [9,16,17]. Des oxydes de manganèse actifs peuvent être aussi synthétisés par oxydation des sels de manganèse en présence d'agents oxydants tels que les chlorates de sodium. Le  $\gamma\text{-MnO}_2$  est obtenu par oxydation du  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{HNO}_3$  en ajoutant en petites quantités de persulfate d'ammonium, le mélange est porté à la température de  $60^\circ\text{C}$  [17].

#### I.1.2.2.6. Synthèse hydrothermale du dioxyde de manganèse

##### ➤ Définition

Le processus hydrothermal peut être défini comme étant une réaction hétérogène dans un système fermé en présence de solvant aqueux ou d'agents minéralisants dans les conditions de haute pression et de température servant à dissoudre et à recristalliser des matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires.

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies chimiques d'élaboration d'oxydes métalliques par des conditions de température et de pression mises en œuvre. Le mécanisme de base de ces réactions est la dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs, sels et hydroxydes, la nature chimique des précurseurs et les réactions mises en jeu sont parfois semblables à celles des autres méthodes à pression atmosphérique, mais l'influence des facteurs pression et température consiste à favoriser la cristallinité des particules solides formées par nucléation et croissance. De plus, la synthèse des matériaux par des réactions à l'état solide est habituellement exécutée à température élevée, par conséquent seules les liaisons ions-covalents fortes sont alors impliquées dans la formation des composés, menant thermodynamiquement aux phases stables et denses [18].

##### ➤ Exemple de synthèse hydrothermale de $\text{MnO}_2$

Le dioxyde de manganèse ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) peut être synthétisé par voie hydrothermale par un mélange de solution de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24-46h. Les poudres obtenues sont filtrées, rincées à l'eau distillée afin d'enlever les sulfates d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , produits par la réaction puis séchées à  $60^\circ\text{C}$  pendant 24h [9].

##### ➤ Avantages et inconvénients de la synthèse hydrothermale

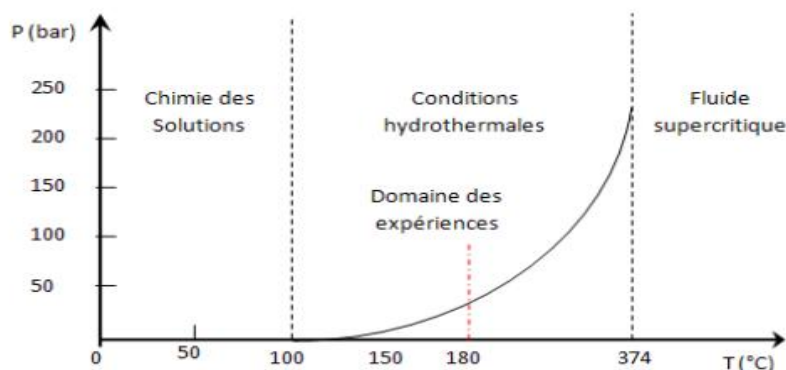
Les avantages principaux de la méthode hydrothermale et que les interactions faibles (liaison hydrogène, Van der Waals, ...etc.) ne sont pas supprimées. Elles sont impliquées dans l'auto -

assemblage des précurseurs moléculaire et pouvant jouer un rôle importante pendant la formation de réseau. Il peut être utilisée pour obtenir des produits très homogènes tels que des poudre fines, de grande pureté, de bonne qualité cristalline, avec stœchiométrie à une morphologie contrôler [19]. La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés et les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves.

### ➤ Conditions de synthèse hydrothermale

Le domaine de la température dans les conditions hydrothermales est entre 100 °C et 374 °C (température critique de l'eau) et la solubilité peut être gouvernée par la pression. En effet, la synthèse par voie hydrothermale a des conditions modérées par rapport à la synthèse par la voie de la chimie des solutions et le fluide supercritique.

L'élaboration des matériaux par voie hydrothermale est principalement induite par la grande différence de solubilité des composés inorganiques et/ou organiques à l'état subcritique par rapport à l'état supercritique. Pour une température inférieure à la température critique  $T_c$ . La pression varie en fonction exponentielle allant d'environ quelques bar jusqu'à 250 bar comme illustré sur la Figure I.1 ci-dessous.

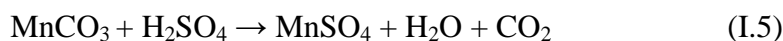


*Figure I.1 : Conditions de température et de pression hydrothermale [19].*

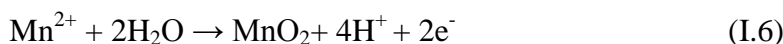
### I.1.2.3. Dioxyde de manganèse obtenu par voie électrochimique (EMD)

La méthode de synthèse électrochimique a fait l'objet de plusieurs travaux. Le  $MnO_2$  peut être obtenue par une oxydation anodique des sels de manganèse en milieu acide ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$  et  $HNO_3$ ).

Les sulfates de manganèse  $MnSO_4$  sont d'abord préparés à partir d'un minerai de  $MnCO_3$ . Le minerai subit une opération de broyage et de séchage. Par la suite, le contenu est dissous dans l'acide sulfurique selon la réaction suivante [5,15]:



La réaction globale de formation de  $\text{MnO}_2$  par voie électrochimique s'écrit :



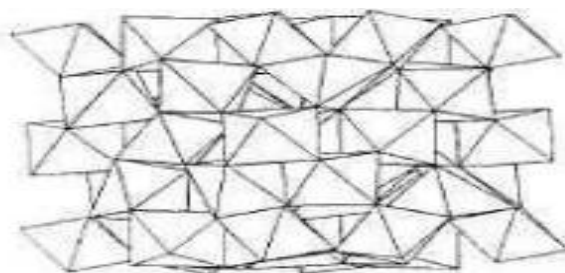
Le  $\text{MnO}_2$  obtenu par oxydation anodique des sels de manganèse a fait l'objet de plusieurs travaux avec une densité de courant variable et en utilisant différents substrats comme par exemple : le titane, le carbone vitreux et le platine [5,10,20].

### I.1.3. Structure de $\text{MnO}_2$

Il existe des oxydes de manganèse de composition simple contenant exclusivement de l'oxygène et du manganèse, et d'autres peuvent contenir différents cations étrangers (Ba, Ca, Co, K, Pb, Na, Mg, Zn, Al, Li) ainsi que des molécules d'eau dans le cas de structure à large tunnel ou en couche.

#### I.1.3.1. Structure Compacte

Parmi les oxydes ayant cette structure on distingue l'akhtenskite  $\varepsilon\text{-MnO}_2$ , la hausmannite  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et la bixbyite  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ou  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$  [6] illustrée sur la Figure I.2. Dans cette dernière, deux types d'octaèdres de  $\text{Mn}^{3+}$  (distingués par la distance Mn-O) sont reliés par les sommets, pour former une structure complexe. L'oxyde pur  $\text{MnO}_3$  est une phase synthétique pouvant être obtenue par traitement thermique du manganite et de la pyrolusite. A noter que le degré d'oxydation du Mn est III et celui de Fe est III. Le système cristallin de cet oxyde est orthorhombique ou cubique.



*Figure I.2 : Structure cristallographique de la bixbyite [9]*

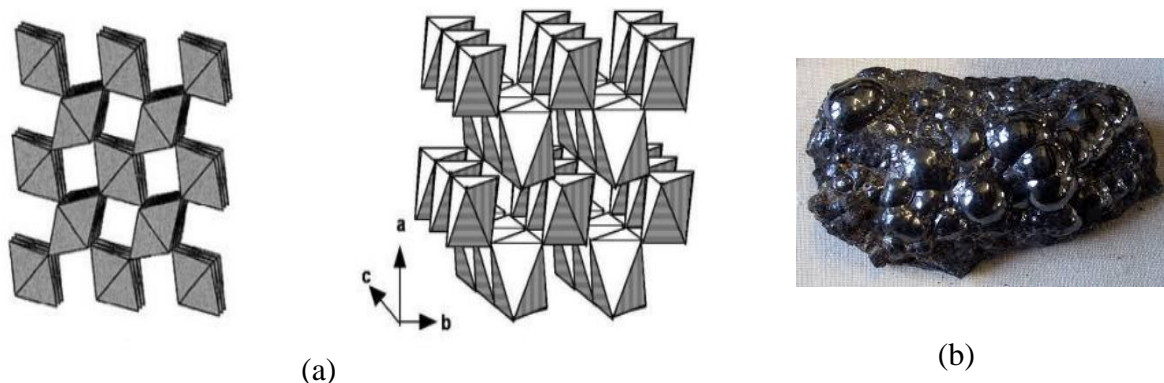
#### I.1.3.2. Structure de type "Tunnel"

##### I.1.3.2.1. Pyrolusite

La pyrolusite est de formule  $\beta\text{-MnO}_2$ , son nom vient du grec : « pyros ». Sa structure est de type rutile, les octaèdres sont reliés par les arêtes pour former des chaînes parallèles à l'axe c. Ces chaînes sont elles-mêmes reliées par les sommets pour former des tunnels de section

(1x1), un octaèdre (2,2 Å) de côté (Figure I.3). Tous les octaèdres sont équivalents, la moyenne de la distance Mn-O est de 1,88 Å. Le paramètre de maille c (2,87 Å) représente la distance interatomique Mn-Mn. La structure est basée sur un réseau hexagonal compact d'oxygènes. Le groupe d'espace de la pyrolusite est  $P4_2/mnm$ , et les valeurs des paramètres structuraux sont :  $a = b = 4,404 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,873 \text{ \AA}$  [8,21].

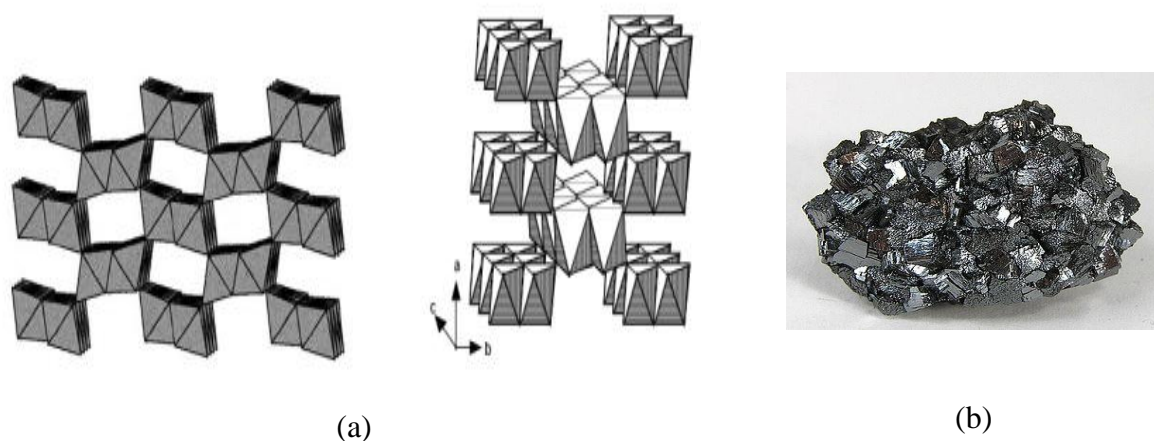
Le degré d'oxydation du Mn est  $4^+$ . Le système cristallin de la pyrolusite est quadratique et Réduite sous forme de poudre sa couleur noire [9].



**Figure I.3 :** (a) Structure cristallographique de la pyrolusite et (b) sa morphologie [9]

#### I.1.3.2.2. Ramsdellite

La ramsdellite  $R\text{-MnO}_2$  est un composé polymorphe de la pyrolusite, cet oxyde possède des tunnels de section (1x2) et une symétrie orthorhombique (Figure I.4). Seules la ramsdellite et la pyrolusite sont des composés stœchiométriques, dits simples [2,3,9,22].



**Figure I.4 :** (a) Structure cristallographique de la ramsdellite, (b) sa morphologie [3].

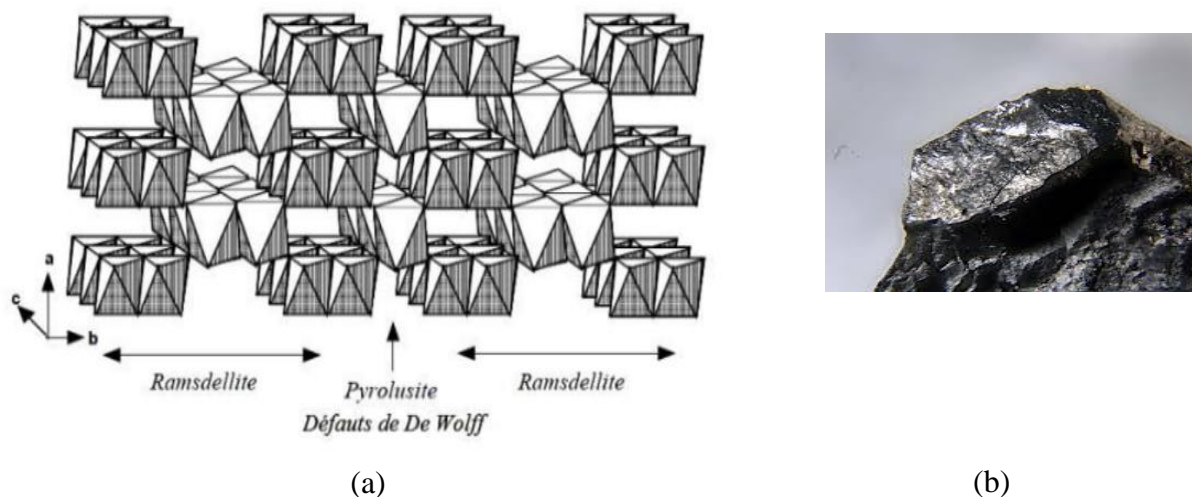


### I.1.3.2.3. Nsutite

La nsutite  $\gamma\text{-MnO}_2$  ou NMD « Natural Manganèse Dioxyde » est également un polymorphe constitué d'une intercroissance de pyrolusite et de ramsdellite. Les segments sont alternés selon une certaine périodicité (Figure I.5). Ces deux minéraux sont considérés comme rares mais peuvent se trouver en mélange avec la pyrolusite ou d'autres oxydes [9].

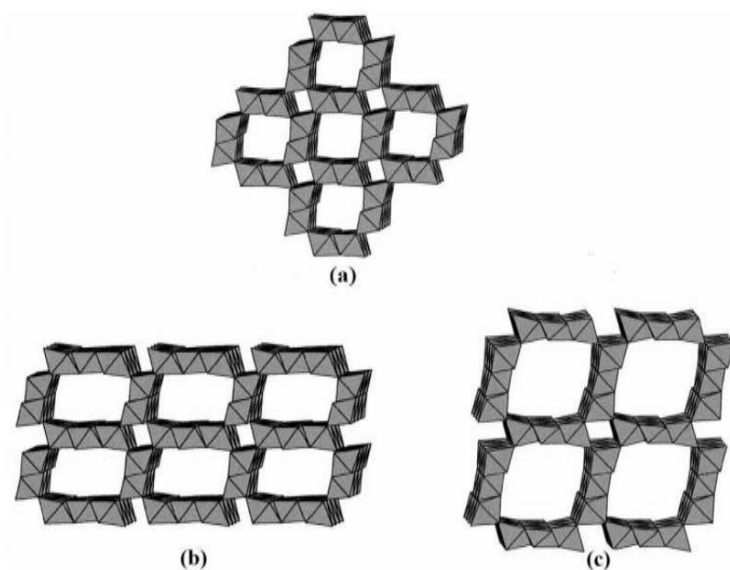
La nsutite ou, est un minéral très répandu à travers le monde. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stœchiométrique  $\text{MnO}_{2-x}$  [8,23].

