

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Draïa Adrar

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la matière



MEMOIRE

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Intitulé

**Elaboration, caractérisation et application
des hydroxydes doubles lamellaires
dans la dégradation du phénol**

Présenté par :

HIRI Abderrahmane

LITIM Khawla

Soutenu publiquement le 04/07/2019

Devant le jury :

Président IDDOU Abdelkader

Pr.

Univ. Adrar

Promotrice RADJI Ghania

M. A. A

Univ. Adrar

Examineur ARROUSSI Abdelaziz

M. A. A

Univ. Adrar

Année Universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENTS

Nous aimerons à travers ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui, d'une manière, ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu'au niveau scientifique.

Avant tout l'éloge, nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à M^{lle} Ghania RADJI, maître-assistante classe A à l'université d'Adrar, pour avoir dirigée ce travail, pour son aide tout au long de travail.

Merci pour ses conseils, orientations et ses encouragements qui nous ont permis de progresser, et d'élargir notre champ de vision du travail de recherche.

Nous tenons à remercier tous les membres de jury pour nous avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail

➤ *Mr Abdelkader IDDOU professeur à l'université d'Adrar pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury et d'apporter ces conseils congruents.*

➤ *Mr Abdelaziz ARROUSSI maître-assistant classe A à l'université d'Adrar pour d'avoir accepté de prendre part à l'appréciation de ce travail et d'apporter ses suggestions congruentes.*

Nous tenons également à remercier l'équipe du laboratoire MPCA pour leur aide, particulièrement Mr Ishak BOUKHETACHE.

Nous tenons également à remercier tous mes collègues de travail pour leur soutien, leur aide et leur amitié.

Dédicaces

Je dédie Ce mémoire

A mes très chers parent mon père et ma chère mère

Ont toujours été à mes coté et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérances j'espère qu'ils trouveront dans ce travail tout ma reconnaissance et tous mon amour.

A tous mes frères et mes sœurs Fatiha, Radouane et Bouchra.

A mes tantes et à mes oncles.

A chaque cousins et cousines

A toutes la famille

A mon binôme Khawla L.

A M^{elle} G. RADJI

A tous mes amis

A toute la promotion master chimie d'environnement 2019

...

Abderrahmane

Dédicaces

Je dédie Ce mémoire

A mes chers parents,

A ma mère

Pour tous son sacrifice, son amour, sa tendresse, son soutien et ses prières tout au long de mes études,

A ma chère sœur et mes chers frères

*Pour leurs encouragements permanents, leur soutien moral,
Pour leur appui et leur encouragement,*

A toute ma famille

Pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et
le fruit de votre soutien infailible,*

Merci d'être toujours là pour moi.

A mon binôme Abderrahmane H.

A M^{elle} G. RADJI

A tous mes amis

A toute la promotion master chimie d'environnement 2019

Khawla

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION.....	3
<i>I. La pollution de l'eau</i>	3
I.1. Généralités.....	4
I.2. Classification de la pollution de l'eau	4
I.3. Composition des eaux usées.....	5
I.4. La demande chimique et biologique en oxygène	5
I.4.1. La demande chimique en oxygène (DCO)	5
I.4.2. La demande biochimique en oxygène (DBO).....	5
I.5. Traitements des eaux usées industrielles.....	6
I.5.1. Traitements physico-chimiques.....	6
a. Dégrillage	6
b. Tamassage	6
c. Dessablage.....	7
d. Déshuilage – dégraissage	7
e. Flocculation-clarification.....	7
I.5.2. Traitements biologiques	7
I.5.3. Traitements de finition	8
I.6. La problématique des micropolluants	8
I.6.1. Définition.....	8
I.6.2. Principales sources de micropolluants	9
I.6.3. Les composés phénoliques	10
a. Classification des composés phénoliques.....	10
b. Sources du phénol	12
c. Applications du phénol.....	13
d. Risque physique et chimique de quelques produits phénoliques	14

II. Les procédés d'oxydation avancée (POA)	15
II.1. Potentiel d'oxydation des POA	15
II.2. Radicaux hydroxyles, Description et caractéristiques.....	16
II.3. Classification des POA.....	17
II.3.1. Procédés d'oxydation non-photochimique	18
a. L'oxydation de Fenton	18
b. L'ozonation	19
c. Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3	21
d. La sonolyse	21
II.3.2. Procédés d'oxydation photochimiques.....	22
a. Ozone-Rayonnement ultraviolet (O_3/UV)	22
b. Peroxyde d'hydrogène-Rayonnement ultraviolet (H_2O_2/UV)	22
c. Ozone-Peroxyde d'hydrogène-Rayonnement ultraviolet ($O_3/H_2O_2/UV$) .	23
d. Oxydation photocatalytique	23
III. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....	24
III.1. Historique	24
III.2. Structure de base	25
III.2.1. Compositions des feuillets.....	26
III.2.2. Entités inter-lamellaires.....	27
III.3. Méthodes de synthèse des HDL	28
III.3.1. La co-précipitation	29
III.3.2. L'échange anionique	29
III.3.3. La reconstruction	30
III.4. Techniques de caractérisation des HDL	30
III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	30
III.4.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	31
III.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
III.4.4. Méthode de Brunauer-EmmettTeller (BET)	31
III.5. Champs d'application des HDL	32
III.5.1. Echange anionique	32
III.5.2. Adsorption/Immobilisation	33
III.5.3. Catalyse, support catalytique.....	33
III.5.4. Nanocomposites	33
CONCLUSION.....	33

PARTIE PRATIQUE

INTRODUCTION	34
<i>I. Synthèse et caractérisation des HDL</i>	<i>34</i>
I.1. Synthèse des catalyseurs Mn_2Al-CO_3 , $MnCuAl-CO_3$ et Cu_2Al-CO_3	34
I.1.1. Produits utilisés	36
I.1.2. Protocole de synthèse du catalyseur $MnCuAl-CO_3$	36
I.2. Caractérisation du catalyseur $MnCuAl-CO_3$	38
I.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	38
I.2.2. Caractérisation par infrarouge à transformé de fourier (IRTF)	40
<i>II. Oxydation catalytique du phénol par les catalyseurs élaborés.....</i>	<i>41</i>
II.1. Choix du polluant organique étudié	41
II.2. Choix de la méthode de traitement	43
II.3. Choix de l'oxydant utilisé	43
II.4. Choix des catalyseurs utilisés.....	45
II.5. Techniques et méthodologie expérimentale	45
II.5.1. Préparation des solutions	45
II.5.2. Mode opératoire	46
II.5.3. Méthodes d'analyses des produits de réaction	46
a. La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	46
b. Demande chimique en oxygène (DCO)	50
c. Demande biologique en oxygène en cinq jours (DBO_5)	51
II.6. Oxydation du phénol	51
II.6.1. Essais préliminaires	51
II.6.2. Optimisation des paramètres	53
a. Effet de la quantité du catalyseur	53
b. Effet de la concentration initiale du phénol.....	55
c. Effet de la température du milieu réactionnel	56
d. Effet du pH initial de la solution	57
e. Effet du temps du contact	59
II.6.3. Etude de l'effet de substitution du manganèse par le cuivre sur l'oxydation du phénol	60
CONCLUSION.....	64
Conclusion générale	65

Liste des abréviations

2D	Deux Dimensions
ASTM	American Society of Testing Materials
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermique gravimétrique
ADN	Acide désoxyribonucléique
PVC	Polychlorure de vinyle
pCBA	para-chlorobenzoïque
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des Rayons X
HDL	Hydroxyde Double Lamellaire
IRTF	Infrarouge à transformé de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
PF	Photo-Fenton
PH	Photo-catalyse hétérogène
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PVC	Polychlorure de vinyle
STEP	Station d'épuration des eaux usées
TNT	2,4,6-trinitrophénol
US	Ultrasons
USEPA	Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet
UV-Vis	Ultraviolet-visible
VUV	Ultraviolet sous vide

Liste des figures

Partie théorique

Figure 01. Les différents contaminant de l'eau	3
Figure 02. Principales sources de micropolluants. Source : supplément technique du magazine eau service	10
Figure 03. Structure des phénols simples	12
Figure 04. Caractéristiques du radical °OH.....	17
Figure 05. Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotalcite	25
Figure 06. Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires .	28
Figure 07. Méthodes usuelles de synthèse des HDL.....	28
Figure 08. Représentation schématique de l'échange anionique.....	29
Figure 09. Représentation schématique de la reconstruction (effet de mémoire)	30
Figure 10. Divers domaines d'application des HDL.....	32

Partie pratique

Figure 01. Montage utilisé pour la synthèse des HDL	35
Figure 02. Aspect de poudre des catalyseurs élaborés (a) Mn_2Al-CO_3 , (b) $MnCuAl-CO_3$ et (c) Cu_2Al-CO_3	36
Figure 03. Protocole de synthèse des catalyseurs HDL	37
Figure 04. Diffractogramme des rayons X du catalyseur élaboré $MnCuAl-CO_3$	38
Figure 05. Spectres infrarouge des différents catalyseurs	40
Figure 06. Représentation schématique d'un générateur d'Ozone.....	44
Figure 07. Schéma du système d'ozonation.....	46
Figure 08. Caractéristiques principales d'une CLHP.....	48
Figure 09. Respiromètre à capteur automatique.....	51
Figure 10. Chromatogrammes CLHP de l'oxydation du phénol (a) oxydant seul (O_3) ; (b) catalyseur seul ($MnCuAl-CO_3$) ; (c) le mélange des deux ($MnCuAl-CO_3 + O_3$).....	52

Figure 11. Effet de la quantité du catalyseur $MnCuAl-CO_3$ sur la conversion du phénol	54
Figure 12. Effet de la concentration initiale du phénol	55
Figure 13. Effet de la température sur la dégradation du phénol	56
Figure 14. Effet de pH sur la dégradation du phénol	57
Figure 15. Effet du temps de contact sur la dégradation du phénol	59
Figure 16. Chromatogrammes CLHP de conversion du phénol par (a) Mn_2Al-CO_3 ; (b) $MnCuAl-CO_3$ et (c) Cu_2Al-CO_3	61
Figure 17. Effet de substitution du manganèse par le cuivre sur la dégradation du phénol	62
Figure 18. Comparaison du % DCO enlevée des trois catalyseurs dans 2h et 4h	63
Figure 19. Mécanismes d'ozonation catalytique	64

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau 01. Classification des composés phénoliques basée sur la chaîne du carbone	11
Tableau 02. Risques physiques et chimiques de quelques produits phénoliques.....	14
Tableau 03. Potentiel d'oxydation des différents composés oxydants utilisés en traitement des eaux.....	15
Tableau 04. Procédés d'oxydation avancée	17
Tableau 05. Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDL	26

Partie pratique

Tableau 01. Indexation de la phase HDL $MnCuAl-CO_3$	39
Tableau 02. Paramètres de maille de la phase HDL $MnCuAl-CO_3$	40
Tableau 03. Propriétés physicochimiques du phénol	42
Tableau 04. Compilation de quelques propriétés physico-chimiques de l'ozone	44
Tableau 05. pH de la solution après la réaction d'oxydation par l'ozone.	58

Introduction générale

Depuis plusieurs décennies l'impact de l'homme sur son environnement est grandissant et les scientifiques s'intéressent forcément à ces effets et à leurs causes. De nombreux investissements sont mis en place pour améliorer l'exploitation des réseaux de l'eau et développer de nouvelles technologies de traitement des eaux et des déchets. Cependant, l'important essor démographique que connaît actuellement notre planète s'accompagne d'une explosion de la consommation en eau et d'une dégradation de sa qualité. Ainsi, il existe des problèmes d'eau d'un point de vue quantitatif, par les différences d'accès à l'eau entre chaque région du globe ou bien par une mauvaise gestion des ressources en eau. Dans ce mémoire, nous nous intéressons aux problèmes liés à l'aspect qualitatif. L'augmentation de la population s'accompagne forcément d'une augmentation des industries et leurs rejets d'eaux usées et une mauvaise gestion de ces eaux peut entraîner la dégradation des écosystèmes et rendre les ressources en eau inexploitable ou à un coût trop important (*Mathon B., 2016*).

Le traitement des rejets industriels contenant le phénol se fait généralement par voie biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Même pour l'incinération, les problèmes économiques et surtout écologiques sont discutables. Malgré la disponibilité d'une grande gamme de technologies de traitement, actuellement plusieurs industries ne traitent pas les eaux de rejets correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées. Beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles séries de techniques de dégradation des matières organiques plus respectueuses de l'environnement tel que les procédés d'oxydation avancée (POA) (*Balaska A., 2015*).

Ce travail se situe dans le cadre d'une initiation à la recherche universitaire ayant trait aux problèmes de pollution. Nous nous sommes intéressés au traitement d'eaux polluées par produits organiques. Des solutions d'eaux polluées sont préparées au laboratoire en utilisant le phénol comme micropolluant dangereux. Nous nous sommes investies dans la dépollution de ces eaux par une oxydation avancée précisément par ozonation catalytique hétérogène en employant les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme catalyseurs de réaction de dégradation de ce polluant.

Les matériaux lamellaires suscitent un intérêt grandissant depuis des dizaines d'années de par leurs propriétés, mais également en raison de leur possible implication dans les origines de la vie sur Terre. Parmi ces matériaux, les HDL demeurent les plus étudiées et utilisées dans de

nombreuses applications tel que la catalyse, le piégeage d'espèces chargées et neutres ou encore dans des applications médicales (**Di Bitetto A., 2017**).

Le manuscrit s'organise autour de deux axes :

Une partie synthèse bibliographique sur la pollution générale des eaux comprenant la pollution phénolée, les procédés d'oxydation avancées et les propriétés structurales des hydroxydes doubles lamellaire et leurs applications.

Une deuxième partie expérimentale concernant la synthèse et la caractérisation par DRX, et IRTF d'une matrice HDL à base de manganèse de cuivre et d'aluminium et la dégradation du phénol et ses résultats obtenus et leurs interprétations, après avoir étudié l'influence des paramètres critiques sur cette dégradation tels que : la température de réaction, le temps de réaction, le pH du milieu réactionnel, la concentration initiale du polluant et la masse des catalyseurs utilisés.