La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai. De ce fait, on constate des valeurs de  $x$  très variable ( $0 < x < 0,1$ ). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques [8,24].



**Figure I.5 :** Structure cristallographique de  $\gamma\text{-MnO}_2$ , (b) sa morphologie [7,8].

D'autres structures de  $\text{MnO}_2$  sont composées de chaînes reliées par les sommets pour former des tunnels de section  $(2 \times 2)$  comme la variété  $\alpha\text{-MnO}_2$  qui est un terme générique retenu pour décrire les phases  $\text{A}_{1-2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}x\text{H}_2\text{O}$  avec A :  $\text{Ba}^{2+}$  pour l'hollandite,  $\text{K}^+$  pour la cryptomélane,  $\text{Pb}^{2+}$  pour la coronadite, des tunnels de section  $(2 \times 3)$  comme la romanéchite ( $\text{Ba}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}x\text{H}_2\text{O}$ ), ou encore des tunnels de section  $(3 \times 3)$  comme la todorokite ( $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6\text{O}_{12} \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$ ) (voir Figure I.6) [8,25].



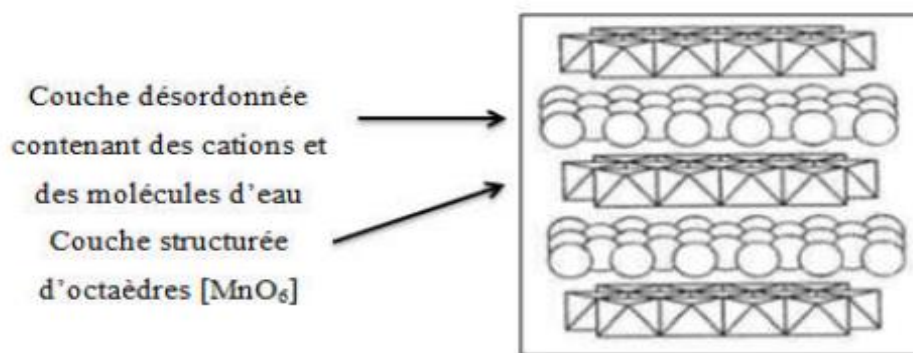
**Figure I.6 :** Structure cristallographique de  $\alpha\text{-MnO}_2$ : (a) hollandite (2x2), (b) romanéchite (2x3) et (c) todorokite (3x3) [3].

### I.1.3.3. Les phyllomanganates

Les phyllomanganates sont des oxydes mixtes également nommés  $\delta\text{-MnO}_2$  et sont constitués d'une alternance de couches d'octaèdres  $[\text{MnO}_6]$  bien structurées et de couches de nature variable selon le minéral mais plutôt désordonnées. Les différences de formule chimique proviennent de la nature du cation intercouche, du nombre de molécules d'eau, du taux de lacunes de Mn intra couche et de la valence du Mn. Composés non stœchiométriques, ils sont de composition très variable et le manganèse peut se trouver sous divers états de valence (IV, III, II) et souvent en mélange. La vernadite, symbolisée  $\delta\text{-MnO}_2$ , est un oxyde peu cristallin et naturellement finement divisé de structure non déterminée) [9].

Le groupe birnessite illustré sur la Figure I.7 représente la majeure partie des phyllomanganates et apparaît dans une large variété d'environnement géologique. Les birnessites (monoclinique) sont souvent faiblement cristallines ou possèdent des cristaux de très petite taille, ce qui rend leur détermination difficile. Leur composition chimique peut être très variable. Un certain nombre de ces phyllomanganates est obtenu de manière synthétique et n'existe pas à l'état naturel. On peut citer, entre autres, différents types de birnessite [9].





*Figure I.7 : Structure de la birnessite en couches [9]*

## I.2. 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 [26,27].

### I.2.1. Propriétés physiques

Les dioxydes de manganèse sont des semi conducteurs. La conductivité électrique croît avec l'augmentation de la température selon la relation :

$$\sigma = A \cdot \exp(-B/T) \quad (I.7)$$

A : constante,

$\sigma$ : conductivité,

T : température,

B : induction magnétique,

La conductivité augmente exponentiellement quand la teneur en eau présente dans la structure cristalline de  $MnO_2$  diminue [5,26,27].

### I.2.2. Propriétés magnétiques

Les dioxydes de manganèse sont des éléments paramagnétiques à cause de l'existence de trois électrons célibataires sur la sous couche 3d de l'ion  $Mn^{4+}$ . L'étude des propriétés magnétiques des dioxydes de manganèse montre que la susceptibilité magnétique peut être utilisée pour identifier les différents types de  $MnO_2$ . Un classement par ordre décroissant de la susceptibilité paramagnétique est donné selon l'ordre suivant [5,26,27] :

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

### I.2.3. Propriétés chimiques

Le dioxyde de manganèse présente les propriétés chimiques suivantes [10,28]:

- Le dioxyde de manganèse, de masse molaire  $86,94 \text{ g.mol}^{-1}$ , existe sous au moins 6 variétés allotropiques, avec des formes cristallines et des états d'hydratation différents lesquelles sont illustrée dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1** : Structures cristallines des oxydes de manganèse [29].

Type	Structure cristalline, description
MnO	Sel de roche, cubique face centrée
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bixbyite)	Cubique centré
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (hausmannite)	Spinnelle, tétragonale
α – MnO <sub>2</sub> (psilomelane)	monoclinique
β – MnO <sub>2</sub> (pyrolusite)	Structure rutile
β – MnO <sub>2</sub> (ramsdellite)	Proche de structure rutile
γ – MnO <sub>2</sub> (nsutite)	Enchevêtrement irrégulier de couches de pyrolusite et ramsdelite
η – MnO <sub>2</sub>	Variante de γ – MnO <sub>2</sub>
δ – MnO <sub>2</sub> (phylломanganate)	birnessite
ε – MnO <sub>2</sub>	Regroupement hexagonal d'anions avec Mn <sup>4+</sup> statistiquement répartis sur la moitié des interstices octaédriques disponibles

Le dioxyde de manganèse est insoluble dans l'eau et dans les acides nitrique et sulfurique;

- Il se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique froid, avec dégagement de chlore ;
- Le dioxyde de manganèse se décompose vers 535 °C avec dégagement d'oxygène et formation de sesquioxyde de manganèse (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ;
- C'est un composé très réactif en raison de son pouvoir oxydant puissant ;
- Il peut réagir vivement à chaud sur de nombreuses substances réductrices notamment le soufre, le sulfure d'hydrogène, les sulfures, ... etc. Il joue également un rôle d'oxydant vis-vis de certains acides ;
- Les chlorates, le peroxyde d'hydrogène, l'acide peroxosulfuriques peuvent réagir de manière explosive avec le dioxyde de manganèse.

### I.2.4. Propriétés électrochimiques

Le dioxyde de manganèse est utilisé comme cathode dans les piles salines ou alcalines, en présence de carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augment la conductivité électrique [5,9,30].

### I.2.5. 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. 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 manganéux. L'oxyde des matières organiques par  $MnO_2$  jouerait un rôle important dans les processus de dégradation des composés organiques [5,10].

### I.2.6. 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. Le  $MnO_2$  est aussi utilisé pour la décomposition catalytique de l'eau oxygénée, la production de chlore par décomposition de l'acide chlorhydrique et comme matériau de filtration catalytique pour l'élimination de fer et du manganèse dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine. Ce matériau catalytique joue à la fois le rôle d'adsorbant et d'échangeur d'électrons. Les ions manganéux, présents dans les eaux souterraines, sont oxydés en oxyde de manganèse et retenus dans le filtre. Compte tenu du pouvoir oxydant des oxydes de manganèse, les ions iodures sont susceptibles d'être oxydés en iode actif. Les oxydes de manganèse joueraient en effet le rôle de catalyseur en polarisant la molécule d'iode ce qui augmente la réactivité des molécules vis-à-vis des composés organiques. Des réactions d'oxydation peuvent également se produire avec les matières organiques naturelles [10,31].

### I.2.7. Propriétés d'échange d'ions

De nombreux chercheurs ont confirmé que les potentiels d'électrodes de  $MnO_2$  sont liés à leur propriété d'échange d'ion où les surfaces des particules de  $MnO_2$  peuvent être hydroxylées par hydratation des sites en surface. La présence de groupes hydroxyle sur la surface des particules de  $MnO_2$  favorise la réaction d'échange d'ion, un cation est alors adsorbé et un ion hydrogéné est libéré ; un équilibre de réaction d'échange d'ion s'établit entre le groupement  $-OH$  et les ions en solution ; ce mécanisme d'échange propose ne considéré 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 introduit, c'est peut être une des raisons pour lesquelles les performances de décharge de  $MnO_2$  de taille nanométrique sont améliorées par rapport à celles de  $MnO_2$  de taille normale avec les mêmes formes cristallines [10,31].

### **I.3. Domaine d'application du dioxyde de manganèse**

Le  $MnO_2$  attire de plus en plus l'intérêt scientifique comme matériau peu coûteux et non toxique pour des applications potentielles dans la dépollution, les systèmes de stockage d'énergie et comme capteur pH [10].

#### **I.3.1. Systèmes de stockages d'énergie**

L'utilisation principale du dioxyde de manganèse reste celle destinée à l'industrie des piles notamment les piles alcalines 1,5 V. Ce type de piles a une durée de vie plus longue que celle des piles Leclanché plus connues sous le nom de piles salines ou piles sèches. Le dioxyde de manganèse ( $Li-MnO_2$ ) est aussi utilisé dans les piles primaires au lithium commerciales. Leur Tension délivrée varie de 1,5 à 3,7 V soit plus du double de celle délivrée par les piles salines et alcalines. Elles sont de consommation courante, utilisées dans les appareils électroniques, les appareils photos, ....etc. Les applications des batteries secondaires au lithium concernent le marché des portables électroniques de grande consommation à savoir le téléphone, l'ordinateur,....etc. [10].

#### **I.3.2. Capteurs pH**

La mesure du pH joue un rôle très important dans les laboratoires, l'industrie et en médecine. Des efforts continus traitant de l'élaboration des capteurs plus petits, moins coûteux et moins fragiles pour fournir des réponses stables. Il est aussi important de proposer des méthodes de synthèse rapides et reproductibles de ces capteurs ainsi que d'élargir leur domaine de stabilité en fonction du pH et de la température [10].

#### **I.3.3. Dépollution**

Il a été reporté que le dioxyde de manganèse synthétisé par différents procédés peut être utilisé comme un matériau catalytique pour la dépollution des effluents organiques et des métaux lourds [10]:

##### **➤ Métaux lourds**

Traitement des eaux chargées en métaux lourds et déchets radioactifs ( $\delta-MnO_2$  Hydrothermal). Le dioxyde de manganèse est également utilisé pour la décomposition de  $H_2O_2$  (nanotiges de  $\beta-MnO_2$  produites par décomposition thermique), ou encore la réduction

de l'oxygène ( $\text{MnO}_2$  chimique) et comme filtre pour l'élimination des polluants atmosphériques.

➤ **Effluents organiques**

On distingue l'oxydation des glucides ( $\text{MnO}_2$  électrolytique), l'oxydation du phénol (nano fils de  $\beta\text{-MnO}_2$  hydrothermal), la dégradation des colorants phénoliques contenus dans les eaux résiduaires ( $\delta\text{-MnO}_2$  électrochimique et hydrothermal) [5,31,32].

Dans notre étude nous nous intéressons à la synthèse par voie hydrothermale des poudres de dioxyde de manganèse en vue de son application pour le traitement des eaux chargées en substances polluantes notamment le phénol. Des généralités sur ce polluant sont développées dans le prochain chapitre.



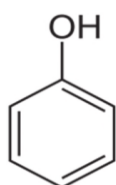
# Chapitre II

## Chapitre II

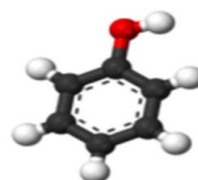
### Généralités sur les phénols et les techniques de traitement

#### II.1. Phénol et domaine d'application

Le phénol est un corps composé de formule  $C_6H_5OH$  (voir Figure II.1), se présentant sous forme d'un solide cristallisé blanc, à très forte odeur, très toxique, extrais du goudron de houille ou obtenu par synthèse à partir du benzène, utilisé en solution comme antiseptique et dans l'industrie pour diverses préparations (notamment conservateurs, colorants) ou encore comme désinfectant. Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Il a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. La communauté européenne a utilisé en 2006 environ deux millions de tonnes du phénol [33]. Le phénol est utilisé pour produire du Bisphénol A, de l'oxyde de polyphénylène (pour résines époxy et polycarbonate), des résines phénoliques (matériaux composites) des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone).



(a)



(b)

**Figure II.1 :** (a) Molécule de phénol, (b) sa représentation tridimensionnelle [34].

Le phénol est aussi utilisé dans d'autres domaines tels que la fabrication de médicaments, de résines, de produits chimiques, de caoutchouc, d'engrais, de coke, de décapants pour peinture, de parfums, de désinfectants, de colorants de bactéricides, de fongicides et le raffinage d'huiles. Les phénols sont largement présents dans l'environnement en raison de leur présence dans les effluents de nombreux processus industriels [1,35,36].

Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire. A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par la méthode Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [37].

## II.2. Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et/ou méthoxyles [38]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à deux groupes principaux [1].

### II.2.1. Les phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols, ...etc. Les chlorophénols, par exemple, sont des composés organiques dans lequel le noyau phénolique est substitué en différentes manières par un ou plusieurs atomes de chlore remplaçant l'hydrogène du cycle aromatique. Ils servent pour produire des intermédiaires dans la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols comme les herbicides, les colorants, les pigments et les résines [1].

Dans les stations d'épuration, les phénols peuvent se retrouver dans les eaux de surface destinées à la préparation d'eau potable. Après désinfection de cette eau par le chlore ou ses dérivés, les composés phénoliques peuvent générer des chlorophénols. Aussi, certains chlorophénols sont utilisés comme fongicides, antiseptiques, désinfectants et agents antigommage pour l'essence. D'autre part, comme la plupart des composés phénoliques, les chlorophénols sont toxiques pour les milieux aquatiques. A certains seuils ils sont capables d'entraîner des changements histopathologiques mutagènes et cancérigènes [1,39].



### II.2.2. Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [40].

Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils sont présents dans diverses substances naturelles: sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc. [41]. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol.

### II.3. Propriétés des phénols

#### II.3.1. Propriétés physico-chimique

Le phénol est solide à la température ordinaire. Il se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopiques et d'odeur particulière à la fois âcre et douce-âcre [42]. Il est très soluble dans :

- la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les acides et les hydrocarbures halogènes.
- Partiellement soluble dans l'eau, il devient entièrement soluble dans cette dernière au-delà de 68 °C [42].

##### II.3.1.1. Propriétés physique

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm). En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. À 25 °C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g.L<sup>-1</sup>); il l'est en toute proportion à partir de 65 °C. Il est également très soluble dans de

nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle [43]. Le tableau II.1 présente quelques propriétés physiques du phénol.