Partie théorique

Introduction

Dans cette partie, nous allons aborder, dans un premier temps, la problématique de la pollution de l'eau, ensuite quelques procédés utilisés pour traiter cette pollution sont décrits, soulignant la particularité de chaque classe dans ce domaine. Enfin, cette partie se terminera par un état des connaissances relatives aux caractéristiques et propriétés des catalyseurs employés dans cette étude.

I. La pollution de l'eau

En raison de différentes activités humaines, le monde est confronté à de graves menaces de pollution de l'air, des sols et de l'eau. La pollution de l'eau, en particulier, a eu de graves répercussions sur l'environnement. Outre le manque de ressources en eau en raison de la sécheresse et de son utilisation abusive, la production de grandes quantités d'eaux usées exerce de fortes pressions sur l'humanité. Il existe différents types de contaminants de l'eau. Ils sont résumés à la figure 01 (*Abdel-Raouf M.S. et al., 2017*) :

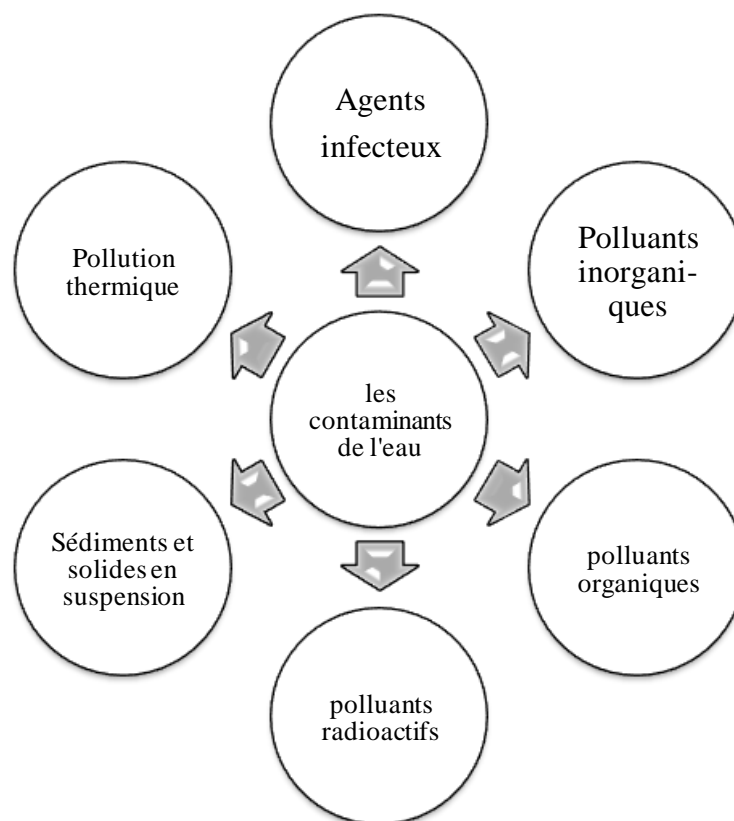


Figure 01. Les différents contaminant de l'eau (*Abdel-Raouf M.S. et al., 2017*)

I.1. Généralités

L'eau est essentielle à de nombreuses activités domestiques et industrielles. Après usage, cette eau contient de nombreux contaminants biologiques et chimiques. On dit alors que cette eau, contaminée et rejetée après usage, est usée (<http://www.alloprof.qc.ca/bv/pages/s1467.aspx>).

Les eaux usées peuvent contenir plusieurs éléments indésirables (<http://www.alloprof.qc.ca/bv/pages/s1467.aspx>) :

- Du sable et d'autres matières en suspension.
- Des micro-organismes pathogènes pouvant causer des maladies.
- Des déchets organiques en décomposition.
- Des éléments nutritifs stimulant la croissance des algues et des végétaux aquatiques de façon excessive.
- Des produits chimiques divers (produits nettoyants, solvants, hydrocarbures, médicaments, etc.).

Afin de réduire les risques de contamination et de perturbation des écosystèmes aquatiques, on doit traiter les eaux usées et les rendre propres avant de les retourner dans l'environnement. Le traitement des eaux usées comprend une suite d'opérations impliquant à la fois des procédés physiques, chimiques et biologiques (<http://www.alloprof.qc.ca/bv/pages/s1467.aspx>).

I.2. Classification de la pollution de l'eau

La pollution est définie par Le Nouveau Petit Robert comme étant « la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'Energie (Ayrat C., 2009).

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures... (Ayrat C., 2009).

La problématique du traitement de l'eau consiste à identifier les pollutions existantes, à les quantifier, en déterminer les seuils acceptables et enfin, mettre en œuvre les moyens permettant de s'en affranchir (*Ayral C., 2009*).

I.3. Composition des eaux usées

La composition des eaux usées s'analyse par le biais de diverses mesures physiques, chimiques et biologiques. Les analyses les plus fréquentes comportent des mesures de déchets solides, de la demande biochimique en oxygène mesurée (DBO), de la demande chimique en oxygène (DCO) et du pH (*Daffri A., 2008*).

De façon générale on peut retenir les principales caractéristiques et nuisances des eaux usées industrielles

(<http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD9598/travaux/optsee/bei/nome14/n14p03.htm>) :

- Matières organiques solubles qui épuisent l'oxygène dissous dans l'eau.
- Toxiques et ions de métaux lourds.
- Couleur et turbidité : inesthétiques et imposent des charges supplémentaires aux stations de traitement.
- Éléments nutritifs : eutrophisation dans les zones de loisirs.
- Matières réfractaires : formation de mousses à la surface.
- Huiles et matières flottantes qui doivent être complètement éliminées.
- Acides et alcalis à neutraliser absolument.
- Odeurs dans l'atmosphère dues aux sulfures des tanneries.
- Matières en suspension qui forment des bancs de boue dans les fleuves.
- Augmentation de la température qui conduit aussi à l'épuisement de l'oxygène dissous par abaissement de la valeur de saturation.

I.4. La demande chimique et biologique en oxygène

I.4.1. La demande chimique en oxygène (DCO)

Elle regroupe la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de l'ensemble des matières minérales et organiques biodégradables ou non, présentes dans un milieu. Soit donc à la fois les matières oxydables par les processus purement chimique et celles oxydables par les processus biochimiques (*Daffri A., 2008*).

I.4.2. La demande biochimique en oxygène (DBO)

Qui est la quantité d'oxygène dissous consommée par les micro-organismes présents dans le milieu pour réaliser une autoépuration, simulés par des bactéries. Contrairement à la DCO, la DBO₅ ne mesure que les composés biodégradables (www.bretagne.drire.gouv.fr).

Le rapport DCO/DBO₅ donne ainsi une indication sur le caractère biodégradable des effluents. S'il est inférieur à 3, l'effluent est facilement biodégradable ; au-delà de 5, il est difficilement biodégradable (www.bretagne.drire.gouv.fr).

I.5. Traitements des eaux usées industrielles

D'une manière générale, une installation de traitement centralisée des rejets industriels comporte classiquement la succession de stades de traitement suivants : – une série de traitements préliminaires, souvent liée au type d'activité industrielle : rétention par dégrillage automatique et tamisage des matières volumineuses susceptibles de gêner les étapes ultérieures de traitement, dessablage assurant l'élimination des particules grossières par décantation ou encore élimination des produits insolubles de faible densité (huiles, graisses) par flottation (*Bibes G., 2004*).

I.5.1. Traitements physico-chimiques

Assurent la séparation physique des insolubles solides (matières en suspension) et liquides (substances huileuses, hydrocarbures...) de l'eau, pour objectif une clarification plus ou moins poussée des rejets. Ce traitement peut, suivant les cas, constituer un stade intermédiaire ou un stade final du traitement. Il suppose un maintien du pH dans une zone assez étroite. Selon les circonstances, l'épuration physico-chimique peut être simultanée à d'autres processus comme la neutralisation des rejets, l'oxydation et la réduction de certains composés (*Bibes G., 2004*).

a. Dégrillage

Il permet de séparer les matières volumineuses. Son principe est extrêmement simple, puisqu'il consiste à faire passer l'eau brute à travers des grilles composées de barreaux placés verticalement ou inclinés de 60 à 80° sur l'horizontale. L'espacement des barreaux varie de 10 à 100 mm. La vitesse moyenne de passage de l'eau entre les barreaux est comprise entre 0,6 et 1 m.s⁻¹. Le nettoyage des grilles est réalisé généralement de façon automatique par un dispositif mécanique agissant en amont ou en aval du champ de la grille (*Boeglin J., 2002*).

b. Tamisage

Le tamisage assure un dégrillage poussé par filtration des eaux brutes sur toile, treillis ou tôle perforée, à mailles plus ou moins fine. On distingue classiquement, selon la dimension des mailles de la toile, le macro-tamisage, qui est destiné à retenir les particules supérieures à 200 µm et le micro-tamisage, qui retient les particules plus petites, dont l'application aux prétraitements des eaux résiduaires est très limitée en raison d'un colmatage trop rapide. Par contre, le macro-tamisage est souvent utilisé dans le prétraitement de certaines eaux résiduaires industrielles, pour séparer des matières flottantes diverses, des débris végétaux et animaux et les fibres comme dans l'industrie papetière (*Boeglin J., 2002*).

c. Dessablage

Le dessablage a pour but d'extraire des rejets industriels, les graviers, les sables et autres matières minérales denses de façon à éviter les dépôts dans les conduites et canaux, et à protéger les pompes contre l'abrasion. Il peut devenir indispensable lorsque les usines sont desservies par un réseau unitaire, et notamment pour les industries métallurgiques ou mécaniques. Le domaine usuel du dessablage porte sur les particules supérieures à 200 µm. Une granulométrie inférieure sera du ressort de la décantation (*Boeglin J., 2002*).

d. Déshuilage – dégraissage

Ces opérations concernent bon nombre d'eaux résiduaires issues des industries alimentaire (charcuteries, fabriques de conserves de viande, abattoirs, margarineries huileries, etc.), mais aussi des raffineries de pétrole et les industries mécaniques.

On peut considérer que le déshuilage-dégraissage se rapporte à l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau (*Boeglin J., 2002*).

e. Flocculation-clarification

Cette technique classiquement utilisée en étape primaire amont du traitement biologique peut également, en traitement tertiaire sur certains effluents épurés, apporter une élimination complémentaire des pollutions. Elle agit sur les pollutions colloïdales et particulaires résiduelles qui se trouvent agglomérées dans un floc hydroxyde métallique décantable généré par addition d'un sel métallique (généralement de fer ou d'aluminium). L'addition d'un polymère améliore l'efficacité de la flocculation. La clarification aval dans un décanteur sépare ensuite les phases liquide et particulaire. Sur certains rejets industriels, cette technique peut permettre un abattement significatif de la DCO et de la couleur résiduelle (*Bibes G., 2004*).

I.5.2. Traitements biologiques

Qui constituent le mode classique d'épuration de la pollution organique des eaux résiduaires industrielles. Les procédés les plus couramment mis en œuvre pour la dépollution des rejets industriels sont de type aérobie (présence d'air ou d'oxygène), car la cinétique du processus s'avère beaucoup plus rapide et les rendements plus élevés qu'avec les traitements biologiques anaérobies. Selon les cas, on distingue les procédés aérobies utilisant une culture bactérienne libre en suspension de ceux qui utilisent une culture bactérienne fixée sur un support. Mais il faut noter que l'élimination de la pollution organique concentrée de certains rejets industriels biodégradables (en particulier dans l'industrie agroalimentaire) se fait de plus en plus par des procédés anaérobies de méthanisation pouvant également fonctionner avec une biomasse en suspension ou fixée sur un support (*Bibes G., 2004*).

I.5.3. Traitements de finition

Ou complémentaires, qui permettent d'obtenir une qualité d'effluent supérieure à celle obtenue par les procédés physico-chimiques et/ou biologiques classiques : il s'agit d'affiner l'eau en poussant l'épuration le plus loin possible par amélioration des performances des paramètres classiques et par l'action spécifique sur des paramètres qui ne sont que peu ou pas du tout affectés par les traitements classiques (*Bibes G., 2004*).

I.6. La problématique des micropolluants

I.6.1. Définition

Les micropolluants regroupent des substances organiques ou minérales détectées dans l'environnement à de très faibles concentrations et dont les propriétés toxiques, bio accumulatives ou de persistance sont susceptibles d'impacter négativement l'environnement ou les organismes vivants. Certains micropolluants sont qualifiés d'émergents lorsqu'ils sont nouvellement détectés grâce à l'amélioration de la surveillance et des techniques analytiques et que leur comportement, leur devenir ainsi que les risques qui leur sont associés ne sont pas encore suffisamment connus. Il est donc primordial de générer des connaissances sur ces substances, afin de les inclure dans les programmes de suivi si nécessaire (*Cédat B., 2016*).

Les micropolluants organiques peuvent être rangés en groupes de produits chimiques en fonction de leur usage et, par conséquent, de leur mode de dispersion dans l'environnement :

- Les pesticides sont des substances généralement synthétiques que l'on utilise délibérément dans la nature pour protéger les cultures ou éliminer les vecteurs de maladies. Ils se répartissent en plusieurs familles, comme les insecticides organochlorés, les insecticides organo-phosphatés, les herbicides du type des hormones végétales, les triazines, les urées substituées et autres (*Cédat B., 2016*).
- Les substances à usage domestique et industriel courant comprennent les substances organiques volatiles comme les solvants d'extraction, les solvants servant au dégraissage des métaux et au nettoyage à sec des vêtements et les gaz propulseurs utilisés dans les bombes aérosols auxquels viennent s'ajouter les dérivés halogénés du méthane, de l'éthane et de l'éthylène. Comme on en fait grand usage, leurs coefficients de dispersion dans la nature, comparativement aux quantités produites, sont généralement élevés. Font aussi partie de ce groupe les hydrocarbures aromatiques polycycliques, dont la présence dans l'environnement s'explique par l'extraction, le transport et le raffinage des produits pétroliers et par la dispersion des matières résultant de leur combustion (essence et mazout) (*Cédat B., 2016*).