**Tableau II.1 :** Propriétés physiques du phénol [43].

Les propriétés	Détails
T° fusion	43 °C
T° ébullition	182 °C
Solubilité	à 20 °C 97 g.L <sup>-1</sup>
Masse volumique	1,073 g.cm <sup>-3</sup>
T° d'auto-inflammation	715 °C
Point d'éclair	79 °C
Limites d'explosivité dans l'air	1,36-10 % volumique
Pression de vapeur saturante	à 20 °C 47 Pa
Point critique	61,3 bar à 421,05 °C
Temps de demi-vie dans l'air	env. 20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env. 55 h

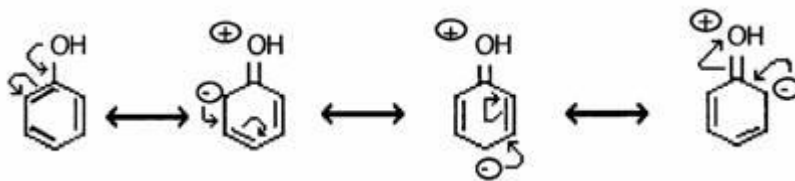
### II.3.1.2. Propriétés chimiques

La réactivité des phénols tient de celle des alcools et de celle des dérivés benzéniques mais elle offre également de grandes particularités liées à la conjugaison des doublets électroniques de l'oxygène avec le cycle. Il s'ensuit que :

- Le clivage C-O est impossible ;
- Les réactions de substitution électrophile sont facilitées et orientées en ortho et para ;
- Les phénols sont plus acides que les alcools : pKa = 9-10. Seules les réactions entraînant le clivage O-H seront envisagées ; elles peuvent être hétérolytiques ou homolytiques [44].

#### ➤ Clivage hétérolytique de O-H

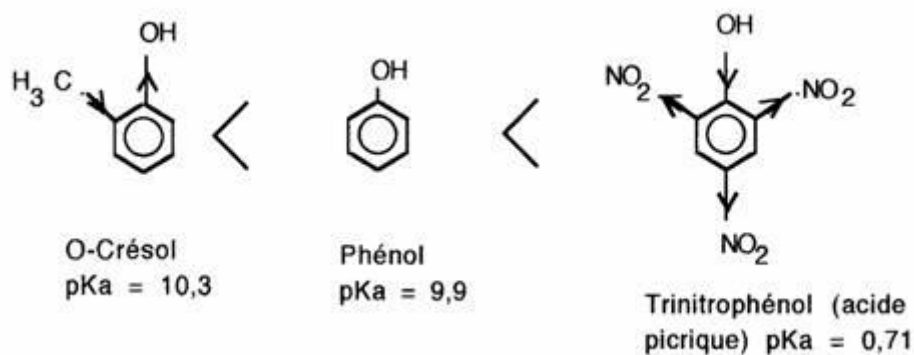
L'ion phénolate (ou phénate) est stabilisé par les formes mésomères suivantes (Figure II.2) :



**Figure II.2 :** Clivage hétérolytique [44].

Plus stable, il est moins basique que les ions alcoolates (les phénols sont donc plus acide que les alcools).

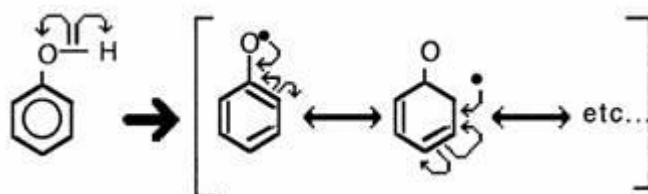
L'acidité des phénols comme illustré sur la Figure II.3 est variable suivant les substituant par effet mésomère ou inductif :



**Figure II.3 :** Acidité des phénols [44].

➤ Clivage homolytique de O-H

De la même manière que l'ion phénate, les radicaux libres de phénol sont stabilisés (Figure II.4).



**Figure II.4 :** Clivage homolytique [44].

Les radicaux formés peuvent conduire par copulation à une structure de type biphényle qui en milieu basique est colorée (Figure II.5)

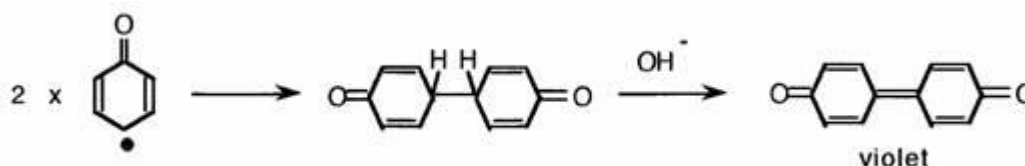


Figure II.5 : Formation d'une structure de type biphényle [44].

### II.3.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence du zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium, ...etc. et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [45].

### II.3.3. Propriétés acido-basiques

Les phénols sont plus acides que les alcools. En effet, l'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la Figure II.6. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisé sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après.

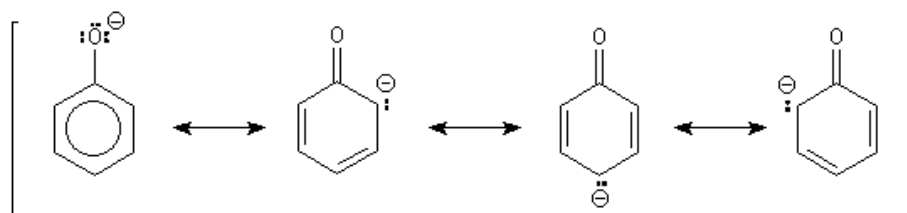


Figure II.6 : Stabilité de l'ion phénolate [36].

Cet acide est toutefois un acide relativement faible; en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Le pKa du couple phénol/phénolate est 9,9 à 25 °C [46].

## II.4. Effets des phénols et leur toxicité

La présence du phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du

phénol. Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation basse température, de la combustion du bois et du tabac [37].

La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol. Ce dernier est un produit répandu et très toxique dans l'eau, des polluants du sol et la vie aquatique. Les composés phénoliques sont solubles dans l'eau et très mobiles et sont donc susceptibles d'atteindre sources d'eau potable en aval des rejets, où, même à faibles concentrations, ils peuvent causer de graves odeur et un goût désagréables et posent des risques pour les populations même à une faible concentration [47,48]. La United States Environmental Protection Agency (USEPA) recommande une limite maximale autorisée de  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$  [18]. La limite générale norme de rejet des effluents du phénol est de  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ , avant d'être déversés dans les cours d'eau [49]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a donc limité la concentration du phénol dans l'eau potable à  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$  [50]. L'Union Européenne impose une concentration totale du phénol inférieure à  $0,0005 \text{ mg.L}^{-1}$  dans l'eau potable [51]. En France la concentration en phénols, doit être inférieure ou égale à  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Chaque année 1,3 tonnes de composés phénoliques sont rejetées par les pays européens [36,52].

Pour les normes algériennes de rejet du phénol, le décret exécutif n°93-160 du 10 juillet 1993 règlementant les rejets d'effluents liquides industriels est rappel que Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en tableau du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

**Tableau II.2:** Valeurs limites de phénol des rejets industriel [53].

Lieux de rejet de phénol	Unité	Valeurs Limites	Tolérance aux valeurs limites Anciennes installations
Raffinage de pétrole	g.L <sup>-1</sup>	0,25	0,5
Cokéfaction	mg.L <sup>-1</sup>	0,3	0,5
Industrie mécanique	mg.L <sup>-1</sup>	0,5	1

#### II.4.1. Effets sur l'environnement

##### II.4.1.1. Milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque WGK 2 (Classe de danger pour l'eau) en République Fédérale d'Allemagne [54].

##### II.4.1.2. Atmosphère

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [54].

##### II.4.1.3. Sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [54].

Le phénol peut nuire aux végétaux par la perturbation de la perméabilité passive; inhibition de la croissance [54].

##### II.4.1.4. Dégradation, produits de décomposition

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique). Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le pentachlorophénol est le plus

toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique) le plus toxique des nitrophénols. La dégradation dans les eaux de surface est de 90% en 7 jours environ (eaux stagnantes), et de un jour environ dans le sol sous l'effet de la microflore [55]; dégradation intégrale au bout de plus de deux jours dans les suspensions terreuses [54].

Les métabolites des phénols peuvent également être très toxiques: la combustion incomplète de 2,4,5-trichlorophénol peut donner naissance à la [TCDD] (2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine). En règle générale, la dégradation biologique entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de o-quinone et d'acide dicarboxylique, puis d'acide acétique et de CO<sub>2</sub> [55]. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique [54].

#### II.4.1.5. Chaîne alimentaire

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donne un goût qui la rend impropre à la consommation [54].

#### II.4.2. Effets sur l'homme

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. Selon Horn (1989) [56], le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Selon le test d'Ames, le phénol n'a pas d'effets mutagènes. Généralement, l'effet organoleptique des phénols halogénés (odeur et goût) permet d'éviter les lésions faisant suite à une ingestion par voie orale [54].

Au-delà de leur implication reconnue dans «l'effet-santé» de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [57].

## **II.5. Elimination des phénols**

Dans les eaux résiduaires ce sont les phénols qui se manifestent de manière la plus désagréable et la plus gênante. La biodégradabilité des phénols synthétiques présents dans les eaux résiduaires étant faible, leur élimination s'avère indispensable compte tenu de leur forte toxicité. Plusieurs procédés récupératives et destructifs ont été étudiés [34].

### **II.5.1. Techniques récupératives (physico-chimiques)**

#### **II.5.1.1. L'adsorption**

C'est un procédé rapide très sollicité pour l'élimination des composés organiques non biodégradables. Ce procédé doit sa grande efficacité aux caractéristiques remarquables qu'ont certains adsorbants à éliminer les composés aussi bien organiques que minéraux. L'adsorption chimique ou chimisorption, met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. L'adsorption



physique ou physisorption met en jeu des liaisons et des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbant. Parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer les argiles, les zéolithes et les charbons actifs [58].

#### **II.5.1.2. L'extraction**

L'extraction liquide-liquide est une technique efficace qui permet la séparation et la purification de plusieurs composés chimiques [59]. Elle est basée sur la séparation des composés en fonction de leur solubilité relative dans deux liquides non miscibles, généralement de l'eau et un solvant organique. Cette technique implique un transfert de matière à travers une phase liquide qui possède les caractéristiques d'un solvant d'extraction [60].

#### **II.5.1.3. L'évaporation**

L'insufflation de vapeur dans l'eau phénolique portée à ébullition, permet de déplacer le phénol ainsi que d'autres éléments volatils. Le mélange vapeur-phénol est amené dans une solution très chaude de carbonate de soude où les phénols sont absorbés et récupérés à l'état de lessive de phénolate. Cette méthode n'élimine que les phénols volatils.

#### **II.5.1.4. Séparation membranaire**

Permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de microns) d'une matière permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances sous l'action d'une force motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration: pores de 0,05 à 10  $\mu\text{m}$ , ultrafiltration: pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [61]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [62].

## II.5.2. Techniques destructives

### II.5.2.1. Traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées est un traitement classique qui utilise de la matière vivante telle que des microorganismes qui existent naturellement dans le milieu, des cellules animales et végétales. Elle repose sur la capacité des microorganismes à dégrader et à assimiler certaines substances organiques. Ce traitement est largement utilisé tant pour son aspect économique très avantageux que pour la simplicité de sa mise en œuvre et son efficacité [58].

Le traitement biologique présente un inconvénient : il n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques car le phénol présente des effets phytotoxiques sur les micro-organismes actifs [36,63]. La toxicité du phénol peut provoquer une inhibition des processus de dégradation, une diminution de la décantation. Les phénols sont hautement toxiques et ne sont pas facilement dégradés biologiquement à des concentrations supérieures à 200 mg.L<sup>-1</sup> [36,64]. Les fortes concentrations du phénol dans l'effluent conduisent rapidement à l'absence de croissance des micro-organismes [36,65].

### II.5.2.2. Procédés d'oxydation avancée (POA)

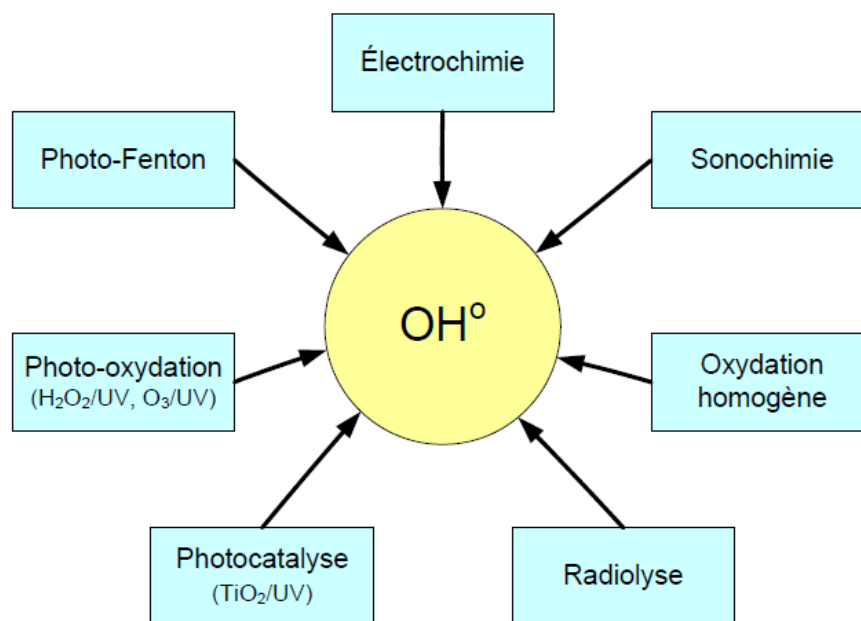
Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme étant des procédés de traitement de l'eau impliquant la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire [66,67].

En général, les procédés d'oxydation avancée permettent de décomposer l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, afin de former des radicaux hydroxyles (HO•). D'autres espèces telles que les radicaux HO<sub>2</sub>• ou O<sub>2</sub>• peuvent également être impliqués dans les réactions d'oxydation. Toute la complexité de ces procédés revient à mettre en contact les radicaux oxydants avec les polluants que l'on souhaite dégrader [67].

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes [68]:

- les procédés d'oxydation chimique ou photochimique en phase homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et O<sub>3</sub>/UV) ;
- les procédés photocatalytiques en phase homogène (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et/ou hétérogène (UV/TiO<sub>2</sub>) ;
- les procédés d'oxydation électrochimique ;
- les procédés d'oxydation sonochimique.

Ces procédés sont illustrés sur la Figure II.7 ci-dessous



*Figure II.7 : Différents procédés d'oxydation avancée [68]*



# Chapitre III

## Chapitre III

### Techniques et conditions expérimentales

#### III.1. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours de notre étude sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Produits chimiques utilisés :

Produit chimique	Marques	masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Pureté
MnSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	BIOCHEM	169,02	98%
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	EMSURE	238,11	99%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	SIGMA-ALDRICH	218	98%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	BIOCHEM	94,11	99,5%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ALDRICH	98,08	96%
NaOH	SIGMA-ALDRICH	40	98%
MnO <sub>2</sub> électrolytique	RIEDEL-DE HAEN	86,94	90%

#### III.2. Méthodes d'analyse

##### III.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

Une grande partie de nos connaissances sur l'intérieur des solides est venue de la diffraction des rayons X, on utilise cette importante technique pour déterminer la disposition des atomes dans le solide, la détermination de structure par les rayons X joue un rôle plus important en chimie inorganique qu'en chimie organique parce que les solides inorganiques connaissent une grande diversité structurale [69]. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde très petite pour avoir des diffractions par les plans réticulaires [30,31].