- Les substances employées essentiellement dans l'industrie comprennent les agents de synthèse chimique directe ou indirecte, comme le tétrachlorure de carbone utilisé pour la synthèse des fréons, le chlorure de vinyle pour la polymérisation du PVC, et les dérivés chlorés du benzène, du naphthalène, du phénol et de l'aniline pour la fabrication de teintures. Ce groupe comporte aussi des produits finis utilisés en circuit fermé, comme les fluides servant aux échanges de chaleur et les appareils diélectriques (*Cédat B., 2016*).
- Les micropolluants organiques proviennent de sources fixes ou diffuses, urbaines ou rurales et, pour la plupart, d'activités industrielles majeures, comme le raffinage du pétrole, l'extraction du charbon, la synthèse organique et la fabrication de produits synthétiques, les industries du fer et de l'acier, le textile et le secteur des pâtes et papiers. Les effluents de fabriques de pesticides peuvent renfermer d'énormes quantités de ces produits de synthèse. Une forte proportion de polluants organiques aboutit dans le milieu aquatique à cause des ruissellements urbains ; dans les campagnes, les pesticides répandus sur les cultures peuvent atteindre les eaux superficielles, entraînés par le ruissellement de l'eau de pluie et par le drainage artificiel ou naturel. Il arrive enfin que des déversements accidentels causent de graves dommages écologiques et obligent à fermer temporairement des sources d'approvisionnement en eau (*Cédat B., 2016*).

I.6.2. Principales sources de micropolluants

La figure 02 présente les principales sources d'émission des micropolluants. Il s'agit de l'agriculture, des industries et des zones urbaines. Les hôpitaux constituent également un point d'entrée important des micropolluants vers les écosystèmes. Si la dissémination d'une partie des micropolluants est inévitable, une fraction importante est acheminée via les réseaux d'assainissement vers les STEP. Ces dernières sont considérées comme la cause principale de dissémination des micropolluants dans les eaux de surface. En effet, bien qu'une partie des micropolluants soit dégradée lors du traitement biologique des eaux résiduaires, il en reste néanmoins des quantités non négligeables, de l'ordre du ng.L^{-1} au $\mu\text{g.L}^{-1}$, en sortie de station d'épuration comme en témoigne les nombreuses études sur l'occurrence des micropolluants. Il est à noter que les molécules les plus hydrophobes se concentrent et sont stockées dans les boues. Or ces dernières sont valorisées en agriculture lors d'épandages et peuvent ainsi disséminer la pollution (*Cédat B., 2016*).

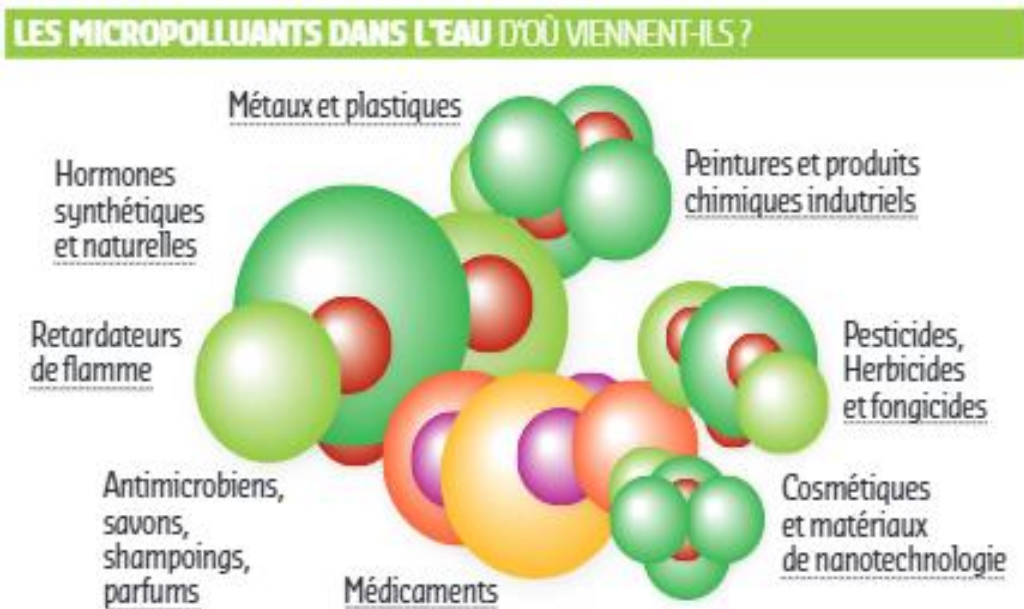


Figure 02. Principales sources de micropolluants. Source : supplément technique du magazine eau service (n°34, Novembre 2011)

I.6.3. Les composés phénoliques

Le phénol et les composés phénoliques sont présents dans les eaux usées de diverses industries. La présence de ces composés même à faible concentration dans les eaux usées industrielles affecte directement ou indirectement la vie aquatique et humaine lorsqu'elle est rejetée dans les eaux usées publiques, les rivières ou les eaux de surface. Ces composés doivent faire l'objet d'un traitement spécial avant d'être éliminés car ce sont des polluants prioritaires à toxicité élevée, même à faible concentration (*Meikap B.C., 1997*).

a. Classification des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont une classe de composés organiques avec un ou plusieurs groupes hydroxyle directement liés à un ou plusieurs cycles aromatiques. Le premier membre de produits chimiques appartenant à cette catégorie de composés organiques est appelé phénol, également appelé acide phénolique, benzophénol ou hydroxybenzène, dont la formule chimique est C_6H_5OH . Tous les autres membres du groupe sont des dérivés du phénol. Les composés phénoliques sont classés en différents groupes en fonction de différents facteurs. Parmi ces facteurs de catégorisation figurent la chaîne carbonée, le squelette phénolique de base ou le nombre d'unités phénol présentes dans la molécule, leur répartition dans la nature et leur localisation dans les plantes (*Dixon R.A. et al., 1995*).

- **Classification basée sur la chaîne du carbone**

Les classes de composés phénoliques identifiées dans cette catégorie sont énumérées dans le tableau 01. Les nombres entiers attachés aux atomes de carbone liés au cycle aromatique (C₆) représentent le nombre d'atomes de carbone liés directement ou indirectement au cycle aromatique (*William W. et al., 2017*).

Tableau 01. Classification des composés phénoliques basée sur la chaîne du carbone

Chaîne de carbone	Nombre d'unités phénoliques	Classe	Exemples
C ₆	1	Phénols simple	Catéchol
C ₆	1	Benzoquinones	Hydroquinone
C ₆ . C ₁	1	Acides phénoliques	Gallique
C ₆ . C ₂	1	Acétophénones	3-Acetyl-6-methoxy benzaldéhyde
C ₆ . C ₂	1	Acides phéniltactiques	Acide p - Hydroxypheylacétique
C ₆ . C ₃	1	Acides hydroxycinnamiques	Acide Caféique
C ₆ . C ₃	1	Phénylpropènes	Eugénol
C ₆ . C ₃	1	Coumarines/isocoumarines	Umbelliferone
C ₆ . C ₃	1	Chromones	Cromolyne
C ₆ . C ₄	1	Naphthoquinones	Plumgagin, juglone
C ₆ . C ₁ . C ₆	2	Xanthones	Mangiférine
C ₆ . C ₂ . C ₆	2	Stilbènes	Resvératrol
C ₆ C ₃ . C ₆	2	Flavonoïdes	Amentoflavone
(C ₆ . C ₃) ₂	2	Lignanes et neolignanes	Pinoresinol, eusiderine
(C ₆ . C ₃) _n	n>12	Lignines	Acide Tannique

- **Classification basée sur le nombre d'unités phénol présentes dans la molécule**

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en simples, bi et poly-phénols en fonction du nombre de groupes phénol présents dans une molécule particulière. Les phénols simples sont des phénols avec un seul cycle phénolique substitué. En d'autres termes, ils ont substitué des phénols. Des exemples de phénols simples comprennent l'acide phénolique, l'hydroquinone, le résorcinol, le thymol, etc. (*Ignat I. et al., 2011*). Les bi-phénols contiennent deux unités phénoliques alors que les poly-phénols sont constitués de plusieurs unités de la structure phénolique. Sur la base du nombre de cycles phénoliques présents et du type d'éléments liant les cycles, les poly-phénols peuvent être subdivisés en divers groupes tels que les flavonoïdes, les acides phénoliques, les tanins, stilbènes et Lignanes (figure 03) (*Archivio D. et al., 2007*).

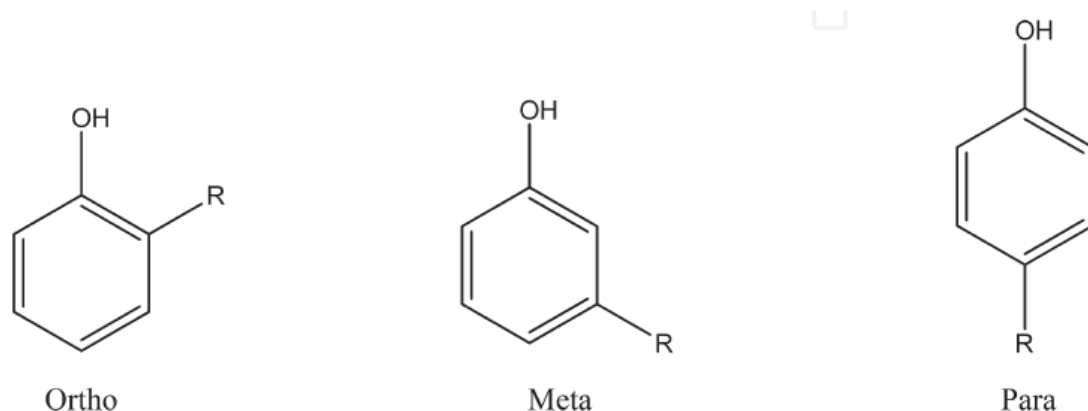


Figure 03. Structure des phénols simples (*Archivio D. et al., 2007*)

b. Sources du phénol

- **Sources naturelles**

L'hydroxybenzène se forme lors de processus naturels tels que la biosynthèse par les plantes ou la décomposition de matières organiques. Ce composé est également formé à partir d'aminoacides contenus dans les hémicelluloses des plantes sous l'influence des rayons UV (lumière du soleil) et de la transformation de la tyrosine dans le tube digestif des mammifères (y compris l'homme) (*Michalowicz J. et al., 2007*).

- **Sources Anthropiques**

Le phénol est la matière première de base à partir de laquelle sont fabriquées plusieurs matières importantes sur le plan commercial, notamment les résines phénoliques, le bisphénol A, le caprolactame, les alkyl-phénols, ainsi que les chloro-phénols tels que le penta-chloro-phénol. Les émissions de phénol les plus importantes résultent de l'utilisation de résines phénoliques. Les résines phénoliques sont utilisées comme liant dans, par exemple, les

isolants, les panneaux de particules et le triplex, les peintures et les fonderies à sable. Leur teneur varie de 2 à 3% pour les matériaux isolants à > 50% pour les moules. Les émissions sont approximativement proportionnelles à la concentration de phénol libre, présent sous forme de monomère dans ces matériaux (1 à 5%). De plus, du phénol peut être libéré à la suite de la décomposition thermique des résines. Dans les fonderies, les émissions de phénol se développent à la fois lors de la production de moisissures et de noyaux et lors de la fondation. Les autres activités industrielles dans lesquelles du phénol peut être émis dans l'air sont énumérées ci-dessous (*Michałowicz J. et al., 2007*) :

- Production de phénols et de dérivés du phénol.
- Production de caprolactame (0,02-0,05 g de phénol en tant qu'intermédiaire émis par kg de cyclohexanone produite).
- Production de cokes.
- Production de matériaux isolants.

Les émissions dans l'eau peuvent également provenir du traitement. Les gaz émis par tous les incinérateurs de matériaux et les maisons des incendies, en particulier des feux de bois, peuvent contenir des quantités substantielles de phénol. Une autre source potentielle de phénol est la dégradation atmosphérique du benzène sous l'influence de la lumière. Des phénols ont également été détectés dans des aliments fumés. Des composés phénoliques sont souvent présents dans les eaux usées du charbon. Gazéification, batteries de cokerie, raffineries et usines pétrochimiques et autres industries, telles que produits chimiques de synthèse, herbicides, pesticides, antioxydants, pâtes et papiers, produits chimiques pour la photodéveloppement, etc. (*Chakraborty et al., 2010*), les composés phénoliques ont de nombreuses applications allélopathiques en agriculture et en foresterie en tant qu'herbicides, insecticides et fongicides (*Michałowicz J. et al., 2007*).

c. Applications du phénol

Les phénols sont employés dans l'industrie comme antioxydants, intermédiaires de synthèse, désinfectants, agents de tannage, révélateurs photographiques et additifs des lubrifiants et des essences. Ils sont largement utilisés en photographie, dans les industries du pétrole, des peintures, des explosifs, du caoutchouc, des matières plastiques et dans les industries pharmaceutique et agroalimentaire. Les trois principales applications des phénols se situent dans la fabrication des résines phénoliques, du bisphénol A et du caprolactame. Le phénol intervient dans la fabrication de divers composés : produits pharmaceutiques, colorants et résines synthétiques incolores ou légèrement colorées. C'est un désinfectant à usage général

utilisé pour les toilettes, les écuries, les fosses septiques, les sols et les égouts ; on l'emploie également comme solvant d'extraction dans le raffinage du pétrole. Le phénol trouve des applications dans les peintures germicides, vermicides et les colles (http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm).

d. Risque physique et chimique de quelques produits phénoliques

Le tableau 02 suivant montre les risques physiques et chimiques de quelques produits phénoliques.

Tableau 02. Risques physiques et chimiques de quelques produits phénoliques
(http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm)

Nom chimique	Risque physique	Risque chimique
Catéchol		La combustion dégage des vapeurs âcres et irritantes. Réagit avec les oxydants
Hydroquinone	Possibilité d'explosion de poussières si sous forme de poudre ou de granulés mélangés à l'air	Réagit violemment avec l'hydroxyde de sodium
Phénol	Vapeur plus lourde que l'air pouvant se propager au niveau du sol ; inflammation à distance possible	Risque d'explosion par chauffage à plus de 78 °C. La combustion dégage des vapeurs toxiques (monoxyde de carbone). Dégagement de vapeurs toxiques par chauffage. Acide faible en solution dans l'eau. Réagit sur les oxydants avec risque d'incendie et d'explosion
Benzoquinone	Une fine poussière dispersée dans l'air peut causer une explosion.	Peut s'enflammer s'il est chauffé fortement.

II. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont appelés pour combler l'écart entre la traitabilité atteinte par traitements physico-chimiques et biologiques classiques et les limites quotidiennes de plus en plus exigeantes fixées par les réglementations environnementales. Ils sont particulièrement importants pour l'élimination des polluants anthropiques et, pour cette raison, ils ont été largement étudiés au cours des dernières décennies et même appliqués pour le traitement de nombreux flux d'eaux usées industrielles (*Dewil R. et al., 2017*).

II.1. Potentiel d'oxydation des POA

L'efficacité des POA dépend du potentiel d'oxydation des réactifs mais encore plus de la formation de radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) qui possèdent un très grand potentiel d'oxydation et qui permettent d'oxyder rapidement et de façon non sélective la majorité des composés organiques. Le tableau 03 représente les différents potentiels d'oxydation pour différents composés oxydants. Le radical hydroxyle possède un des plus grands potentiels d'oxydation avec 2,81 V et son utilisation est dans le domaine du traitement des eaux car en plus de réagir rapidement, il ne contribue pas à former d'autres composés toxiques comme avec l'utilisation du chlore (*Zaviska F. et al., 2009*).

Tableau 03. Potentiel d'oxydation des différents composés oxydants utilisés en traitement des eaux (*Zaviska F. et al., 2011*)

Couple Ox/Red	Potentiel (V)
F_2/F^-	2,87
$^{\circ}\text{OH}/\text{OH}$	2,81
$\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	2,42
$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$	2,20
O_3/O_2	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	1,69
HClO/Cl^-	1,49
$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$	1,39

Cl_2/Cl^-	1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
$\text{ClO}_2/\text{HClO}_2$	1,27
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23
Br_2/Br^-	1,08
I_2/I^-	0,62

II.2. Radicaux hydroxyles, Description et caractéristiques

Le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire. Il possède un caractère électrophile, c'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $^{\circ}\text{OH}/\text{O}^{\circ-}$. Il se trouve sous forme de $^{\circ}\text{OH}$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($^{\circ}\text{OH}$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 188 nm et, par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux. En milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 11,9$), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\circ-}$ (réaction (01)) (Zviska F. et al., 2011 ; Hammani S., 2008).



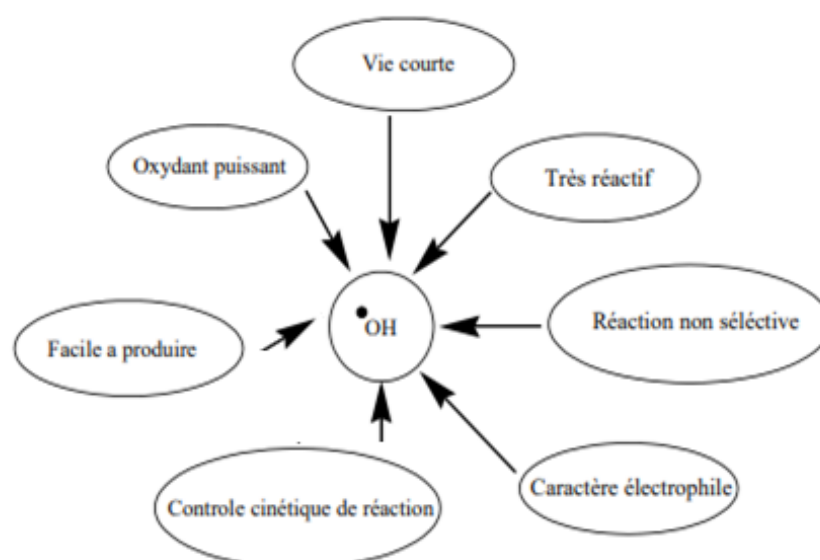


Figure 04. Caractéristiques du radical $^{\circ}\text{OH}$ (Bouanimb N., 2014)

II.3. Classification des POA

Bien qu'il y ait une panoplie d'oxydants disponibles, les plus efficaces pour le traitement des eaux en oxydation avancée sont ceux menant à la formation de radicaux libres $^{\circ}\text{OH}$ issus des POA. Le tableau 04 contient différents POA classés en catégories, les procédés non-photochimiques qui utilisent les réactions chimiques pour former les $^{\circ}\text{OH}$ puis les procédés photochimiques qui se servent des rayons ultraviolets (UV) afin de catalyser la réaction. Il existe donc une vaste gamme de POA, certains sont encore à l'essai en laboratoire tandis que d'autres ont fait leur preuve (p. ex. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) et sont utilisés à grande échelle (Zaviska F. et al., 2011).

Tableau 04. Procédés d'oxydation avancée (Litter M. I. et al., 2010)

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques	
	Type de procédé	Longueur d'onde d'irradiation (λ/nm)
Ozonation alcaline ($\text{O}_3/\text{OH}^{\cdot}$)	Photolyse de l'eau par ultraviolet sous vide (VUV)	< 190
Ozonation avec peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	UV/peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)	< 280

Fenton et procédés associés (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/ozone (UV/O ₃)	280-315
Oxydation électrochimique	Photo-Fenton (PF) et procédés associés	UV-Vis jusqu'à 450
Traitement par radiolyse- γ et faisceau d'électrons	Fer zérovalent avec UV	Gamme UV complète
Plasma non thermique (décharge par effet couronne)	Photocatalyse hétérogène (PH) avec TiO ₂	UV jusqu'à 380-40
Décharge d'ultrasons (US, cavitation)		
Oxydation par air humidifié		
Oxydation supercritique de l'eau		
Fer zérovalent (ZVI)		
Ferrate		

Les procédés d'oxydation avancés (POA) comprenant une série de méthodes comprenant l'ozonation, l'oxydation électrochimique, photo-catalyse, processus de Fenton, pouvant décomposer ou minéraliser les contaminants organiques réfractaires par la formation des espèces oxydantes très actives, a été l'un des axes de recherche dans la région du traitement des eaux usées (*Huang Y. et al., 2019*).

II.3.1. Procédés d'oxydation non-photochimique

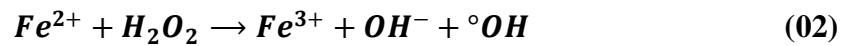
a. L'oxydation de Fenton

L'oxydation de Fenton est un processus par lequel H₂O₂ sous le catalyseur de Fe²⁺ est converti en deux espèces radicalaires, à savoir un radical hydroperoxyde (HO₂[°]) et un radical hydroxyle (°OH), dont le % hautement réactif est principalement °OH responsable de l'oxydation des contaminants. Cela implique une série d'étapes de réaction comprenant l'initiation, la propagation et la terminaison de la chaîne, comme indiqué dans les équations (02) - (07) (*Yang L. et al., 2019*).

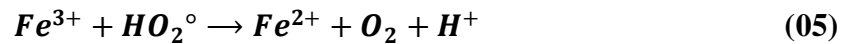
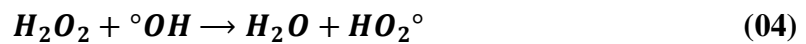
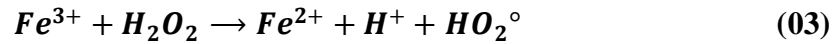
La réaction de Fenton est basée sur l'utilisation d'un mélange de sels de fer (Fe²⁺) et H₂O₂, générant des radicaux °OH dans des conditions acides douces (équation (02)).

Le catalyseur Fe^{2+} peut être régénéré comme indiqué dans l'équation (03) ou par des réactions de Fe^{3+} avec d'autres intermédiaires (*Kanakaraju D. et al., 2018*).

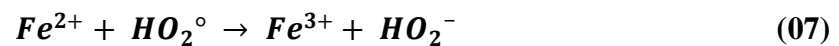
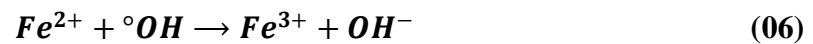
- **Chaîne d'initiation**



- **Chaîne de propagation**



- **Chaîne de termination**



Les procédés Fenton et photo-Fenton ont tous deux été trouvés efficace pour la dégradation des produits pharmaceutiques. En dépit d'avoir restrictions similaires à celles du procédé thermique de Fenton, les réactions photo-Fenton peuvent être amplifiées par le rayonnement UV-Vis pour déclencher des radicaux ${}^{\circ}OH$ supplémentaire. La photo solaire Fenton a été démontrée pour le traitement de divers produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques, les anti-inflammatoires, médicaments analgésiques (*Kanakaraju D. et al., 2018*).

b. L'ozonation

L'ozone, un agent oxydant puissant (dans des conditions acides $E(O_3/O_2) = 2,07$ V) est efficace pour la minéralisation des composés organiques réfractaires. Cependant, il réagit lentement avec les composés organiques aromatiques et, dans de nombreux cas, il ne provoque pas l'oxydation complète. En présence d'un catalyseur et/ou en combinaison UV ou H_2O_2 , le processus d'ozonation est plus efficace dans la dégradation des composés organiques et de nombreuses études concernant traitement de purification et récupération des eaux polluées ont été rapporté. L'eau ozonée n'est pas nocive. L'ozonation est donc utile pour la désinfection de l'eau de boisson, la stérilisation bactérienne et, d'une manière générale, pour la dégradation des composés organiques (*Liotta L.F. et al., 2009*).

En raison de son efficacité d'oxydation élevée et respectueuse de l'environnement, l'ozone est largement utilisé pour oxyder les polluants organiques dans l'eau (*Guo Y. et al., 2012*).

• **L'ozonation catalytique**

L'ozonation catalytique attire de plus en plus l'attention du fait de la grande efficacité du traitement des matières organiques réfractaires dans la dégradation des polluants dans l'eau.

Dans un processus d'ozonation catalytique typique, les radicaux sont générés par l'activation catalytique de l'O₃ avec divers catalyseurs. L'ozonation catalytique peut être divisée en deux types : l'un est l'ozonation catalytique homogène, qui est les ions métalliques en tant que catalyseurs présents dans le système réactionnel ; l'autre est l'ozonation catalytique hétérogène, les principaux catalyseurs sont l'oxyde métallique et le métal ou oxyde métallique sur supports (*Wang J. et al., 2019 ; Guo Y. et al., 2012*).

- L'ozonation catalytique homogène

Les ions de métaux de transition (Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Cr²⁺, Zn²⁺) sont généralement utilisés comme catalyseurs dans des procédures catalytiques homogènes pour dégrader les polluants organiques dans l'eau. Au cours de cette procédure, les ions métalliques décident de la vitesse du système réactionnel, la sélectivité du système d'oxydation d'ozone et de l'efficacité de l'utilisation d'ozone (*Guo Y. et al., 2012*).

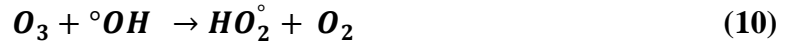
Le mécanisme d'ozonation catalytique homogène repose sur une réaction de décomposition de l'ozone suivie de la génération des radicaux hydroxyles. Les ions métalliques accélèrent la décomposition de l'ozone pour produire le O₂[°]·, puis l'électron du O₂[·] transfère d'O₂ en O₃ pour gagner O₃[°], puis °OH est accepté avec succès (*Guo Y. et al., 2012*).

L'ozonation catalytique homogène peut effectivement améliorer l'efficacité de l'élimination des polluants organiques dans l'eau, mais l'inconvénient de cette technologie est d'introduire des ions et entraîner dans le secondaire la pollution, ce qui entraîne une augmentation des coûts de traitement de l'eau (*Guo Y. et al., 2012*).

- L'ozonation catalytique hétérogène

L'ozonation catalytique hétérogène avec une plus grande stabilité et moins de perte peut améliorer l'efficacité de la décomposition de l'ozone et être recyclé et réutilisé sans traitement supplémentaire. Grâce à ces avantages, l'ozonation catalytique hétérogène est largement utilisée dans le traitement de l'eau. L'efficacité du processus d'ozonation catalytique dépend dans une grande mesure étendue sur le catalyseur et ses propriétés de surface ainsi que le pH de la solution qui influence les propriétés des sites actifs de surface et réactions de décomposition de l'ozone en solution aqueuse. Le facteur le plus important pour un système hétérogène est le choix de catalyseurs (*Guo Y. et al., 2012*).

Jusqu'à présent, les catalyseurs à base de métaux (MnO₂, CuO, ZnO, FeOOH, etc.) ont montré leur bonne activité catalytique pour les systèmes hétérogènes (*Wang J. et al., 2019*).

- **Initiation**- **Propagation**- **Terminaison****c. Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3**

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles.

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- ; pKa = 11,6) sur l'ozone pour former des radicaux libres ($^{\circ}OH$, HO_2°) selon la réaction suivante : (*Zaviska F., 2011*).



Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^- avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le pH est alors de 7,7 et le rapport H_2O_2/O_3 est égal à 0,5 (*Zaviska F., 2011*).

Le peroxyde d'hydrogène couplé à l'ozone est performant pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques présents dans les eaux potables, les eaux résiduaires industrielles ou les nappes phréatiques. Ce couplage peut éventuellement être utilisé pour assurer un effet rémanent surtout en traitement de potabilisation à condition d'utiliser un excès de peroxyde (*Zaviska F., 2011*).

d. La sonolyse

Un autre POA qui a gagné en popularité est l'irradiation par ultrasons, également appelé sonolyse. Cette technique est basée sur la production des radicaux $^{\circ}OH$ de la pyrolyse de l'eau en raison de la haute intensité des bulles de la cavité acoustique (*Kanakaraju D. et al., 2018*).



Où : $\xrightarrow{ultrasons}$ réfère à l'irradiation par ultrasons.

Bien que la sonolyse ne nécessite principalement pas produits chimiques, cette technique est plutôt énergivore, a pour résultat faible minéralisation et est limité à l'échelle du laboratoire. Pour surmonter ces inconvénients, il peut être associé à d'autres POA pour réduire les frais de fonctionnement et de bénéficier des effets synergiques du POA pour l'oxydation et la minéralisation (*Kanakaraju D. et al., 2018*).