Le diffractomètre utilisé pour analyser nos échantillons est de marque Rigaku, le dispositif est représenté dans la Figure III.1 ci-dessous:



*Figure III.1 : Diffractomètre Rigaku.*

### III.2.2. Analyse par spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  (de puissance  $P_0$ ) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique  $DO_\lambda$  (ou l'absorbance  $A$ ) est fonction de la concentration  $C$  de la solution exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_\lambda$  exprimé en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et de la longueur du trajet optique  $\ell$  exprimé en cm [62].

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

Où  $I/I_0$  est la transmittance de la solution.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque EVOLUTION 201 (Figure III.2) associé à un ordinateur pour l'enregistrement des résultats et spectres, les cuves utilisées pour les mesures sont en quartz avec un trajet optique égal à 1 cm.



*Figure III.2 : Spectrophotomètre d'absorption UV-visible (EVOLUTION 201).*

### III.3. Méthodes de synthèse

Les poudres de dioxyde de manganèse étudié ont été synthétisées par voie hydrothermale. Par ailleurs, la dernière partie expérimentale a nécessité la synthèse de ce matériau par un procédé électrochimique qui a fait l'objet du projet de fin d'étude du binôme Ait Djaoud Yasmine et Dehouche Chadia encadré par notre encadreur Mme Cherchour au cours de la préparation de notre mémoire.

#### III.3.1. Synthèse par voie hydrothermale

Nous avons préparé une solution aqueuse de  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,3 M) et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à la même concentration. Cette solution portée à une température de 120 °C dans une étuve durant 24 h. Après filtration, la poudre noire obtenue est rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée et séchés à 60 °C pendant 24h avant d'être pesée.

Dans cette étude nous avons fait varier les paramètres suivants :

- La concentration des deux réactifs (0,3M et 0,5M) ;
- La température ( $T_{\text{ambient}}$ , 90, 120, 150 °C) ;
- La durée de séchage : 24 h et 46 h (dans le cas de la synthèse des poudres à la température 120 °C).

Nous avons aussi étudié la synthèse hydrothermale de  $\text{MnO}_2$  en utilisant un autre oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans les mêmes conditions que le premier oxydant.

Le tableau III.2 résume les conditions de synthèse des échantillons préparés.

**Tableau III.2** : Conditions de synthèse des échantillons de dioxyde de manganèse

N° Echantillon	Oxydant	Concentration (M)	Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (h)
1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	24
2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	24
3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	24
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	24
5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	46
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	46
7	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	46
8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	46
9	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	T <sub>amb</sub> (20,4)	24
10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	T <sub>amb</sub> (20,4)	24
11	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	90	24
12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	90	24
13	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	150	24
14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	150	24

### III.3.2. Synthèse électrochimique

#### III.3.2.1. Techniques de synthèse

##### III.3.2.1.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à balayer une gamme de potentiel  $E$  avec une vitesse constante. Le courant mesuré  $I$  dépend de la vitesse de balayage et le tracé  $I = f(E)$  s'appelle voltamogramme. On distingue deux types de voltampérométrie [70] :

- La voltampérométrie simple impliquant un balayage unique du potentiel ;
- La voltampérométrie cyclique impliquant un ou plusieurs balayages dans les deux sens.



### III.3.2.1.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste en l'enregistrement du courant en fonction du temps en appliquant un potentiel constant suffisamment positif (ou négatif) pour oxyder (ou réduire) une entité redox [31].

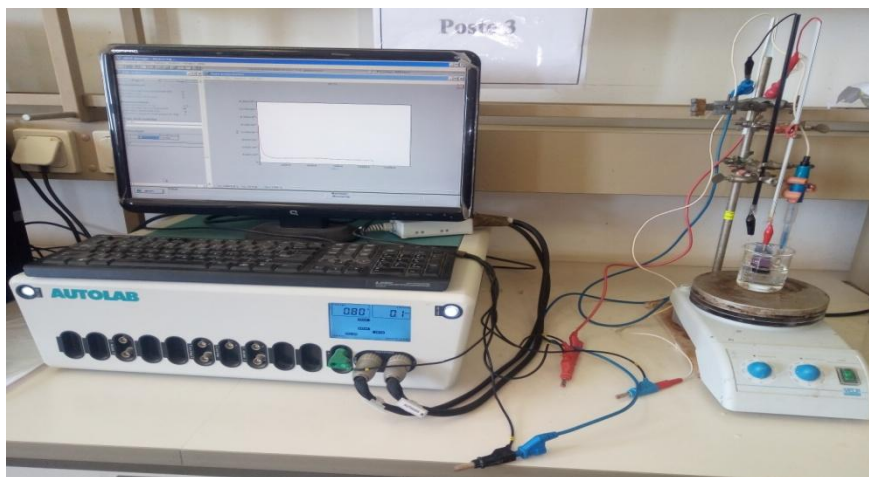
La synthèse par chronoampérométrie peut être effectuée par une seule étape à un potentiel imposé ou par des étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films minces et homogènes.

Cette technique a été employée pour l'oxydation des ions  $Mn^{2+}$  pour la synthèse électrochimique des films de  $MnO_2$  à température ambiante. La courbe du courant en fonction du temps résultant de cette oxydation donne des indications sur les mécanismes opérant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, une décroissance rapide du courant jusqu'à sa stabilisation peut indiquer la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant (isolant) que la valeur du courant est faible. La courbe de chronoampérométrie permet également de déterminer la charge utilisée pour former le film. Cette dernière s'obtient par l'intégration de la courbe  $I = f(t)$  [31].

### III.3.2.2. Electrodes et dispositif expérimental utilisés

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

Les techniques électrochimiques utilisées à savoir la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental représenté sur la Figure III.3 composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes (ET, Ref et CE) reliées à un Potentiostat/Galvanostat de marque AutoLab (PGSTAT 302N).



*Figure III.3 : Dispositif électrochimique.*

### III.3.2.3. Mode opératoire

La synthèse des poudres de dioxyde de manganèse est réalisée par chronoampérométrie à température ambiante ( $21 \pm 1^\circ \text{C}$ ), en utilisant une cellule à trois électrodes constituée d'une plaque d'acier inoxydable (SS) comme électrode de travail, une plaque de platine (Pt) comme contre électrode et une ESS comme électrode de référence. La solution électrolytique contient des ions  $\text{Mn}^{2+}$  issus d'une solution acide de sulfate de manganèse (II) monohydrate de concentration 0,3 M et de  $\text{pH} = 1,8$  ajusté par l'ajout d'acide sulfurique concentré [10,20,31,32].

### III.4. Application de $\text{MnO}_2$ pour la dégradation du phénol

La dégradation du phénol est réalisée par interaction, à température ambiante, d'une quantité de poudre  $\text{MnO}_2$  avec le phénol en utilisant un agitateur de marque VELP SCIENTIFICA. Le  $\text{pH}$  des solutions est ajusté par ajout de petites quantités de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaOH}$  [5]. Des prélèvements de la solution traitée ont été effectués en fonction du temps durant 24 h de traitement avec un pas d'une heure. Les échantillons sont analysés par spectroscopie UV-visible. L'optimisation du procédé de dégradation du phénol est réalisée en variant les paramètres suivants :

- $\text{pH}$  (2, 3, 4, 5 et  $\text{pH}_{\text{naturel}}$ ) ;
- la concentration (10, 20, 60, 100 et  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ;
- la masse de la poudre de  $\text{MnO}_2$  (2, 4 et 6 mg).



# **Chapitre IV**

## Chapitre IV

### Résultats et discussions

#### IV.1. Synthèse et caractérisation des poudres de MnO<sub>2</sub>

##### IV.1.1. Synthèse hydrothermale

La synthèse de dioxyde de manganèse par voie hydrothermale (développée au Chapitre III) a permis d'obtenir des poudres fines et de couleur noire. Après rinçage et séchage, les échantillons ont été pesés et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1 suivant :

**Tableau IV.1** : la masse des échantillons synthétisé.

N° Echantillon	Oxydant	Concentration (M)	Température (°C)	Durée de synthèse (h)	Masse obtenue (g)
1	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	24	2,1548
2	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	24	3,5427
3	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	24	1,3605
4	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	24	2,417
5	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	46	2,332
6	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	120	46	1,4091
7	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	46	3,83089
8	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,5	120	46	2,0006
9	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	T <sub>amb</sub> (20,4)	24	0,039
10	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	T <sub>amb</sub> (20,4)	24	0,0407
11	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	90	24	1,6565
12	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	90	24	1,5794
13	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	150	24	1,6268
14	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0,3	150	24	1,4535

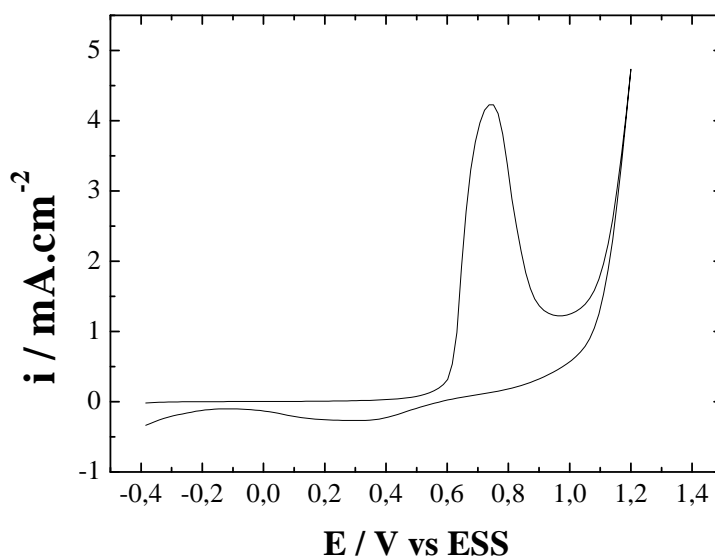
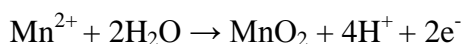
D'après ces résultats, nous constatons que la synthèse des poudres de MnO<sub>2</sub> avec l'oxydant Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> présente de meilleurs rendements par rapport à ceux obtenus avec le second oxydant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Par ailleurs, la température de synthèse de 120 °C permet d'obtenir de plus

grande quantités de poudres et dont la masse augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des réactifs et la durée de synthèse. Par conséquent, nous avons opté de poursuivre notre travail avec le premier oxydant (Echantillon N°1). Le  $\text{MnO}_2$  hydrothermal peut être obtenu à partir des réactions (I.4) et (IV.1) suivantes [9] :



#### IV.1.2. Synthèse électrochimique

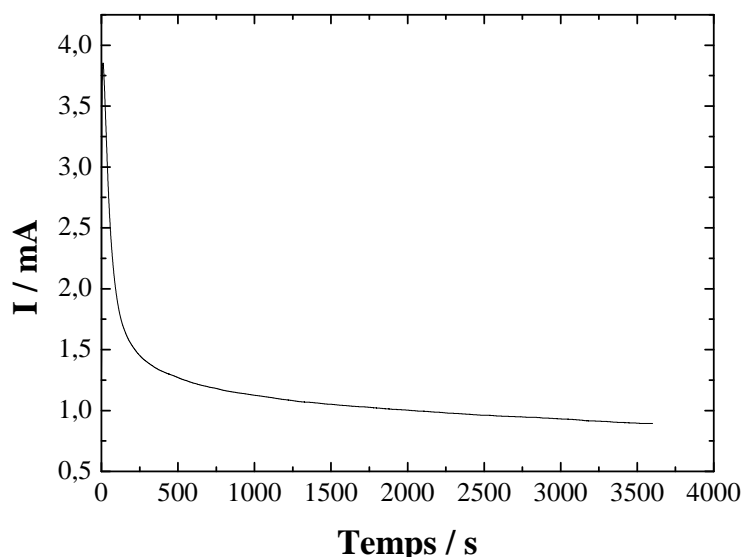
Nous avons procédé à l'électrosynthèse du dioxyde par oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  d'une solution acide de sulfate du manganèse  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0,3M) à pH 1,8 et  $T_{\text{amb}} = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  sur une plaque d'acier inoxydable (SS : stainless steel). Le voltampérogramme enregistré est représenté sur la Figure IV.1. La partie anodique du voltampérogramme révèle un pic d'oxydation (Pa) à 0,737 V/ESS. Ce pic correspond à l'électrodéposition de  $\text{MnO}_2$  sur l'électrode, d'acier inoxydable selon la réaction globale d'oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{MnO}_2$  en milieu acide (I.6) :



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

La synthèse électrochimique des films de dioxyde de manganèse a été réalisée par chronoampérométrie à potentiel imposé (0,65 V/ESS) durant 3600 s (Figure IV.2). Après

l'électrolyse, l'électrode de travail est recouverte d'un film mince noir adhérent. Afin, de récupérer une quantité suffisante pour l'analyse DRX ainsi que pour le traitement du polluant étudié, nous avons détaché le dépôt de  $\text{MnO}_2$  en grattant la surface de l'électrode de travail et nous avons recommencé l'opération plusieurs fois.



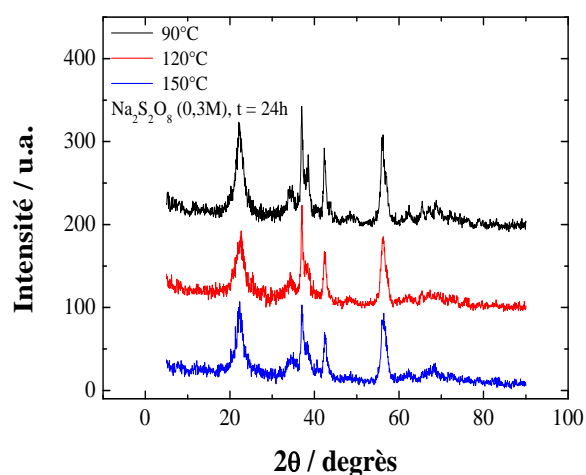
*Figure IV.2 : Chronoampérogramme correspondant à l'électrodépôt de films  $\text{MnO}_2/\text{SS}$ .  
Mêmes conditions que la Figures IV.1.*

### IV.1.3. Caractérisation structurale par DRX des poudres synthétisées

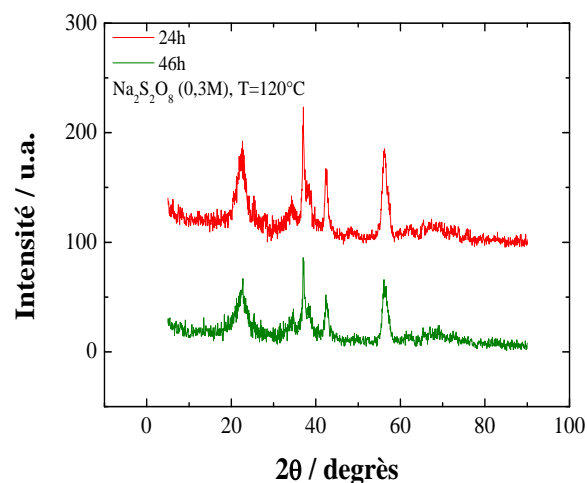
La caractérisation des poudres de  $\text{MnO}_2$  par la DRX est représentée sur la Figure IV.3. D'après les diffractogrammes, les pics situés à  $2\theta \approx 22, 35, 37, 43, 56$  et  $65-68^\circ$  peuvent être attribués à la variété cristalline  $\gamma\text{-MnO}_2$  avec une prédominance de la ramsdellite pour la plus part des échantillons.