II.3.2. Procédés d'oxydation photochimiques

Dans cette oxydation, la lumière ultraviolette est utilisée avec H_2O_2 , O_3 , Fe^{2+} ; générer des radicaux $^{\circ}OH$ hautement réactifs. Cette méthode est employée lorsque l' O_3 et le H_2O_2 conventionnels ne peuvent pas oxyder complètement polluants organiques en CO_2 et H_2O . Dans certains cas, la réaction peut résulter la formation de produits toxiques par rapport à un polluant organique initial. L'énergie UV peut être utile dans la destruction des composés organiques qui ne se transforment pas en l'absence de rayons ultraviolets. O_3 subit également photolyse à une longueur d'onde de 254 nm (*Sharma A. et al., 2018*).

a. Ozone-Rayonnement ultraviolet (O_3/UV)

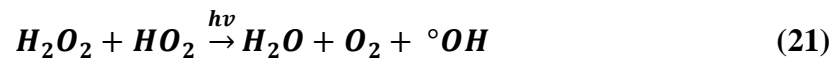
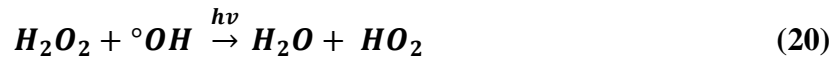
L' O_3 a un coefficient d'extinction molaire de $3300 M^{-1}.cm^{-1}$ et fortement absorbe les rayons ultraviolets d'une longueur d'onde de 254 nm. Une fois que l' O_3 absorbe la lumière UV l'eau, elle produit du H_2O_2 qui se décompose ensuite en $^{\circ}OH$. Les lampes UV telles que les lampes à mercure sont utilisées pour générer l'énergie à cette longueur d'onde. En raison du coefficient d'extinction molaire élevé, il en résulte une absorption rapide de la lumière ultraviolette par l' O_3 et par conséquent une production accrue de $^{\circ}OH$. Il a été observé que si l'eau contient des composés absorbant les rayons UV tels que le phénol, les xylénols, le 5-méthylrésorcinol, etc., la lumière UV est absorbée par ces composés (*Sharma A. et al., 2018*). Cependant, les composés phénoliques sont facilement oxydés par l'ozone mais la conversion complète en CO_2 et H_2O n'est pas atteinte et les composés organiques tels que l'acide oxalique, le glyoxal, l'acide glyoxylique et l'acide formique s'oxydent facilement en CO_2 et H_2O (*Sharma A. et al., 2018*).



b. Peroxyde d'hydrogène-Rayonnement ultraviolet (H_2O_2/UV)

La liaison peroxyde subit un clivage homolytique en présence d'énergie UV pour former le radical $^{\circ}OH$ qui propage une réaction en chaîne et enfin conduit à la formation O_2 et H_2O . L'efficacité de la photolyse de H_2O_2 est de dépend de l'absorption de l'énergie UV qui dépend finalement du coefficient d'extinction molaire ($19,6 M^{-1}.cm^{-1}$), ce qui est très inférieur aux

polluants organiques présents dans l'eau. Cependant, le rendement quantique de la photolyse de H_2O_2 est élevé (*Sharma A. et al., 2018*).



c. Ozone-Peroxyde d'hydrogène-Rayonnement ultraviolet ($O_3/H_2O_2/UV$)

Le taux de décomposition de l' O_3 est augmenté par l'addition de H_2O_2 avec la lumière UV, ce qui entraîne une augmentation du taux de génération de $^{\circ}OH$ (*Sharma A. et al., 2018*).

d. Oxydation photocatalytique

Oxydation photocatalytique hétérogène à l'aide d'oxydes métalliques (par exemple, TiO_2) a attiré une attention considérable en raison notamment de son coût potentiellement inférieur à celui des autres POA. Plus de 90 composés organiques et 25 composés inorganiques figurant sur la liste prioritaire de contaminants de la US Environmental Protection Agency (USEPA) ont été étudiés à l'aide de photocatalyse hétérogène, telle que l'acétone, l'aniline, l'atrazine, le benzène, le méthyl-tert-butyléther, le trichloroéthane. Le processus a également été appliqué avec succès pour le traitement de composés organiques et inorganiques à faible concentration dans des solutions aqueuses (*Lin L. et al., 2019*).

Au cours de la photo-catalyse hétérogène, les molécules organiques adsorbent sur une surface de catalyseur en oxyde métallique et réagit avec le photo-excité des porteurs de charge (e^- et h^+) ou des radicaux libres (par exemple, $^{\circ}OH$). La réaction photo-catalytique dépend des espèces des molécules organiques adsorbées sur la surface du photo-catalyseur et en phase aqueuse, ce qui entraîne une cinétique de photo-dégradation différente. En tant qu'étape critique dans le développement hétérogène photo-catalyse, très peu d'études ont étudié la cinétique de l'adsorption de substances organiques sur un photo-catalyseur (*Lin L. et al., 2019*).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un photo-catalyseur largement utilisé en raison de son coût relativement faible, haute stabilité et faible toxicité. Des efforts importants ont été consacrés à l'amélioration de la photo-catalyse efficacité de dégradation du TiO_2 par combinaison avec du métal des ions, des ions non métalliques et certains nanomatériaux 2D. Ces dopants, tels que Ag, Fe, SiO_2 , et graphène (oxyde), ont été avéré efficace pour améliorer l'activité photo-catalytique. Une étude récente a montré que les nano-feuilles de nitrure de bore ont des propriétés uniques en raison de la grande surface structure des arêtes et de la réactivité (*Lin L. et al., 2019*).

Notre étude de traitement du phénol est ciblée sur les procédés d'oxydation avancée catalytique en présence d'un catalyseur. Beaucoup de catalyseurs hétérogènes peuvent être étudiés et qui peuvent être de trois types : les métaux nobles, les oxydes de métaux de transitions et les catalyseurs à base de charbon.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés aux catalyseurs à base des métaux de transition élaborés (les hydroxydes doubles lamellaires).

III. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) ont fait l'objet d'une attention toute particulière ces dernières décennies en raison de leurs propriétés et de leur application potentielle dans la technologie de traitement des eaux. Dû à leur grande stabilité dans des conditions environnementales oxydantes et leur synthèse relativement simple et peu coûteuse (*Daniels N. et al., 2019*).

III.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, du point de vue de la charge portée par les feuillets, avec les argiles cationiques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Ces argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière (*Daniels N. et al., 2019*).

Les matériaux lamellaires tels que les argiles ont suscité un grand intérêt par la vaste chimie d'intercalation qui en découle. Historiquement, les efforts de la communauté scientifique se sont davantage focalisés sur les argiles cationiques, car ils sont naturellement très abondants. Beaucoup moins abondante, la famille des argiles anioniques a vu le jour avec la découverte du minéral « Hydrotalcite » au XIXe siècle. Sa première formule exacte : $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification très difficile sur le terrain (*Pirvan M. Ş. et al., 2017*).

Ce n'est que depuis 1960 que la structure de ces argiles est connue, grâce aux travaux pionniers d'Almann et Taylor. La spécificité de ces nouvelles particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique (*Pirvan M. Ş. et al., 2017*).

III.2. Structure de base

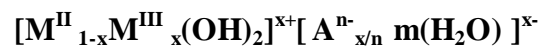
La structure d'un HDL est liée à celle de la brucite, $Mg(OH)_2$, constituée de couches neutres de bords partagés octaèdres d'hydroxyde de magnésium. Dans une HDL, la substitution partielle des cations M^{2+} par des cations M^{3+} dans les sites octaédriques conduit à une charge positive nette des couches d'hydroxyde en proportions du taux de métal trivalent soit :

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II}+M^{III}} \quad (22)$$

Cette charge est équilibrée par des anions dans l'espace intercalaire noté A^{n-} (Cermelj K. et al., 2019).

Généralement les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique (R) ou hexagonal (H) et sont alors décrits dans une maille hexagonale de paramètres a_0 et c_0 qui correspondent respectivement à la périodicité dans le plan des feuillets et à celle de l'empilement de ces feuillets. Certaines phases HDL présentent des structures selon ces deux paramètres ; elles sont traitées en terme d'ordre cationique selon a_0 et en terme de séquence d'empilement selon c_0 (Boukraa Djellal Saiah F., 2010).

Les HDL appartiennent au groupe des hydroxydes mixtes avec la formule générale :



Où M^{II} et M^{III} sont des cations divalents et trivalents et A^{n-} est un anion, compensant l'excès de charge, $x+$. HDL sont constitués d'avions de feuilles de M (II , III) de type brucite chargées positivement qui sont séparées par des intercalaires occupées par des anions (par exemple NO_3^- , CO_3^{2-}) et des molécules d'eau (Daniels N. et al., 2019).

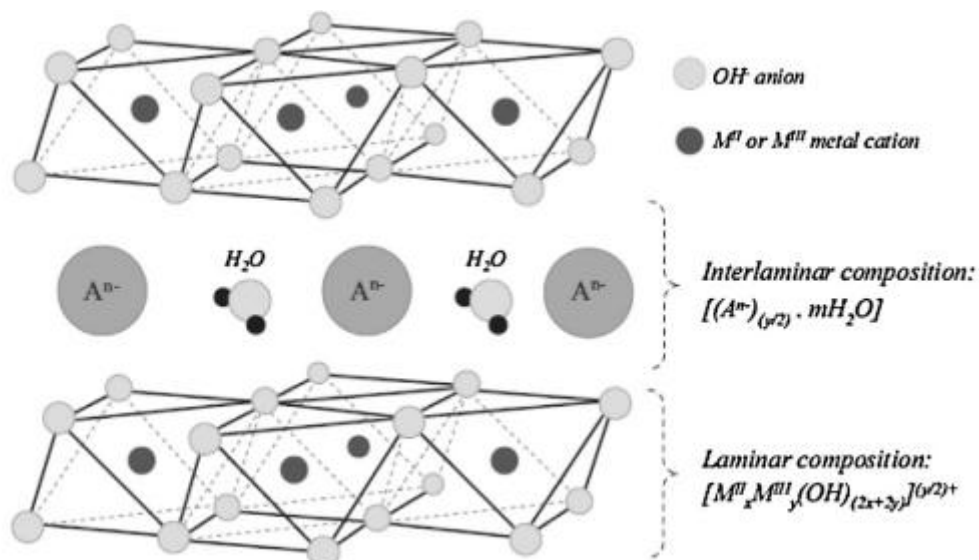


Figure 05. Représentation schématique de la structure d'une argile anionique type hydrotalcite d'après Theiss F. L. et al., 2016

III.2.1. Compositions des feuillets

La grande variété des associations de cations divalents et trivalents pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de Mg et Al. Ainsi il existe de nombreux exemples de composés formés avec les métaux suivants : métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ... métaux trivalents : Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} ... On distingue aussi plusieurs variétés d'HDL ternaires ou quaternaires formés de différents mélanges de cations M^{II} et/ou M^{III} (*Boukraa Djellal Saiah F., 2010*).

Le tableau 05 répertorie les nombreux cations ayant déjà été incorporés dans les feuillets. De manière générale, il est admis que des cations ayant des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets.

Tableau 05. Principaux couples cationiques ayant été incorporé dans des HDL (Di Bitetto A., 2017)

Les cases grises indiquent les combinaisons possibles.

		M^{2+}, M^+												
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Sr	Be	Cd	Pb	Mn	Li
M^{3+}	Al													
	Cr													
	Fe													
	Co													
	Ni													
	Bi													
	Sb													
	Ga													
	In													
	V													
	Cr													
	Y													

	La												
M^{4+}	Ti												
	Sn												
M^{6+}	Mo												

Un paramètre majeur des hydroxydes doubles lamellaires est la fraction molaire de cations trivalents, notée x , et représentant ainsi la densité de charge des feuillets. Il est généralement admis que ce paramètre est compris entre 0,2 et 0,33. Une valeur supérieure à 0,33 impliquerait nécessairement des contacts défavorables entre cations trivalent $M^{III}-O-M^{III}$, alors qu'une valeur inférieure à 0,20 pourrait être synonyme d'une distance trop élevée entre les anions intercalés, et donc entraîner un effondrement de la structure ou la synthèse d'hydroxydes simples (*Di Bitetto A., 2017*).

III.2.2. Entités inter-lamellaires

A priori, il n'existe aucune limitation dans l'intercalation d'anions. Cependant il faut que les anions soient stables dans les conditions expérimentales et qu'il n'y ait pas de contraintes stériques ou géométriques. Une grande diversité d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter-feuillet (*Zhao L., 2016*) :

- Oxo-anions non métalliques (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- ...)
- Halogénures (F^- , Cl^- ; Br^- , I^-)
- Cyanocomplexes: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_6]^{4-}$...
- Anions oxométallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ; MnO_4^- ; $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$)
- Anions organiques (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$...)
- Polymère anioniques (polyacrylate, polystyrène sulfonâtes, brins d'ADN ...)

Ce qui implique donc un rayon ionique limite de ces cations.

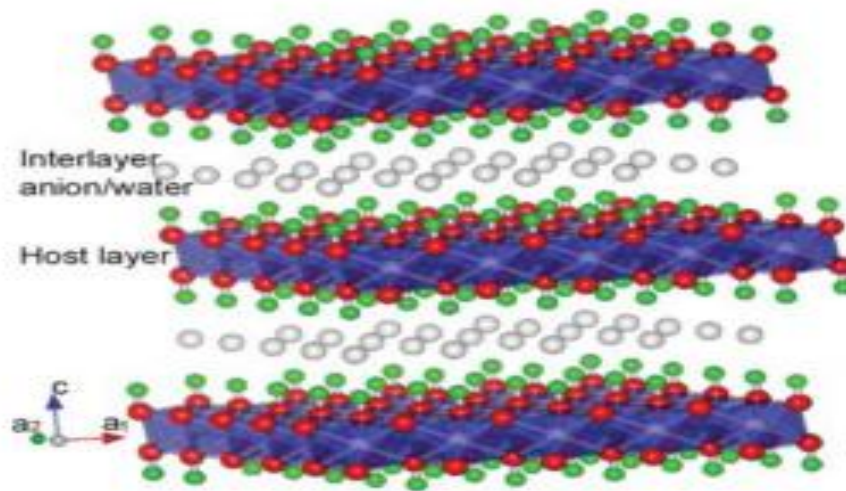


Figure 06. Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires d'après Deng X. et al., 2019

II.3. Méthodes de synthèse des HDL

Les méthodes de synthèse usuelles sont au nombre de trois, et sont résumés sur la figure 07 : la co-précipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction. Les deux premières sont les plus utilisées ; et celle de la reconstruction est moins courante.