La structure cristalline de cet oxyde dans le cas de la synthèse par voie hydrothermale avec l'oxydant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  semble être la même quelles que soit la température de synthèse (Figure IV.3 (a)), la durée de synthèse (Figure IV.3 (b)) et la concentration initiale de l'oxydant (Figure IV.3 (c)). Cependant, l'utilisation de l'oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  fait apparaître d'autres pics supplémentaires observés à  $2\theta \approx 12, 60$  et  $63^\circ$  suggérant la présence d'une autre phase ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) en faible quantité (Figure IV.3 (d)). Par conséquent, nous suggérons que le  $\text{MnO}_2$  synthétisé par l'oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  est un mélange de deux phases constitué majoritairement de  $\gamma\text{-MnO}_2$ .

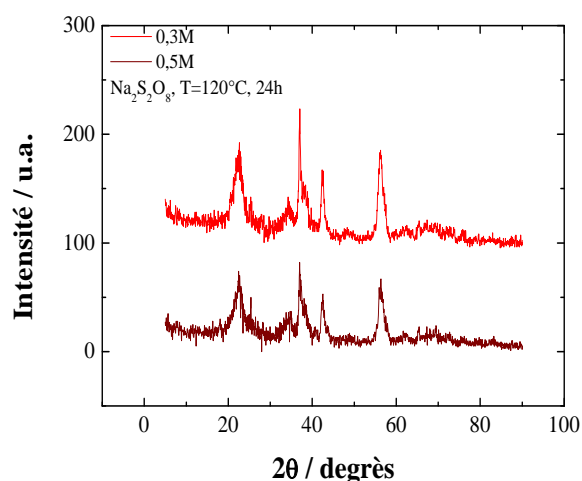
(a) Influence de la température de synthèse



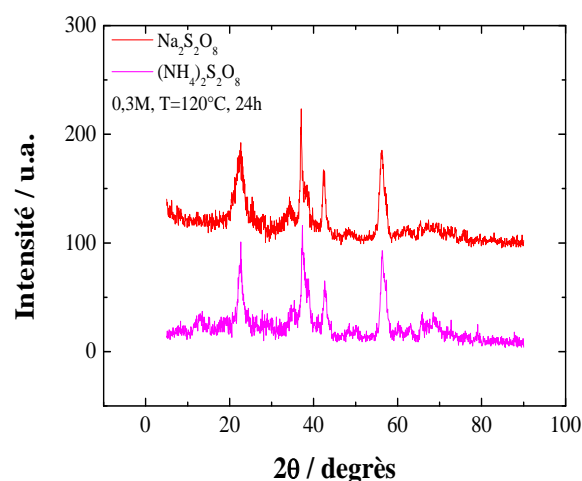
(b) Influence de la durée de synthèse



(c) Influence de la concentration de l'oxydant

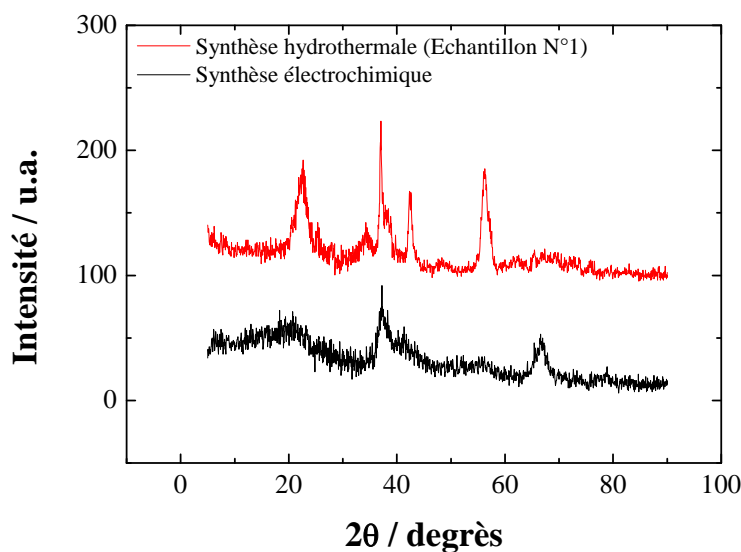


(d) Influence de la nature de l'oxydant



**Figure IV.3 :** Comparaison des spectres DRX des poudres de  $\text{MnO}_2$  produite par voie hydrothermale à différentes conditions de synthèse

La synthèse de  $\text{MnO}_2$  par voie électrochimique sur une électrode d'acier inoxydable révèle la présence de la même variété que celle obtenue par voie hydrothermale avec l'oxydant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) avec la prédominance de quelques pics par rapport à ceux obtenus par l'autre procédé ainsi que la présence des pics plus large indiquant une taille des particules très petite (Figure IV.4).



*Figure IV.4 : Comparaison des spectres DRX des poudres de MnO<sub>2</sub> produite par voies hydrothermale et électrochimique*

## IV.2. Dépollution du phénol

La dépollution des solutions aqueuses de phénol a été effectuée en faisant varier différents paramètres : la concentration initiale en phénol, le pH et la masse de l'oxydant (MnO<sub>2</sub>). Le spectre UV-visible et la courbe d'étalonnage du phénol sont représentés sur la Figure IV.5.

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

$$\text{Le taux d'élimination (\%)} = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

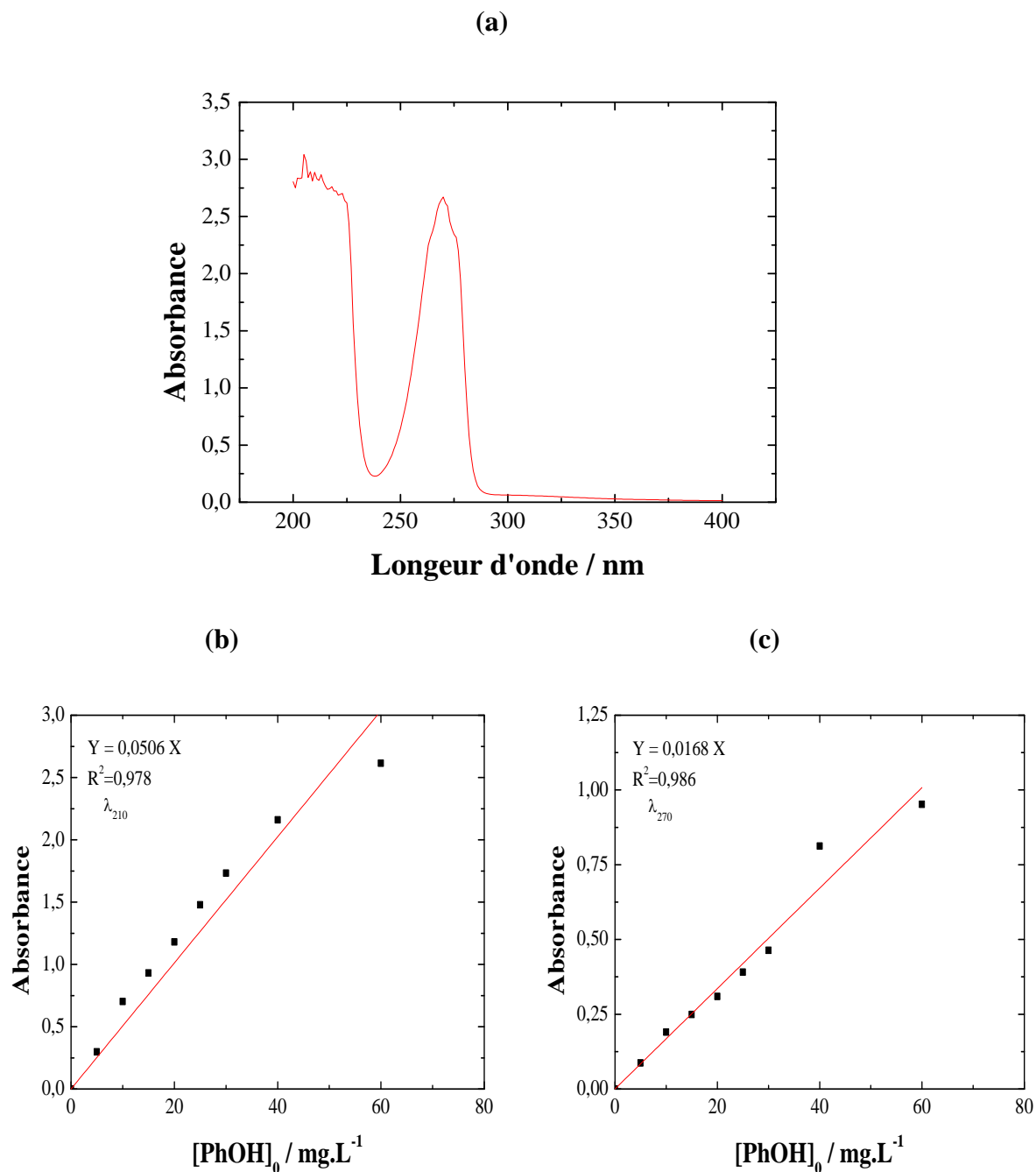
Avec :

A<sub>0</sub> : Absorbance initiale à λ = 210 et 270 nm à t = 0.

A : Absorbance à λ = 210 et 270 nm à l'instant t.

La dégradation spontanée des solutions aqueuses de phénol est réalisée à température ambiante et sous agitation. Dans cette étude trois paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de dégradation de ce polluant : la concentration initiale en phénol [PhOH]<sub>0</sub>, le pH et la masse de la poudre MnO<sub>2</sub>.



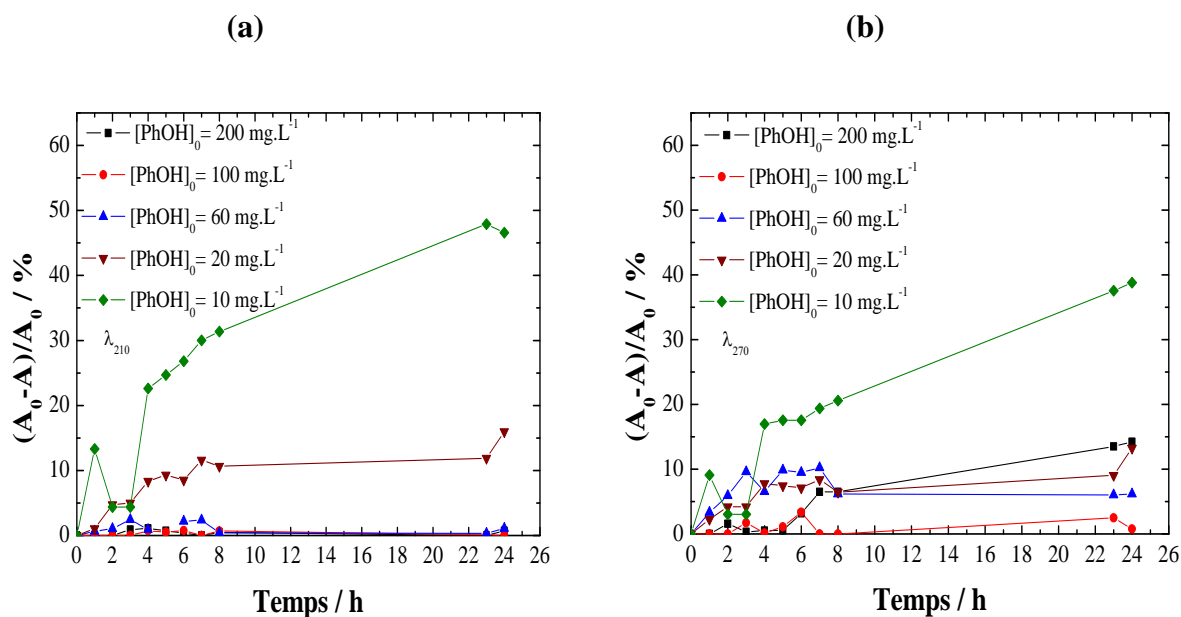


**Figure IV.5 :** (a) Spectre UV-visible du phénol, (b) et (c) courbes d'étalonnage à 210 nm et 270 nm respectivement.

## IV.2.1. Influence des paramètres opératoires

### IV.2.1.1. Influence de la concentration initiale en phénol

Pour cette présente expérience, nous avons utilisé la poudre  $MnO_2$  synthétisé à l'aide de l'oxydant  $Na_2S_2O_8$  (Echantillon N°1) qui est mise en contact avec des solutions acides de phénol à différentes concentrations. Les résultats obtenus sont illustrée sur la Figure IV.6.

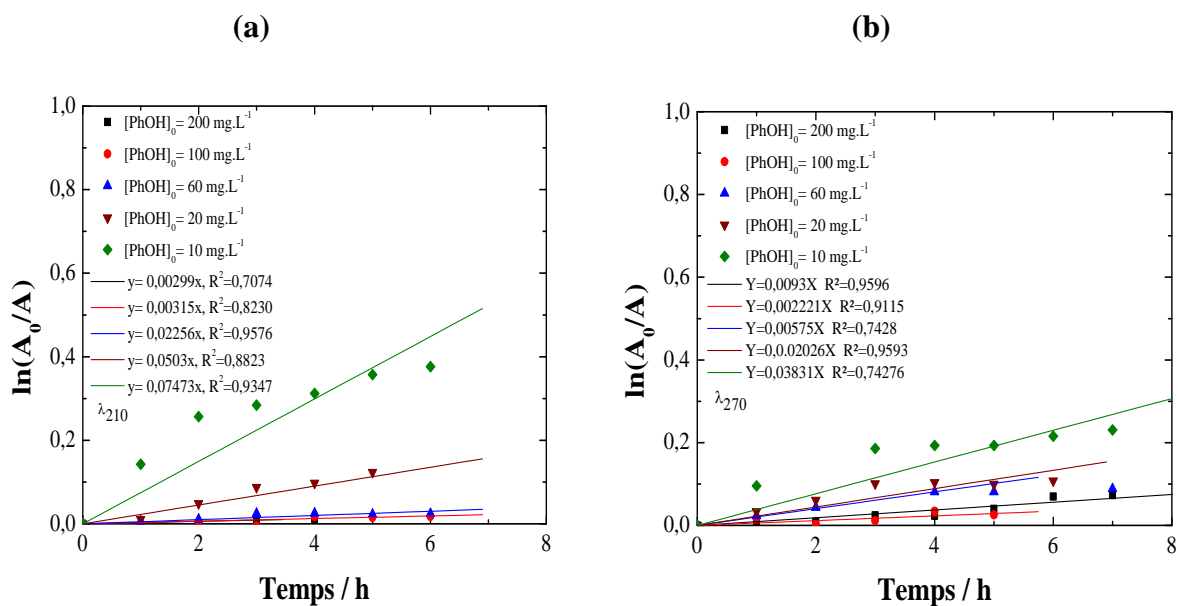


**Figure IV.6 :** Effet de la concentration  $[PhOH]_0$  sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à  $\lambda_{210}$  et  $\lambda_{270}$  respectivement,  $pH\ 2$ ,  $m_{MnO_2} = 2\ mg$  et  $T_{amb}$ .