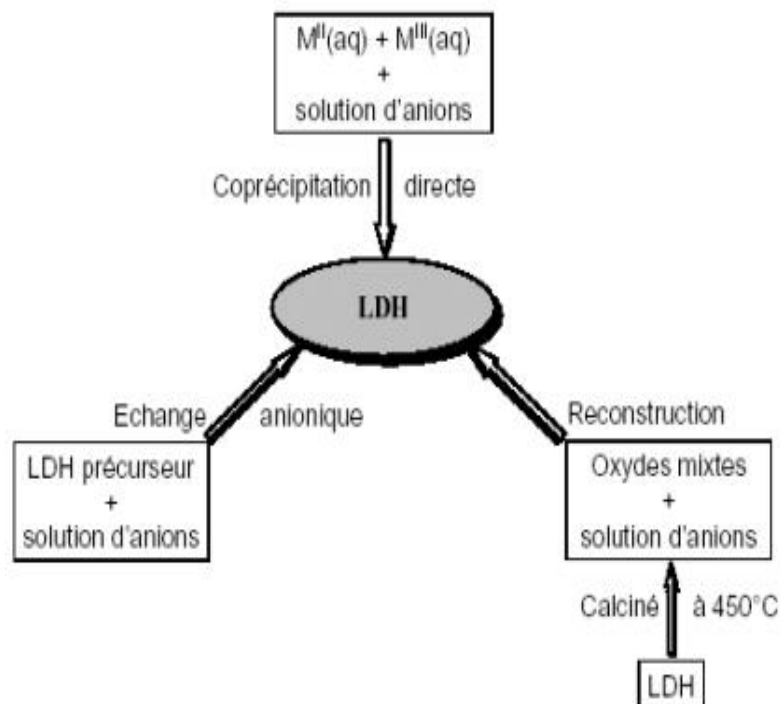
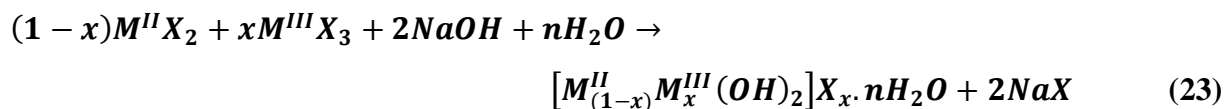


Figure 07. Méthodes usuelles de synthèse des HDL d'après Boukraa Djellal Saïah F., 2010

III.3.1. La co-précipitation

Plusieurs méthodes existent pour la synthèse d'HDL et / ou l'introduction des anions invités entre les couches. L'une des méthodes couramment utilisées est la méthode de co-précipitation, dans laquelle les ions métalliques bivalents et trivalents et les anions à compensation de charge sont dissous dans un milieu aqueux, et la précipitation de la phase HDL a lieu par addition d'une base inorganique (généralement NaOH ou KOH) ou un mélange des deux bases (*Szabados M. et al., 2019*).

Selon la réaction suivante (*Drici N., 2014*) :



III.3.2. L'échange anionique

Les HDL ont des propriétés d'échange d'anions particulièrement intéressantes. La méthode d'échange anionique est donc la seule voie de synthèse possible lorsque l'HDL ne peut pas être formé directement. C'est une réaction topotactique qui permet de conserver la structure des feuillets en substituant simplement l'espèce anionique intercalée par une autre. Typiquement, la phase HDL de départ contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Le pH est ensuite ajusté, tout en maintenant l'ensemble sous agitation. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24 h est utilisé à température ambiante ou en chauffant modérément (*Djebbi M.A., 2017*).

L'échange sera d'autant plus simple que l'affinité des feuillets pour l'anion initialement intercalé sera faible, et que l'anion que l'on souhaite intercaler sera favorable. Un classement par affinité a ainsi été établi : $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^-$ (*Di Bitetto A., 2017*).

Selon la réaction suivante (*Boukraa Djellal Saïah F., 2010*) :

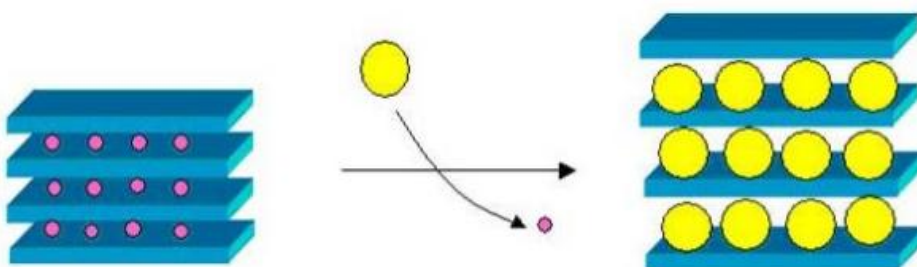
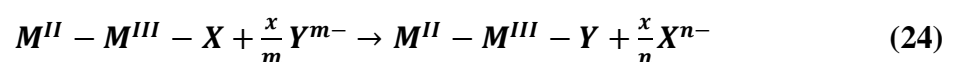


Figure 08. Représentation schématique de l'échange anionique d'après Drici N., 2014

III.3.3. La reconstruction

La méthode est basée sur l'effet mémoire, l'une des caractéristiques extraordinaires des matériaux HDL. Dans un premier temps, la HDL déjà synthétisée est traitée thermiquement, ce qui entraîne la perte de la structure en couches et la formation d'oxydes métalliques mixtes métastables. Cependant, dans un environnement humide, la disposition ordonnée originale des couches peut être complètement rétablie et, en parallèle, de nouveaux anions peuvent être intercalés entre les couches si la température de chaleur appliquée est suffisamment élevée pour éliminer les anions inter-lamellaires d'origine (Szabados M. et al., 2019).

La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit (Zaibet W., 2009) :

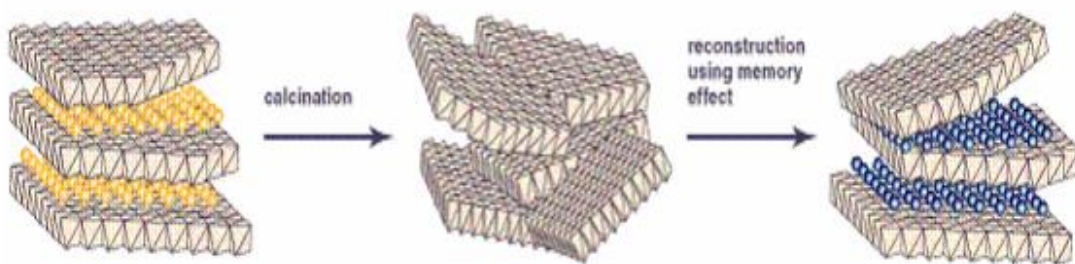
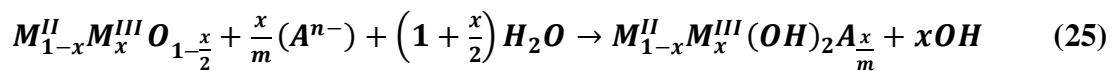


Figure 09. Représentation schématique de la reconstruction (effet de mémoire) d'après Zaibet W., 2009

III.4. Techniques de caractérisation des HDL

Les propriétés texturales et structurales des matériaux pouvant renseigner sur les feuillets et/ou sur l'espace inter-lamellaire. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation. Parmi les différentes techniques physico-chimiques utilisées sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET).

III.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale incontournable dans le domaine des matériaux. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins). Elle permet notamment de déterminer la structure des matériaux étudiés, d'en différencier les phases, mais aussi de déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains (Bahlouli N., 2016).

L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux de type HDL naturels ou synthétiques est effectuée essentiellement sur poudre ; la diffraction des rayons X par ces poudres est un outil de premier ordre, puisqu'à partir d'un diagramme de diffraction X (diffractogramme), on peut mener à bien nos investigations et exploiter les résultats expérimentaux. L'identification des phases HDL à partir des diagrammes de DRX se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M (American Society of Testing Materials).

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (*Bahlouli N., 2016*).

III.4.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectrométrie infrarouge fournit une solution rapide à l'identification d'un composé organique ou les vibrations dans un composé inorganique. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). L'infrarouge est surtout utilisé en analyse qualitative. Le but principal d'utilisation de la spectroscopie IR est d'identifier les groupements fonctionnels ainsi que certaines bandes caractéristiques dans les composés à base d'oxydes ou type HDL. L'IRTF qui met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et le rayonnement électromagnétique peut être utilisée dans la caractérisation des HDL. Elle est simple et rapide comme technique. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000 à 400 cm^{-1} (*Bahlouli N., 2016*).

III.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est principalement utilisée pour étudier les propriétés morphologiques des HDL (forme et taille des particules). En général, les cristallites HDL ont une morphologie hexagonale, mais d'autres formes peuvent être rencontrées comme des particules fibreuses, sphériques, en bâtons ou encore en « fleurs ». Les conditions de synthèse et de traitement hydrothermal peuvent moduler la forme et la taille des particules (*Di Bitetto A., 2017*).

III.4.4. Méthode de Brunauer-EmmettTeller (BET)

Cette méthode permet la mesure de la surface spécifique d'un solide, résultant des interactions de ce solide avec un gaz de pression connue, à volume constant, c'est la superficie réelle de la surface d'un objet par opposition à sa surface apparente. Cela a une grande importance pour les phénomènes faisant intervenir les surfaces, comme l'adsorption, l'absorption ou les échanges de chaleur. Grâce à la méthode BET de Brunauer-EmmettTeller, il est possible de remonter à une quantité de matière adsorbée sur une surface dans le volume de la

monocouche. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) constitue un modèle de représentation de l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide. Cette adsorption physique d'un gaz sur toute la surface exposée d'une matière, avec le remplissage de ses pores, est appelée physisorption. Ce phénomène permet de mesurer la surface totale et de déterminer la taille des pores dans les matières nano-poreuses, microporeuses et méso-poreuses (*Djebbi A.M., 2017*).

III.5. Champs d'application des HDL

En raison de leur flexibilité de composition, leur capacité d'échange anionique élevé et leur biocompatibilité, les HDL ont de nombreuses applications qui agissent comme adsorbants dans l'épuration de l'environnement, matériaux ignifuges, inhibiteurs de corrosion, matériaux échangeurs d'ions, additifs polymères et support de médicament agents. Les HDL ont notamment attiré une attention particulière comme catalyseurs dans diverses applications de conversion d'énergie telles que, en électrochimie et en photo-catalyse, ainsi que dans des applications de stockage d'énergie (*Cermelj K. et al., 2019*).

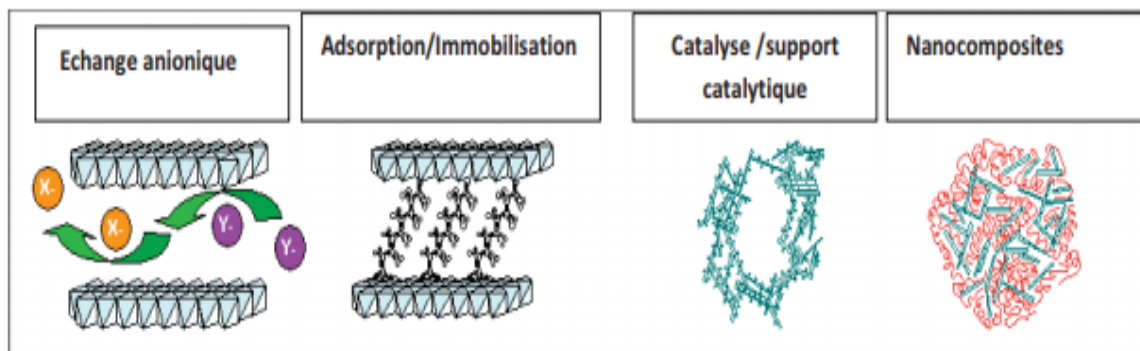


Figure 10. Divers domaines d'application des HDL d'après Bouhent M.M., 2011

III.5.1. Echange anionique

Les HDL sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie. Plus récemment, compte tenu de leur biocompatibilité, certains hydroxydes doubles lamellaires comme l'hydrotalcite ont été incorporés dans des formulations pharmaceutiques en tant que matrices de molécules pharmaceutiques telles que l'anti-inflammatoire fénbufén ou l'acide hydroxyethylidene-1,1-diphosphonique. Dans ces applications, ils interviennent dans la préservation des molécules pharmaceutiques lors de leur stockage mais ils peuvent aussi jouer un rôle dans le contrôle de leur lieu de libération, c'est à dire là où elles doivent agir dans l'organisme (*Mersellem M., 2014*).

III.5.2. Adsorption/Immobilisation

Grâce à leur capacité anionique élevée, les HDL montrent aussi un intérêt pour l'adsorption de molécules polluantes pour l'environnement. Le piégeage de divers polluants aqueux tels que le 2,4,6-trinitrophénol et le dodécylbenzylsulfonate par des composés hydroxydes doubles lamellaires $[Mg_3-Al-Cl]$ et $[Mg_3-Al-CO_3]$ et leurs produits calcinés a pu être mis en œuvre par échange anionique ou procédé de calcination/reconstruction. Lors de l'échange, il est préférable d'utiliser un précurseur chloré que carbonaté. L'affinité des carbonates pour les hydroxydes doubles lamellaires favorise la stabilité de l'anion entre les feuillets et empêche la substitution avec d'autres composés anioniques (*Mersellem M., 2014*).

III.5.3. Catalyse, support catalytique

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température. Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition). Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de $100-200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et résultent de la présence de méso-pores inter-cristallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux (*Drici N. 2014*).

III.5.4. Nanocomposites

Les HDL peuvent être utilisés dans les matrices polymères pour produire des matériaux nano-composites avec des propriétés chimiques et physiques très intéressantes. Les HDL modifiés ont attirés une attention considérable comme retardateurs de flamme et comme stabilisants pour les PVC. La capacité d'échange anionique joue un rôle majeur dans la préparation des nano-composites, plus est petite la capacité d'échange anionique plus est facile la formation d'un nano-composite. L'emploi des HDL dans la préparation des nano-composites permet l'augmentation des propriétés mécaniques et thermiques, la réduction de la perméabilité aux gaz (tortuosité) et l'inflammabilité. Les HDL peuvent être d'un grand intérêt pour les polymères électrolytes, les piles, le revêtement des métaux (*Hennous M., 2015*).