Les résultats montrent que le taux de dégradation du phénol atteint une valeur de près de 47 % (à  $\lambda_{210}$  Figure IV.6 (a)) et près de 39 % (à  $\lambda_{270}$  Figure IV.6 (b)) lorsque la concentration initiale en phénol est de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Ce taux diminue avec l'augmentation de la concentration, à l'exception de certaines valeurs probablement dû aux conditions d'analyse.

L'évolution de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps illustrée sur la Figure IV.7 montre que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 à  $\lambda_{210}$  (Figure IV.7 (a)) et à  $\lambda_{270}$  (Figure IV.7 (b)) avec une constante de vitesse apparente ( $K_{app}$ ) correspondant à la pente de la droite inversement proportionnelle à la concentration initiale en phénol.

Les résultats obtenus de cette étude sont regroupés dans le tableau IV.2.



**Figure IV.7 :** Tracés de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps : (a) à  $\lambda_{210}$  et (b) à  $\lambda_{270}$ , pH 2,  $m_{MnO_2} = 2$  mg et  $T_{amb}$  (courbes tirées de la Figure IV.6).

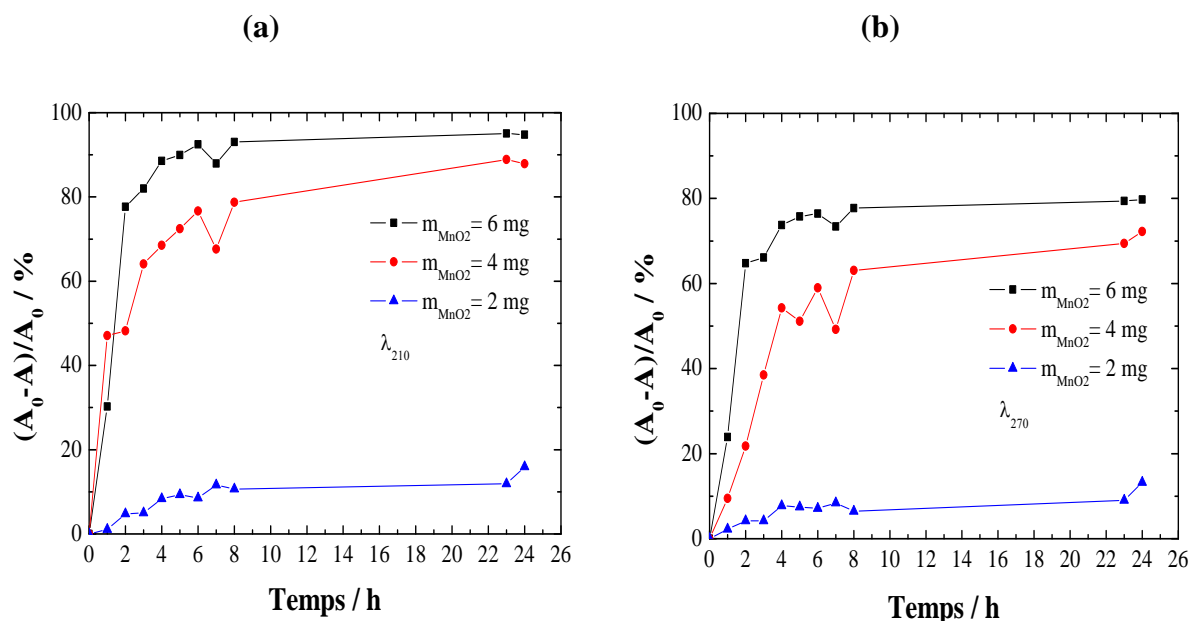
D'après cette figure, nous constatons que la cinétique de dégradation du phénol diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale.

**Tableau IV.2:** Valeurs du taux de dégradations et de  $K_{app}$  à différents concentrations initiales en phénol. pH 2,  $m_{MnO_2} = 2$  mg et  $T_{amb}$ .

[PhOH] <sub>0</sub>	$\lambda_{210}$					$\lambda_{270}$				
	10	20	60	100	200	10	20	60	100	200
% de dégradation	46,57	15,95	1,08	<1	<1	38,78	13,26	6,16	0,78	14,24
$K_{app}$ (h <sup>-1</sup> )	0,075	0,023	0,005	0,003	0,01	0,038	0,020	0,009	0,002	0,009
$R^2$	0,935	0,882	0,958	0,823	0,708	0,743	0,959	0,742	0,911	0,960

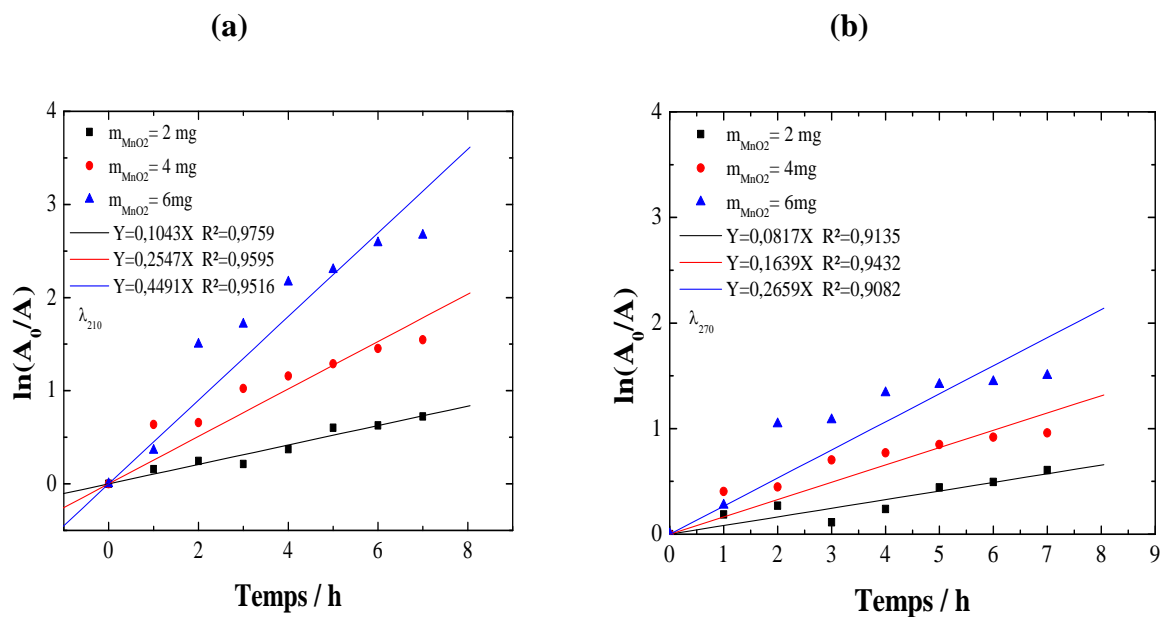
#### IV.2.1.2. Influence de la masse de MnO<sub>2</sub>

La Figure IV.8 représente le taux de dégradation du phénol en fonction du temps en utilisant différentes quantités de la poudre MnO<sub>2</sub> synthétisé par voie hydrothermale avec [Phénol]<sub>0</sub> = 20 mg.L<sup>-1</sup> à pH 2. D'après les résultats obtenus, on constate que la quantité du dioxyde de manganèse introduite en solution aqueuse de phénol influe de manière significative sur le taux de dégradation du phénol. En effet, plus la quantité est importante, meilleure est la dégradation du phénol où on observe un taux de près de 95 % à  $\lambda = 210$  nm (Figure IV.8 (a)) et près de 80 % à  $\lambda = 270$  nm (Figure IV.8 (b)).



**Figure IV.8 :** Effet de la masse de MnO<sub>2</sub> sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à  $\lambda_{210}$  et  $\lambda_{270}$  respectivement,  $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 2 et  $T_{amb}$ .

La Figure IV.9 représentant  $\ln(A_0/A)$  en fonction de temps montre que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 dont la valeur de la constante de vitesse  $K_{app}$  est inversement proportionnelle à la quantité de dioxyde de manganèse utilisée observée à  $\lambda_{210}$  (Figure IV.9 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.9 (b)). Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV.3



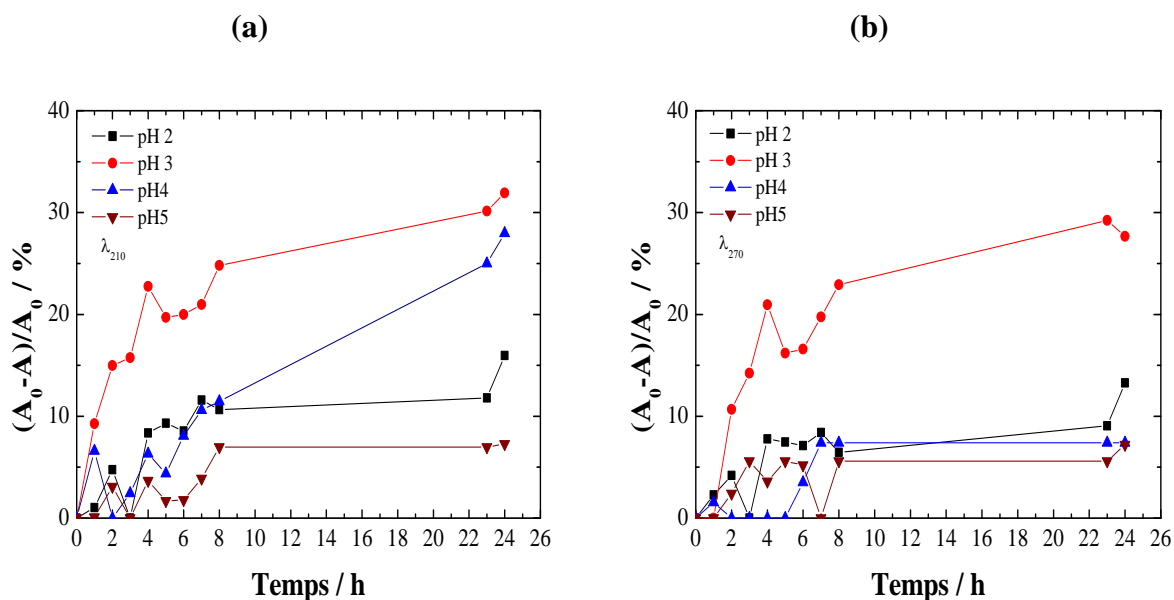
**Figure IV.9 :** Tracés de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps : (a) à  $\lambda_{210}$  et (b) à  $\lambda_{270}$  (courbes tirées de la Figure IV.8).

**Tableau IV.3 :** Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différentes masses de  $\text{MnO}_2$  avec  $[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , pH 2 et  $T_{\text{amb}}$ .

	$\lambda_{210}$			$\lambda_{270}$		
Masse	2	4	6	2	4	6
% de dégradation	15,95	87,9	94,79	13,26	72,23	79,73
$K_{\text{app}}$	0,1043	0,2547	0,4491	0,0817	0,1639	0,2659
$R^2$	0,9759	0,9595	0,9516	0,9135	0,9432	0,9082

### IV.2.1.3. Influence du pH

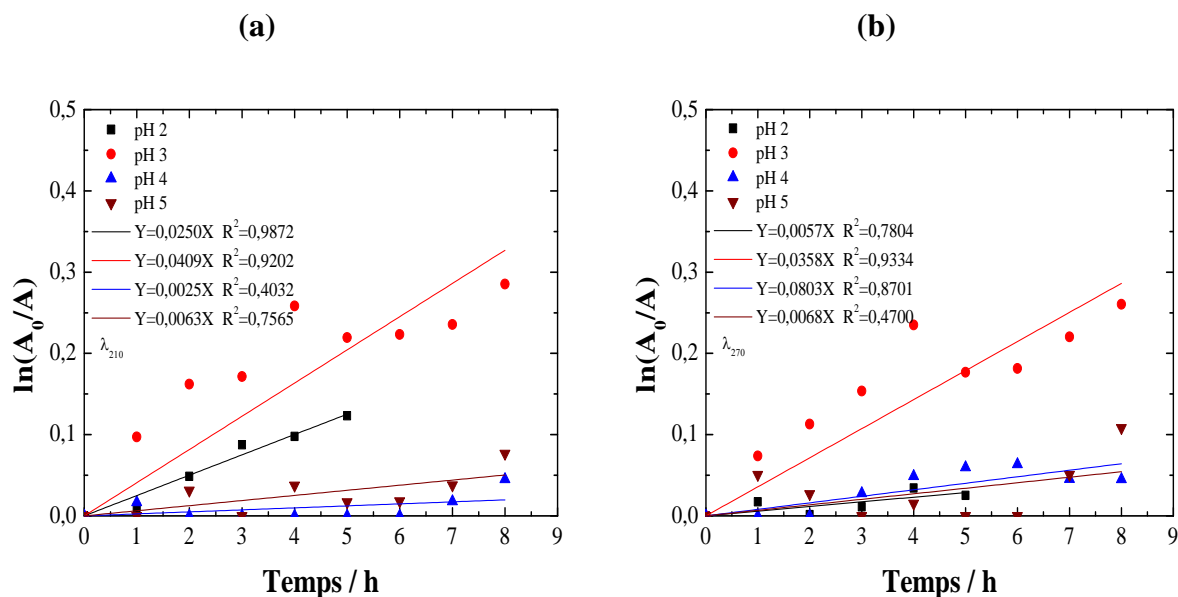
L'influence du pH sur l'oxydation du phénol par la poudre  $\text{MnO}_2$  synthétisé par voie hydrothermale a été étudiée dans l'intervalle de pH compris entre 2 et 5 ( $\text{pH}_{\text{naturel}}$ ), avec la concentration de la solution phénolique de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , et une quantité de  $\text{MnO}_2$  égale à 2mg. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure IV.10. D'après les résultats obtenus, le rendement de dégradation du phénol est plus élevé à pH 3 qui atteint une valeur de près de 32 % à  $\lambda_{210}$  (Figure IV.10 (a)) et 28 % à  $\lambda_{270}$  (Figure IV.15 (b)). Par conséquent, le pH optimal de du procédé de traitement électrochimique du phénol est égal à 3.



**Figure IV.10 :** Effet du pH sur la cinétique de dégradation : (a) et (b) taux de dégradation du phénol à  $\lambda_{210}$  et  $\lambda_{270}$  respectivement,  $[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{\text{MnO}_2} = 2 \text{ mg}$  et  $T_{\text{amb}}$ .

Le tracé des courbes  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps, représenté sur la Figure IV.11, montre que la cinétique de dégradation du phénol est d'ordre 1 pour les deux longueurs d'ondes d'absorbance  $\lambda_{210}$  (Figure IV.11 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.11 (b)). La constante de vitesse

apparente ( $K_{app}$ ) correspondant à la pente de la droite est plus élevée pour le pH 3 qui correspond au taux de dégradation le plus élevé ( $K_{app}=0,049$  pour  $\lambda_{210}$  et  $K_{app}= 0,036$  pour  $\lambda_{270}$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.4.



**Figure IV.11** : Tracés de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps : (a) à  $\lambda_{210}$  et (b) à  $\lambda_{270}$  (courbes tirées de la Figure IV.10).