Conclusion

Dans cette partie, un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires a été dressé pour justifier le travail entrepris.

Partie pratique

Introduction

Nous présentons dans cette partie les résultats d'un travail que nous avons réalisé et qui traite la synthèse et la caractérisation par DRX et IRTF des phases HDL à base du manganèse (Mn^{2+}), du cuivre (Cu^{2+}) et d'aluminium (Al^{3+}) selon un rapport molaire $(Mn^{2+}+Cu^{2+})/Al^{3+}$ égal à 2 et des rapports molaires $Mn^{2+}:Cu^{2+}$ égaux à 2:0, 1:1 et 0:2.

En suite, l'application de ces catalyseurs dans l'oxydation du phénol, en présence d'ozone (O_3) comme agent oxydant.

Les paramètres qui peuvent influencer sur la réaction d'oxydation du phénol ont été optimisés comme la masse du catalyseur, la concentration initiale de la solution du phénol, la température du milieu réactionnel, le pH de la solution et le temps du contact. Enfin, une étude comparative entre l'utilisation des différents catalyseurs dans la réaction d'oxydation a été étudiée.

I. Synthèse et caractérisation des HDL

Alors que de nombreux HDL ont été identifiés dans la nature comme des minéraux, beaucoup d'autres peuvent être préparés synthétiquement en laboratoire, pilotes et processus à l'échelle industrielle. La synthèse des HDL permet un contrôle précis de la composition et de la structure d'HDL, ce qui est important pour de nombreuses applications. Les impuretés indésirables dans les HDL causé par l'existence des anions non désirées entre les couches, la substitution partielle des cations de la couche d'intérêt et même la croissance d'autres minéraux, peuvent être variés en fonction de la source des échantillons analysés (*Theiss F.L. et al., 2016*).

Dans cette partie la synthèse et la caractérisation d'une phase HDL a été menée à base de manganèse, de cuivre et d'aluminium selon un rapport molaire $(Mn^{2+} + Cu^{2+}) / Al^{3+} = 2$ et dont le rapport entre le manganèse et le cuivre $Mn^{2+}/Cu^{2+} = 1$.

I.1. Synthèse des catalyseurs Mn_2Al-CO_3 , $MnCuAl-CO_3$ et Cu_2Al-CO_3

Il existe une grande variété de méthodes de synthèse pour obtenir des HDL telles que la co-précipitation à pH constant (*He C. et al., 2019*), la méthode sol-gel (*Smalenskaite A. et al., 2018*), la méthode d'hydrolyse de l'urée (*Liu J. et al., 2014*), la synthèse hydrothermale (*Yu M. et al., 2019*), l'échange anionique (*Hou L. et al., 2019*) et la synthèse électrochimique (*Molano-Mendoza M. et al., 2018*).

Cependant, la technique de préparation la plus courante est la méthode de co-précipitation qui peut être effectuée à pH constant ou variable en fonction des conditions appliquées. Parmi d'autres méthodes celle-ci présente plusieurs avantages, elle permet d'obtenir un HDL avec un haut niveau de pureté et une haute cristallinité (*Bukhtiyarova M.V., 2019*).

Selon les conditions de précipitation, des HDL amorphes bien cristallisés peuvent être obtenus dans ces conditions sont les suivantes (*Bukhtiyarova M.V., 2019*) :

- pH du milieu réactionnel ;
- Concentration de la solution de base ;
- Nature de la solution de base ;
- Temps et température de vieillissement ;
- Concentration totale en cations ;
- Les rapports molaires M^{II} / M^{III} .

D'après Bukhtiyarova (2019) (*Bukhtiyarova M.V., 2019*) chaque condition influe directement sur l'architecture du HDL tel que le pH a un effet crucial sur la pureté des phases hydroxalcite, la concentration de cations qui influence la formation de la phase hydroxalcite dépend du rapport M^{II} / M^{III} et de la synthèse méthode. Pour la méthode de co-précipitation, la concentration totale des ions métalliques doivent être inférieurs ou égaux à 0,5 M. Une concentration plus élevée peut conduire à la formation de phases supplémentaires.

En plus l'augmentation de la température de vieillissement favorise la formation des cristallites d'un HDL avec une cristallinité supérieure, pendant le temps de vieillissement qui a un effet positif sur la cristallinité.

En tenant compte des conditions décrites, les échantillons utilisés ont été élaborés en utilisant une méthode de chimie douce réalisée par la méthode de co-précipitation à faible saturation suivant le mode décrit dans l'article Bukhtiyarova (2019) (*Bukhtiyarova M.V., 2019*) d'après un montage simplifié (Figure 01) :

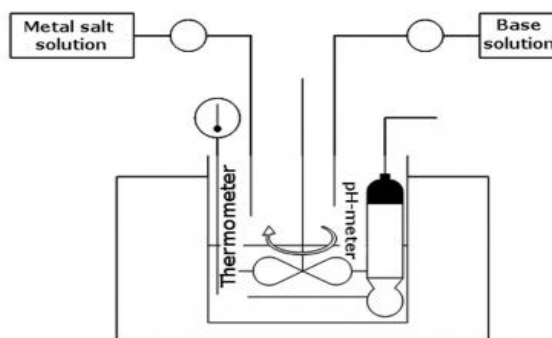


Figure 01. Montage utilisé pour la synthèse des HDL d'après Bukhtiyarova M. V., 2019

I.1.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans la synthèse d'hydroxyde MnCuAl-CO_3 sont les suivants :

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98,5%) ;
- $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, 99%) ;
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{S}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Biochem, 99%) ;
- NaOH (Biochem, 97%) ;
- Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99,5%).

I.1.2. Protocole de synthèse du catalyseur MnCuAl-CO_3

La phase HDL a été synthétisée par la coprécipitation à température ambiante (*He C. et al., 2019*). La précipitation des sels métalliques a été réalisée à un pH constant égal à 8, selon un rapport molaire de $(\text{Mn}^{2+} + \text{Cu}^{2+})/\text{Al}^{3+}$ égal à 2 et un rapport entre $\text{Mn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ égal à 1.

Une solution de 200 mL contenant en proportions adéquates des sels des métaux de Mn^{2+} , de Cu^{2+} et d' Al^{3+} , à débit constant goutte à goutte sous agitation pendant 3 h a été ajoutée à un mélange d'une solution basique de NaOH et Na_2CO_3 . Afin de favoriser la cristallisation de la structure existante une étape de mûrissement est essentiel, le contenu a été maintenu dans un flacon hermétique à 70°C durant 20 heures ensuite a été récupérée et a été lavée à l'eau distillée plusieurs fois dans le but d'éliminer les ions chlorures, sulfates et sodiums présents. Une fois le produit lavé, il a été séché à 80°C pendant 20 heures puis a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène, les autres catalyseurs $\text{Mn}_2\text{Al-CO}_3$ et $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ ont été synthétisés par la même méthode décrite au paravent. (Figure 02) :

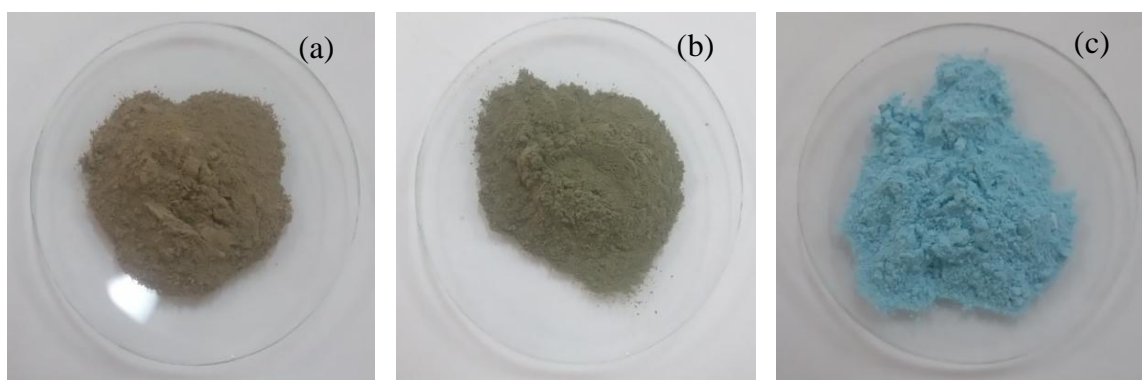


Figure 02. Aspect de poudre des catalyseurs élaborés
(a) $\text{Mn}_2\text{Al-CO}_3$, (b) MnCuAl-CO_3 et (c) $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$

Le protocole de synthèse est représenté sur la figure 03 :

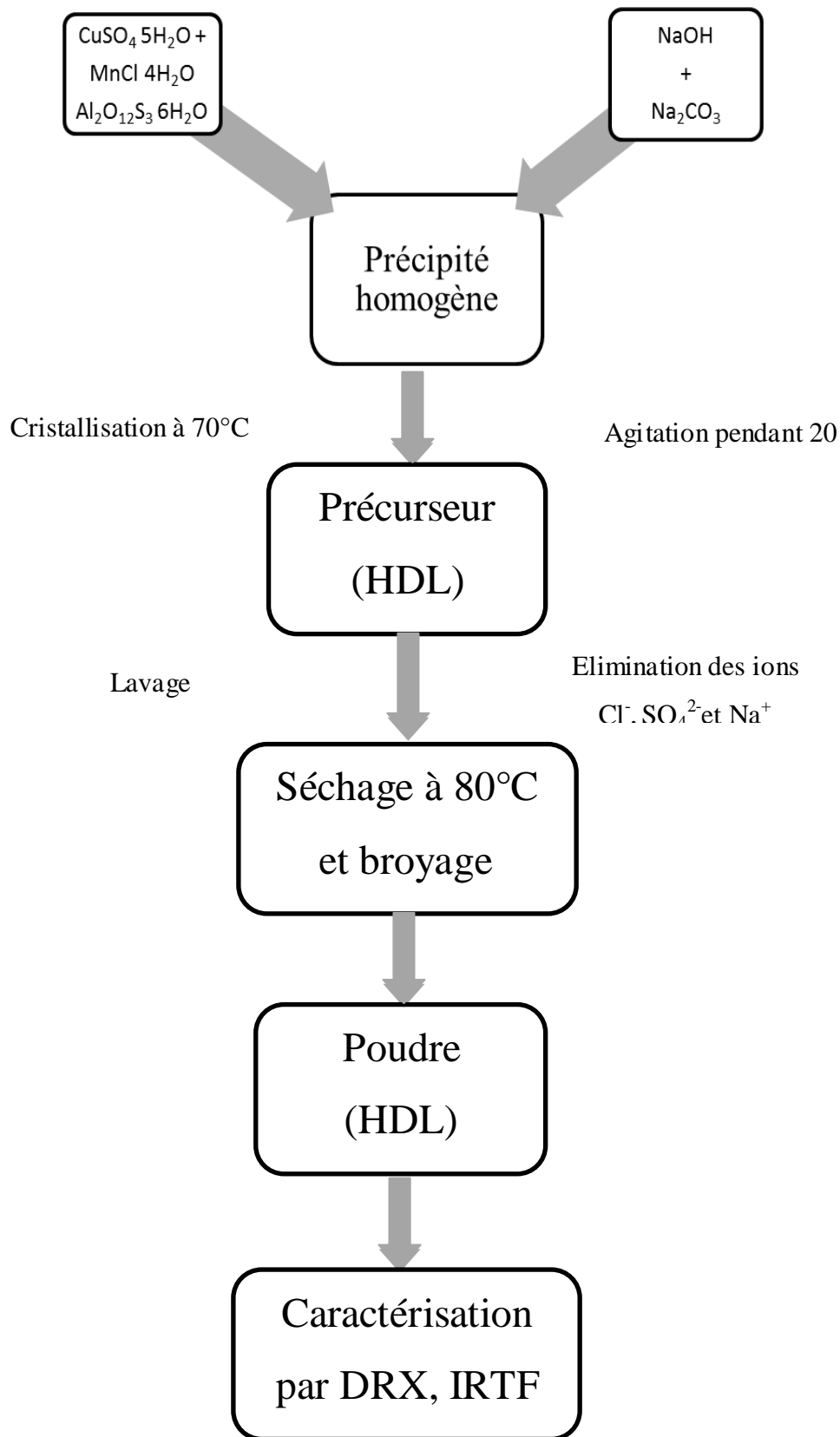


Figure 03. Protocole de synthèse des catalyseurs HDL

I.2. Caractérisation du catalyseur MnCuAl-CO₃

I.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX a été réalisée par la méthode de poudres. L'analyse du diffractogramme aux hauts angles de l'HDL permet d'identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées et comparées aux raies de diffraction des fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials). Le diffractogramme du catalyseur MnCuAl-CO₃ (Figure 04) a été enregistré à l'aide d'un appareil de type Siemens D-5000.

La plage de diffraction angulaire 2θ était comprise entre 5 et 70°. Les données ont été recueillies avec un pas angulaire de 0,05° à 3 secondes par pas et une rotation de l'échantillon. La radiation Cu- α a été obtenue à partir d'un tube à rayons X en cuivre fonctionnant à 40 kV et 30 mA.