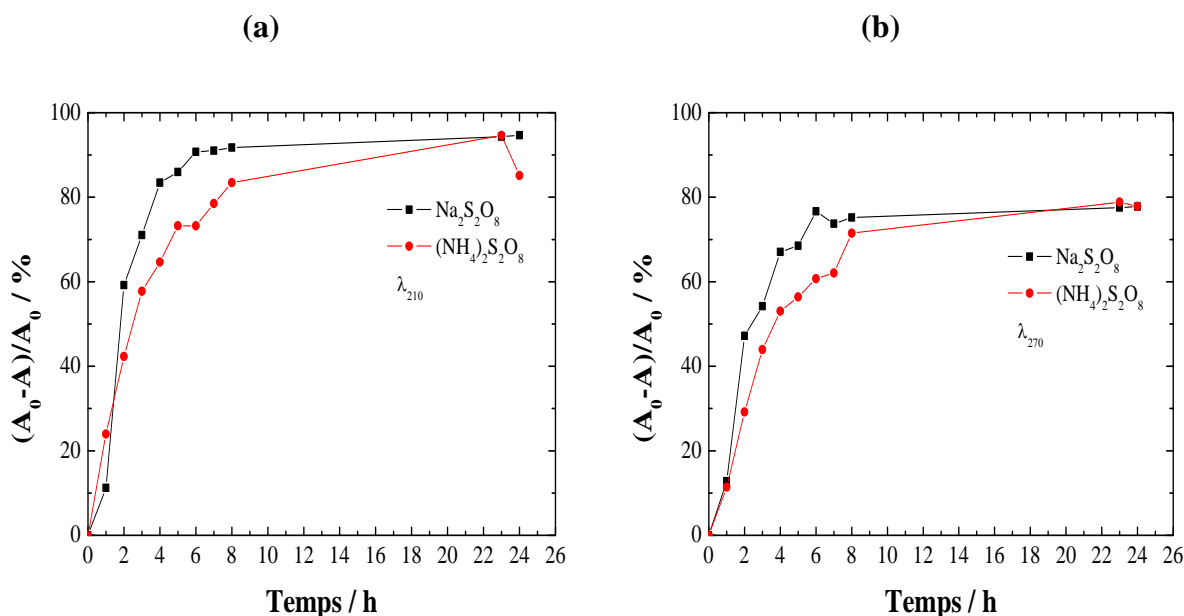
**Tableau IV.4** : Valeurs du taux de dégradation et la constante de vitesse apparente à différents pH avec  $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{MnO_2} = 2 \text{ mg}$  et  $T_{amb}$ .

pH	$\lambda_{210}$				$\lambda_{270}$			
	2	3	4	5	2	3	4	5
% de dégradation	15,96	31,92	4,41	7,27	13,26	27,66	7,39	7,2
$K_{app}$	0,0250	0,0409	0,0025	0,0063	0,0057	0,0358	0,0803	0,0068
$R^2$	0,9872	0,9202	0,4032	0,7565	0,7804	0,9334	0,8701	0,4700

#### IV.2.1.4. Influence de la nature de l'oxydant

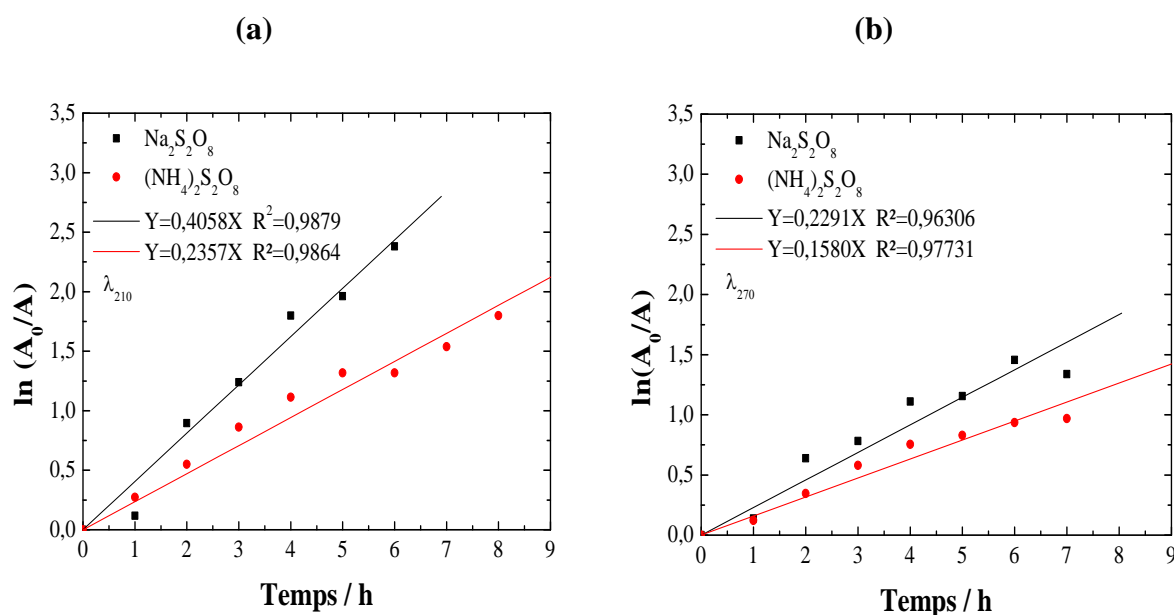
Notre étude est basée sur la synthèse du dioxyde de manganèse par voie hydrothermale en vue d'application dans le traitement des polluants organiques notamment le phénol. Nous avons donc basé notre étude sur le traitement des solutions aqueuses de phénol en utilisant la poudre de  $MnO_2$  obtenu à partir de l'oxydant  $Na_2S_2O_8$  (Echantillon N°1). Dans cette partie nous avons testé la poudre  $MnO_2$  obtenu à partir de l'oxydant  $(NH_4)_2S_2O_8$  dans les mêmes conditions de concentration, de température et du temps de séchage (Echantillon N°3). Le taux de dégradation du phénol en fonction du temps est représenté sur la Figure IV.12. Les

résultats montrent que la nature de l'oxydant n'a pas une influence significative sur la dégradation du phénol pour les deux longueurs d'ondes d'absorbance  $\lambda_{210}$  (Figure IV.12 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.12 (b)).



**Figure IV.12 :** Effet de la nature de l'oxydant sur le taux de dégradation du phénol: (a) et (b) à  $\lambda_{210}$  et  $\lambda_{270}$  respectivement,  $[\text{PhOH}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{\text{MnO}_2} = 6 \text{ mg}$  et  $T_{\text{amb}}$ .

Le tracé des courbes  $\ln(A_0/A)$  montre une cinétique d'ordre 1 pour les deux oxydants avec une cinétique plus rapide observée pour l'oxydant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  quelle que soit la longueur d'onde d'absorbance  $\lambda_{210}$  (Figure IV.13 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.13 (b)).



**Figure IV.13 :** Tracés de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps : (a) à  $\lambda_{210}$  et (b) à  $\lambda_{270}$  (courbes tirées de la Figure IV.12).

### IV.2.2. Dégradation du phénol par interaction des poudres MnO<sub>2</sub> hydrothermale et électrochimique (MnO<sub>2</sub>/SS et MnO<sub>2</sub> commerciale)

Afin d'étudier l'efficacité de notre procédé de synthèse des poudres MnO<sub>2</sub>, nous avons traité des solutions de phénol dans les mêmes conditions en testant trois types de poudres : MnO<sub>2</sub> synthétisé par voie hydrothermale en utilisant l'oxydant Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, MnO<sub>2</sub> synthétisé par voie électrochimique sur une électrode d'acier inoxydable (MnO<sub>2</sub>/SS, § IV.1.2) et la poudre MnO<sub>2</sub> électrolytique commercial (EMD). Les résultats sont illustrés sur les Figure IV.14 et IV.15.

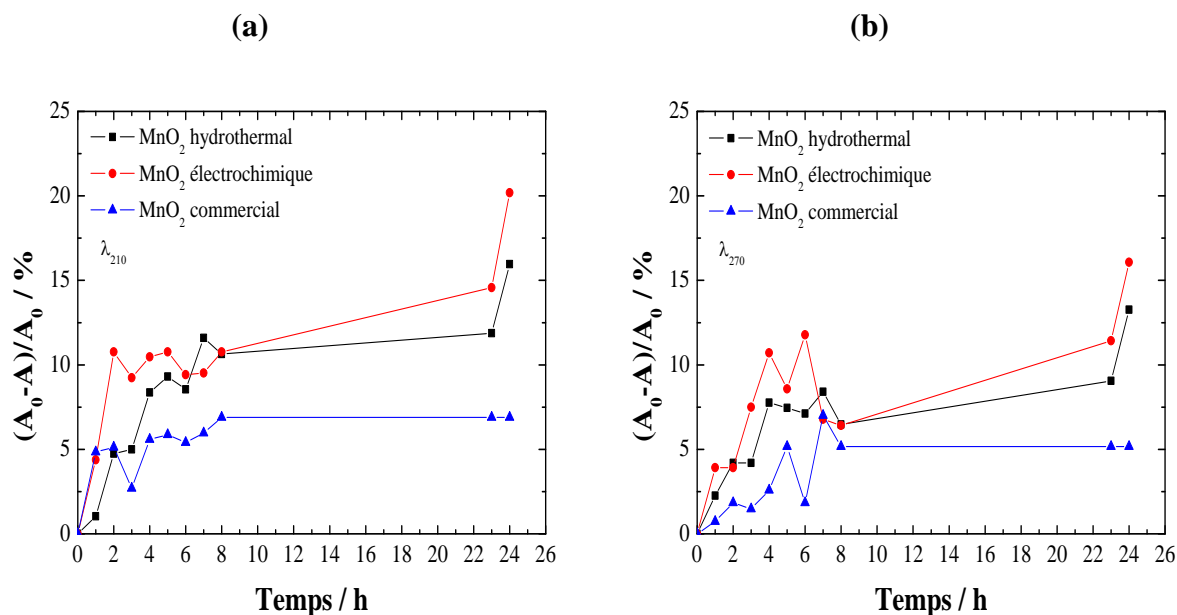


Figure IV.14 : Effet de la nature de la poudre MnO<sub>2</sub> sur le taux de dégradation du phénol: (a) et (b) à  $\lambda_{210}$  et  $\lambda_{270}$  respectivement,  $[PhOH]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{MnO_2} = 2 \text{ mg}$  et  $T_{amb}$ .

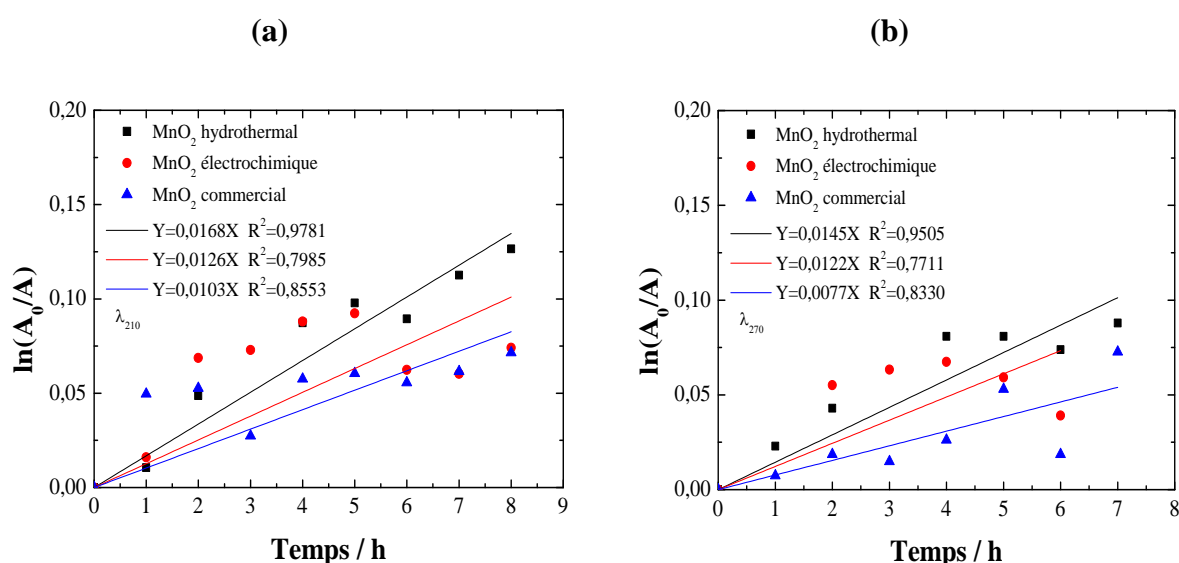


Figure IV.15 : Tracés de  $\ln(A_0/A)$  en fonction du temps : (a) à  $\lambda_{210}$  et (b) à  $\lambda_{270}$  (courbes tirées de la Figure IV.14).



La Figure IV.14 montre que l'allure des courbes est similaire notamment celles obtenues par notre procédé hydrothermal et par voie électrochimique ( $\text{MnO}_2/\text{SS}$ ) quant à la poudre commerciale (EMD), elle est moins active par rapport aux autres poudres avec des taux de dégradation très faibles à  $\lambda_{210}$  (Figure IV.14 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.14 (b)).

Ces résultats sont confirmés par les courbes de cinétique illustrées sur la Figure IV.15, où les tracés des courbes  $\ln(A_0/A)$  montrent une cinétique similaire pour les poudres hydrothermale et électrochimique (poudre  $\text{MnO}_2/\text{SS}$ ) toutefois, avec une cinétique plus rapide dans le cas de  $\text{MnO}_2$  hydrothermal observé pour les longueurs d'onde  $\lambda_{210}$  (Figure IV.15 (a)) et  $\lambda_{270}$  (Figure IV.15 (b)).



# Conclusion

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier la synthèse de dioxyde de manganèse par voie hydrothermal en vue de son application dans le domaine de la dépollution de composés organiques notamment le phénol.

Dans la première partie de notre travail nous avons synthétisé le  $\text{MnO}_2$  par voie hydrothermale par oxydation des ions  $\text{Mn}^{2+}$  avec les agents oxydants  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différentes concentrations (0,3 M et 0,5 M), différentes températures (90, 120 et 150 °C) et différents temps de séchage (24 et 46 h).

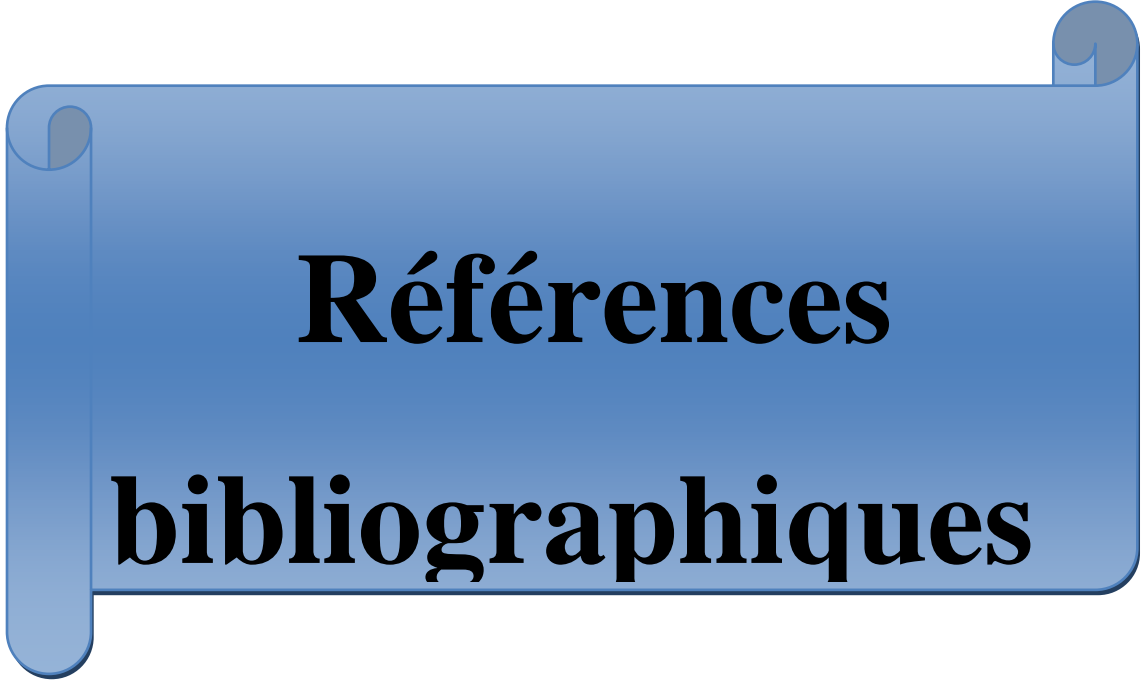
La caractérisation, par diffraction des rayons X, des poudres obtenues ont mis en évidence la présence de la variété  $\gamma\text{-MnO}_2$ . Cette dernière est également observée sur un échantillon de poudre de dioxyde de manganèse synthétisé par voie électrochimique sur une électrode d'acier inoxydable ( $\text{MnO}_2/\text{SS}$ ).

Dans la seconde partie qui concerne l'étude de la dégradation de phénol par interaction de  $\text{MnO}_2$  avec ce polluant, nous avons utilisé la poudre de  $\text{MnO}_2$  synthétisé par voie hydrothermale pour la dégradation du phénol. L'optimisation des paramètres opératoires à savoir, la concentration initiale en phénol comprise entre 10 et 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la masse du dioxyde de manganèse comprise entre 2 et 6 mg et le pH du milieu compris entre 2 et 5, nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'augmentation de la concentration initiale en phénol est inversement proportionnelle à sa vitesse de dégradation du phénol. La concentration optimale est donc 10  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ;
- L'augmentation de la quantité en  $\text{MnO}_2$  est proportionnelle à la vitesse de dégradation de phénol, la masse optimale est de 6 mg ;
- Le pH de la solution influe sur le taux de dégradation de phénol, dans notre cas le pH optimal est de 3 ;
- La poudre synthétisée par voie hydrothermale avec l'oxydant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a une efficacité similaire à celle obtenue avec l'oxydant  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Toutefois, avec une cinétique plus rapide pour le premier oxydant ;
- La comparaison des résultats obtenus avec  $\text{MnO}_2$  synthétisé par voie hydrothermale avec d'autres poudres obtenues par voie électrochimique ( $\text{MnO}_2/\text{SS}$  et commerciale

(EMD) à montrer que les deux premières poudres ont une efficacité similaire et meilleure que la poudre commerciale avec une cinétique légèrement plus rapide observée pour la poudre hydrothermale.

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure que le procédé de synthèse du dioxyde de manganèse proposé permet d'obtenir des poudres qui peuvent être appliquées pour la dégradation du phénol et le procédé de traitement par interaction de  $\text{MnO}_2$  avec le phénol dans des conditions douces et sans apport d'énergie est efficace pour le traitement des solutions de phénol voire d'autres polluants organiques tels que les colorants textiles, pesticides, ...etc.



**Références  
bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] A. Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence HPA de type DAWSON », thèse de doctorat, université Badji Mokhtar de Annaba (2015).
- [2] E. Chalmin, «Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur », thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée (France) (2003).
- [3] A. Bahloul, « Synthèse, caractérisation et utilisation de matériaux composites à base de POC + MnO<sub>2</sub> comme matériaux d'électrodes dans les piles Zn-MnO<sub>2</sub>», thèse de doctorat, université de Setif (2011).
- [4] B. Messaoudi, « Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques », thèse de doctorat d'état, Université de Sétif (2003).
- [5] S. Belabani et T. Madi, «Modélisation par les plans d'expériences du procédé de dégradation du méthylorange par la poudre de dioxyde de manganèse », mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [6] F. Moulai, « Caractérisation du comportement électrochimique du manganèse en milieux électrolytiques de piles. Etude du couplage Mn/MnO<sub>2</sub> massif et nanostructuré, comparaison avec des systèmes de piles électrochimiques de type commercial », mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Sétif (2010).
- [7] C.M. Julien, M. Massot, Proceedings of the International Workshop, Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing, Sofia, Bulgaria (2004) 1-17.
- [8] M. Makhloufi « l'élaboration et la caractéristique de matériaux nanostructurés, à savoir de MnO<sub>2</sub> et le composite PPy /TiO<sub>2</sub> en vue d'application aux générateurs électrochimiques et à la dépollution», mémoire de magister, université de Bejaia (2016).
- [9] N. Mimi ; « Les Nanomatériaux : Contribution à la Synthèse et à la Caractérisation du Bioxyde de Manganèse Nanostructuré», mémoire de magister, université de Bejaia (2006).
- [10] 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 de Paris VI (2012).
- [11] R. Giovanoli, U. Lenenberger, Chim. Acta 52 (1969) 2333-2347.
- [12] K.J. Takahashi, J. Metals 22 (1971) 64-66.
- [13] K.J. Takahashi, Electrochem. Acta 26 (1981) 1467-1470.

- [14] S. Chabanne, Y. Bourbia « Synthèse et contribution a l'étude physico-chimique du bioxyde de manganèse », mémoire d'ingénieur, université de Bejaia (1994).
- [15] M. Fadil, B. Ihsan, T. Haloui, S. Rachiq, « Optimisation of paramètres influencing the hydrodistillation of rosmarinusofficinalis L. by response surface methodology », *Journal of Materials Environmental Science* 6 (8) (2015) 2346-2357.
- [16] X. Zhang, H. Li; « Preparation of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/carbon composite material by a wet Chemical méthode », *Material Research Bulletin* 36 (2001) 541.
- [17] L. Benhaddad, « Les nanomatériaux : Synthèse chimique et électrochimique du bioxyde de manganèse en présence du pyrrole », mémoire de magister, université de Bejaia (2007).
- [18] W. Maalaj, « Synthèse , caractérisations physicochimique et structurales, propriété et structure magnétique de silianates et molybdates basiques de métaux de transition, thèse de doctorat, université de Strasbourg (France) (2011).
- [19] H. Bouchareb, « Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II », mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2010).
- [20] N. Cherchour, C. Deslouis, B. Messaoudi, A. Pilleret, « pH sensing in aqueous solutions using a MnO<sub>2</sub> thin film electrode deposited on a glassy carbon electrode », *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 9746-9755.
- [21] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howad, *Austral. J. Chem.* 46 (1993) 939.
- [22] E. Jeffray, « Manganèse oxyde minéral : crystal structures and economic and Environmental significace », *Production of national academy of Science USA* 96 (1999) 3447-3454.
- [23] J. B. Fernandes, B. D. Dessai, V. N. Kamat Dalal, *J. Power Sources* 16 (1985) 1.
- [24] Y. Chabre, J. Pannetier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 369 (1995) 97.
- [25] S. Turner, J. E. Post, *Am. Minerol.* 73 (1988) 1055 -1061.
- [26] K. Belhamel, « Matériaux d'électrode pour la synthèse électrochimique du dioxyde de manganèse », thèse de magister, université de Sétif (1994).
- [27] A. Adrar, M. Dris, « Elaboration d'un capteur pH potentiométrique à base de dioxyde de manganèse nanostructuré électrodéposé sur une électrode de platine », mémoire de master, université de Bejaia (2014).
- [28] INRS, Fiche Toxicologique N°52, Edition (1997).
- [29] M. Adrien, « Oxydes de manganèse et ses composites à base de nanotubes de carbone ou de graphène pour la réalisation de super condensateurs », thèse de doctorat, l'université François – Rabelais de Tours (France) (2016).

- [30] L. Ramdani, H. Bouchene, « Contribution à l'électrosynthèse, à l'échelle nanométrique, du dioxyde de manganèse et à la recherche de la performance de la pile Zn/MnO<sub>2</sub> », mémoire de master, université de Bejaia (2013).
- [31] F. Announ, K. Chaou, « Modélisation par les plans d'expérience d'un procédé d'oxydation électrochimique du méthylorange sur une électrode de MnO<sub>2</sub>/Ti », mémoire de master, université de Bejaia (2018).
- [32] Z. Benboudjemaa, K. Nedjma, « Contribution à la dépollution d'effluents organiques (bleu de méthylène, méthyle orange et jaune brillant) par voie électrochimique », mémoire de master, université de Bejaia (2016).
- [33] SFC, "Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux." Société Française de Chimie, 8<sup>e</sup> Edition, (2009)
- [34] Z. Haddoum, O. Belaid Maouche, « Adsorption de phénol sur les mésoporeux LaNiO<sub>3</sub> / SBA-15 », mémoire de master, université de Bejaia (2015).
- [35] Moussavi et al ; "Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR." Water Research 43(5): 1295-1302 (2009).
- [36] M. Ehtash, « Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen (France) (2011).
- [37] Ineris–drc-01-25590-01dr021.doc Version NÅ2-1-mai 05.
- [38] B. Charriere, « Les composés phénoliques marqueurs de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins: le delta du Rhône et le prodelta de la Têt », thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, université de Perpignan, (France) (1991).
- [39] O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrán, F. Javier Rivas, « Phenol and substituted phenols AOP remediation », Journal of Hazardous Materials B 119 (2005) 99-108.
- [40] L.A. Pacheco Palencia, « Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (Euterpe Oleracea Mart) », these de doctorat, université A&M Texas (U.S.A) (2009).
- [41] N. Belyagoubi Benhammou, « Activités biologiques et Synthèse Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien », thèse de doctorat, université de Tlemcen (2012).
- [42] Environnement Canada, santé canada, « Loi canadienne sur la protection de l'environnement -phénol », ISBN 0-662-84220-0 NO de cat. EN 40-215/45F.
- [43] N. Bonnard, M.-T. Br ondeau, D. Jar got, D. Lafon, S. Mir aval, O. Schneide. Inris. Phénol. Fiche toxicologique n°15.2011.
- [44] [www.pharmtox.free.fr](http://www.pharmtox.free.fr)



- [45] N. Bonnard, M-T. Brondeau, D.Jargot, D. Lafon, S. Miraval, O. Schneider, Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS (2008).
- [46] Handbook of chemistry & physics, (2003-2004).
- [47] A. Adak, "Removal of phenol from aquatic environment by SDS-modified alumina: Batch and fixed bed studies." *Separation and Purification Technology*, 50(2) (2006) 256-262, (2006).
- [48] Huang et al., "Adsorption of phenol with modified rectorite from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* 141(1-3) (2008) 1-8 (2008).
- [49] Mohanty et al., "Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation." *Chemical Engineering Journal* 115(1-2) (2005) 121-131.
- [50] B. Martinez, "Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR." *Journal of Membrane Science* 281(1-2) (2006) 288-296.
- [51] Jiang et al. "Studies on the extraction of phenol in wastewater." *Journal of Hazardous Materials* 101(2) (2003) 179-190.
- [52] Rubalcaba et al. "Biodegradability enhancement of phenolic compounds by Hydrogen Peroxide Promoted Catalytic Wet Air Oxidation." *Catalysis Today* 124(3-4) (2007) 191-197.
- [53] Journal officiel de la republique algerienne N°26 24 Rabie El Aouel 1427 23 avril 2006.
- [54] phénol wgbis.ces.iisc.ernet.in.
- [55] G. Rippen, « handbuch der umwelt-chemikalien », 4<sup>e</sup> fascicule supplémentaire, 11/89 Landsberg/lech. (1989).
- [56] K. Horn, *Grundlagen der lufthygiene*. Berlin(Est), (1989).
- [57] J. Moreira del Rio, « Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling », thèse de doctorat, université de Western Ontario (Canada) (2011)
- [58] H. Guenounou Yahiaoui, «Modélisation et Optimisation des procédés d'adsorption sur du charbon actif dans les réacteurs à lit fixe. Application au traitement des eaux phénoliques », mémoire de magister, université de Bejaia (2013).
- [59] Cote, G. "Extraction liquide-liquide." *Techniques de l'Ingénieurs* : J 2760, (1998).
- [60] G. Hermosilla-Lara, « Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant », thèse de doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble (France) (2007).

- [61] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani, A. Majedi, «Preparation and characterization of doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, Effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity», *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 376-382.
- [62] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », thèse de doctorat, université de Toulouse (France) (2010).
- [63] Zainudin et al., "Characteristics of supported nanoTiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol." *Journal of Hazardous Materials* 174(1-3) (2010) 299-306.
- [64] Hao et al ; "Use of pervaporation for the separation of phenol from dilute aqueous solutions." *Journal of Membrane Science* 335(1-2) (2009) 96-102.
- [65] Luo, "Phenol degradation in microbial fuel cells." *Chemical Engineering Journal* 147(2-3) (2009) 259-264.
- [66] S. Baig, P. Mouchet, « Oxydation et réduction appliqués au traitement de l'eau », techniques de l'ingénieur (2010).
- [67] D. Gumuchian, « Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse », thèse de doctorat, Paris (France) (2014).
- [68] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J-F Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, 22 (4) (2009) 535–564.
- [69] M.L. Aouissi, « Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium », mémoire de magister, université Mohamed Khider de Biskra (2015).
- [70] L. Benhadda, N. Mimi, « Etude de l'entartrage par voie électrochimique », Projet de fin d'étude, université de Bejaia (2003).

## **Résumé**

Le dioxyde de manganèse est l'un des oxydes étudiés depuis longtemps en raison de ces variétés cristallographiques de ces propriétés et de ces applications. L'étude réalisée dans ce mémoire porte d'une part, sur la synthèse et caractérisation de  $\text{MnO}_2$  par voie hydrothermale par différents oxydants ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) et dans différentes conditions opératoires (la concentration des réactifs, la durée et la température de synthèse) et d'autre part, sur son application comme matériau de dépollution notamment le phénol. La dégradation de ce polluant par interaction avec la poudre de  $\gamma\text{-MnO}_2$  hydrothermal a été réalisée par l'étude des paramètres opératoires à savoir la concentration initiale en phénol, la masse de l'oxydants et le pH. Les résultats ont montré que le procédé de traitement du phénol proposé est très efficace.

**Mots-clés :** dioxyde de manganèse, synthèse hydrothermale, phénol, dépollution.

## **Abstract**

Manganese dioxide is one of the oxides studied for a long time because of these crystallographic varieties of these properties and applications. The study carried out in memory concerns, on the one hand, the synthesis and characterization of  $\text{MnO}_2$  by hydrothermal route by different oxidants ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) and under different operating conditions (the concentration of reagents, the duration and the temperature synthesis) and on the other hand, on its application as a pollution control material, in particular phenol. The degradation of this pollutant by interaction with the hydrothermal  $\gamma\text{-MnO}_2$  powder was carried out by studying the operating parameters namely the initial concentration of phenol, the mass of the oxidants and the pH. The results showed that the proposed phenol treatment process is very effective.

**Key words:** manganese dioxide, hydrothermal synthesis, phenol, degradation.