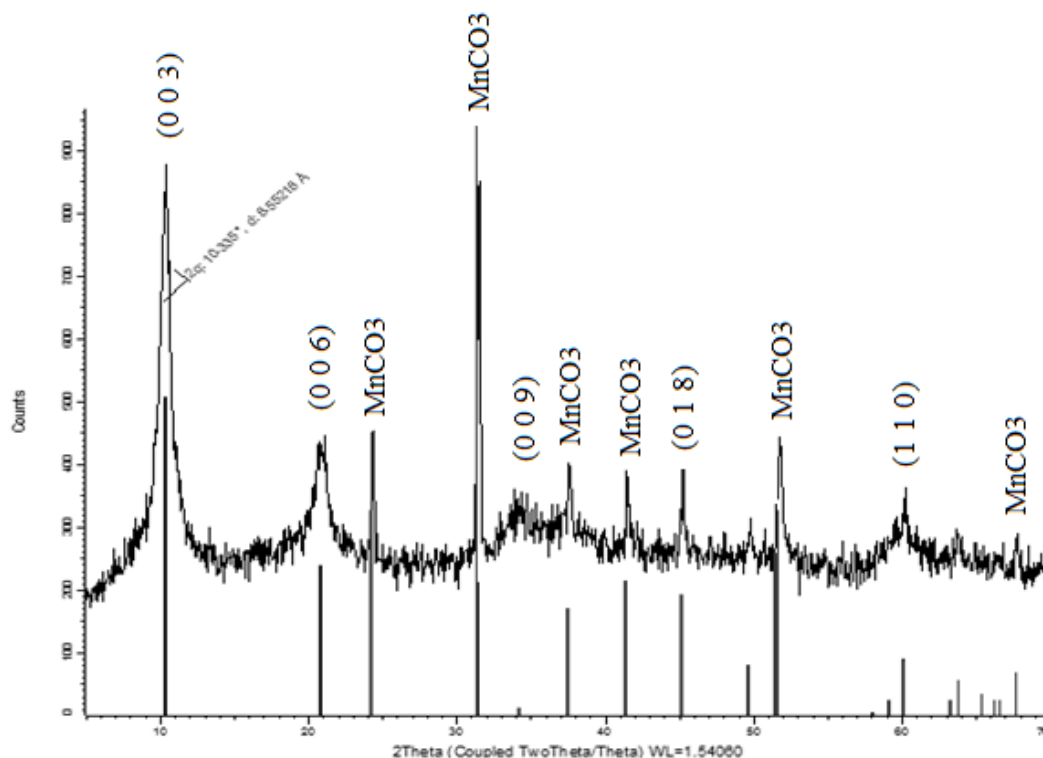


Figure 04. Diffractogramme des rayons X du catalyseur élaboré MnCuAl-CO₃

L'allure générale du diffractogramme est typique de l'hydrotalcite (Aissat *M. et al.*, 2018 ; Rosset *M. et al.*, 2019) assumant un assemblage $3R$ des couches, les pics aux bas angles, $2\theta = 10,39^\circ$; $20,70^\circ$ et $34,33^\circ$ (c'est-à-dire d_{hkl} avoisinant $8,50 \text{ \AA}$; $4,28 \text{ \AA}$ et $2,60 \text{ \AA}$, respectivement) sont attribués à la diffraction des plans (0 0 3), (0 0 6) et (0 0 9), (Fichier ASTM N°14-0191).

Cependant, l'apparition de nouvelles raies situées vers $2\theta = 24^\circ, 31^\circ, 37^\circ, 41^\circ, 51^\circ$ et 67° (correspondant respectivement à $d_{hkl} = 3,65 ; 2,84 ; 2,39 ; 2,17 ; 1,76$ et $1,38 \text{ \AA}$) caractéristiques de phase de type MnCO_3 (Fichier ASTM N°07-0268). Un mélange de phases existe donc pour ce composé, le degré de pureté est faible.

L'indexation de la phase HDL MnCuAl-CO_3 est donnée par le tableau I.1 suivant :

Tableau 01. Indexation de la phase HDL MnCuAl-CO_3

Numéro	$2\theta^\circ$	d-spacing (Å)	Intensité (%)	h k l	Phase
1	10,392	8,5056	167,19	0 0 3	HDL
2	20,708	4,2859	47,44	0 0 6	HDL
3	24,339	3,6542	30,11	0 1 2	MnCO_3
4	31,475	2,8401	113,34	1 0 4	MnCO_3
5	34,338	2,6095	31,80	0 0 9	HDL
6	37,574	2,3919	16,44	1 1 0	MnCO_3
7	41,530	2,1727	32,47	1 1 3	MnCO_3
8	45,252	2,0023	21,23	0 1 8	HDL
9	49,773	1,8305	21,23	-	HDL
10	51,806	1,7633	55,47	1 1 6	MnCO_3
11	60,245	1,5349	22,45	1 1 0	HDL
12	67,746	1,3821	20,29	1 1 3	MnCO_3

La première réflexion (0 0 3) est caractéristique de l'empilement successif des couches suivant l'axe c . le paramètre de maille c a été calculé de manière assez simple puisqu'il est égal à $3.d_{(0\ 0\ 3)}$ ($d_{(0\ 0\ 3)}$) : la distance inter-réticulaire des plans de la famille (0 0 3) correspondant à la somme de l'épaisseur d'une couche de brucite ($4,8 \text{ \AA}$) et du domaine inter-lamellaire de près de $2,82 \text{ \AA}$ pour l'anion carbonate).

Le pic près de $2\theta = 60^\circ$ est due à la diffraction des plans (1 1 0), cette réflexion est indépendante du type d'empilement des couches et est utilisée pour calculer le paramètre de maille a (Cavani F. et al., 1991) qui correspond à la distance entre les cations voisins au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire $d_{(1\ 1\ 0)}$ ($a = 2.d_{(1\ 1\ 0)}$).

Les valeurs calculées des paramètres de maille du catalyseur MnCuAl-CO_3 est représentées dans le tableau 02.

Tableau 02. Paramètres de maille de la phase HDL MnCuAl-CO₃

	a (Å)	c (Å)
MnCuAl-CO₃	3,0698	25,5168

I.2.2. Caractérisation par infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par l'HDL analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Les différents HDL sont analysés par un spectrophotomètre à transformée de Agilent technologies. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹ après pastillage le KBr a été utilisé comme support.

Les spectres infrarouges des catalyseurs sont représentés sur la figure 05 suivante :

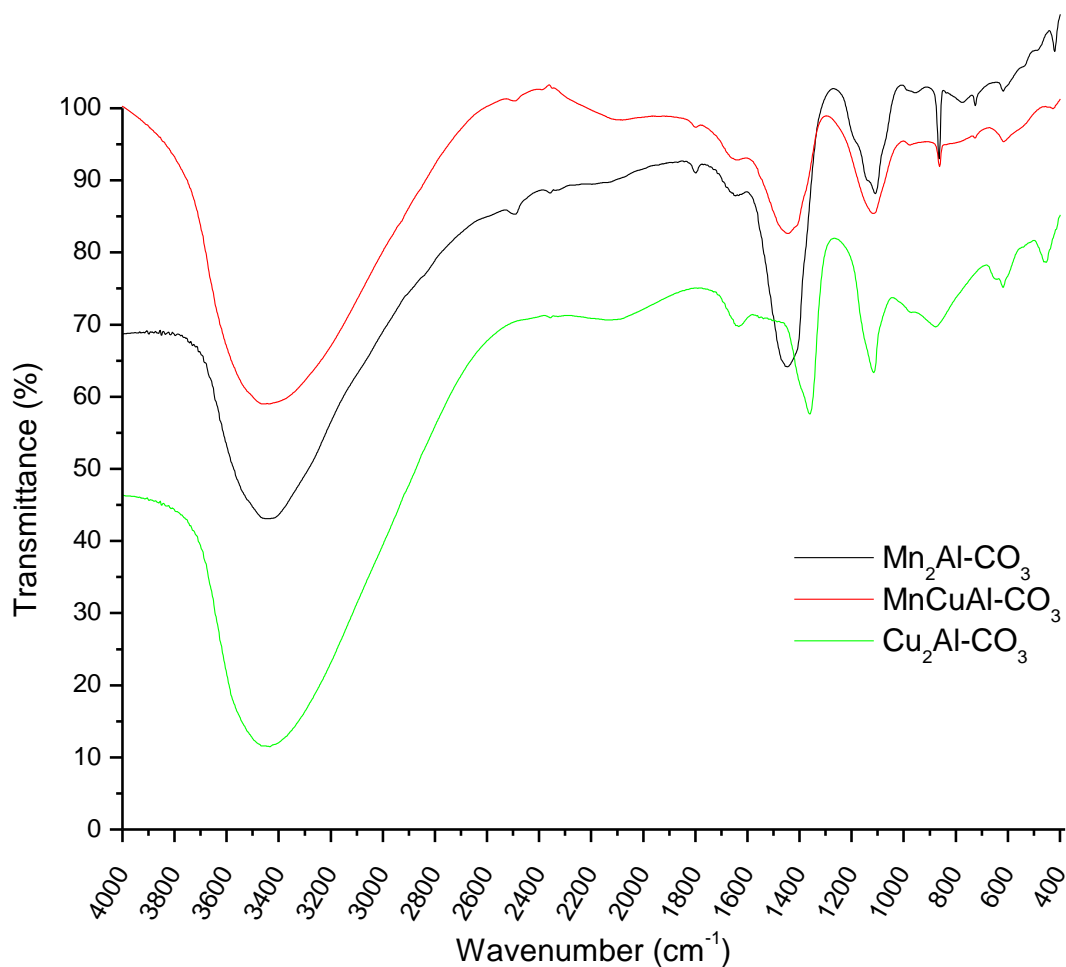


Figure 05. Spectres infrarouge des différents catalyseurs

L'allure générale de ces spectres est commune à toutes les phases de type HDL (*Aissat M. et al., 2019 ; Bruna F. et al., 2009*).

D'après ces spectres, les bandes suivantes sont observées :

- Les bandes d'absorption autour de 3400 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence (stretching) des groupements -OH existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet liée aux carbonates par des liaisons hydrogènes.
- Les bandes d'absorption avec une faible intensité située aux environ de 2600 cm^{-1} sont assignées aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H.
- Une bande vers 1400 cm^{-1} attribués à la liaison hydrogène avec les anions carbonates de la couche inter-lamellaire (*Drici N., 2014 ; Mersellem M., 2014*).
- Des différences principales dans les spectres dans la région en dessous de 1000 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation de liaisons M-OH et aux vibrations de valence M-OH-M' et également à d'autres modes de vibration de l'anion carbonate aux environs de $880\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

La vibration, en dehors du plan de carbonate, décale vers des fréquences inférieures lorsque la quantité de cuivre augmente. Ces variations dans la position de bande sont probablement dues à la distorsion de *Jahn Teller* des octaèdres $\text{Cu}(\text{OH})_6$ menant à une élongation suivant l'axe *c* (Å), de ce fait facilitant la liaison hydrogène avec l'anion carbonate de couche inter-lamellaire, le même phénomène observé pour le catalyseurs $\text{Ni}_{(2-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Al-CO}_3$ avec *x* de 0 à 2 (*Radji G. et al., 2018*).

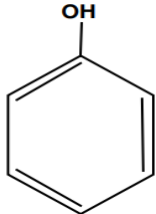
II. Oxydation catalytique du phénol par les catalyseurs élaborés

II.1. Choix du polluant organique étudié

Le phénol est un composé cristallin à température ambiante. Ce composé aromatique a été, pour la première fois, isolé du goudron de houille en 1834 par le chimiste allemand Runge. Il peut aussi avoir la forme d'aiguilles incolores. Il est hygroscopique et présente une odeur particulière à la fois âcre et douceâtre, avec une valeur limite olfactive de l'ordre de 0,05 ppm. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs, comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge. Il est soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C et en toutes proportions à 66°C . Il est également très soluble dans des nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diméthyle (*Reyna A.E.E.M., 2013*).

Ses principales caractéristiques physiques sont présentées dans le Tableau 03 :

Tableau 03. Propriétés physicochimiques du phénol (Balaska A., 2015)

Formule chimique	C ₆ H ₆ O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pKa à 25°C	9,92
Structure moléculaire	
Synonymes	Monohydroxybenzène, phenyl alcohol, phenyl hydrate, fenol, fenolo, carbollic acid, phenylic acid, phenyl hydroxide
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible
Limite d'explosivité	1,3%-8,6% Vol

Le phénol est largement utilisé dans l'industrie. Les eaux résiduaires phénoliques proviennent essentiellement des effluents industriels d'usines à gaz, de cokeries, de tanneries, d'usines de distillation de houille et de lignite, de distilleries de goudrons, d'ateliers d'hydratation, de centrales thermiques, de certaines branches de l'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly époxydes, polycarbonates), de la fabrication de papiers goudronnés pour toiture, de l'industrie pharmaceutique, de l'élaboration des détergents, de pesticides (notamment les chlorophénols), de colorants, d'additifs pour les huiles, du raffinage de pétrole et celles de l'industrie des fibres synthétiques (polyamides) (*Reyna A.E.E.M., 2013*).

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents.

Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé (*Balaska A., 2015*).

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en phénol de 2 mg.L^{-1} . Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons car ces derniers sont très sensibles (*Balaska A., 2015*).

II.2. Choix de la méthode de traitement

Le phénol et les composés phénoliques sont présents dans les eaux usées de diverses industries. Ces composés doivent être spécialement traités avant d'être éliminés, parce qu'ils sont des polluants prioritaires avec une toxicité élevée, même à faible concentration. Plusieurs techniques de traitement, y compris l'adsorption, traitement biologique, filtration sur membrane et oxydation avancée procédés ont été utilisés pour le traitement de ces polluants. Comparativement à d'autres techniques, les POA génèrent des radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) avec un potentiel d'oxydation élevé suffisant pour l'élimination de ces composés organiques toxiques et / ou non biodégradables dans les eaux usées (*Liu Z. et al., 2018*).

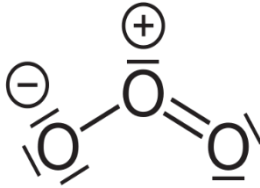
II.3. Choix de l'oxydant utilisé

L'ozone (O_3) est présent à l'état naturel dans l'atmosphère à de faibles concentrations. Les propriétés de cette molécule lui permettent d'absorber les rayons ultraviolets (UV) de longueurs d'onde comprises entre 200 et 280 nm, avec un maximum d'absorption à 254 nm, ce qui permet à la stratosphère de filtrer entièrement ce type de rayonnement.

C'est un gaz incolore et instable à température ambiante avec une odeur piquante assez caractéristique. La toxicité de l'ozone gazeux est avérée et des limites d'exposition pour l'humain ont été mises en place ; la quantité maximum d'exposition dans l'air pour un être humain est de $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ durant 8 heures. Les principales propriétés physico-chimiques de l'ozone sont résumées dans le tableau 04. L'ozone est soluble dans l'eau et sa solubilité décroît lorsque la température augmente.

A cause de son instabilité, la production de l'ozone doit être réalisée in-situ généralement à l'aide d'un générateur qui transforme l'oxygène de l'air en O_3 (Figure 06) (*Mathon B., 2016*).

Tableau 04. Compilation de quelques propriétés physico-chimiques de l'ozone

Propriété	Valeur
Formule chimique	
Masse molaire	48
Point de fusion	-192,7 °C
Point d'ébullition	-110,5 °C
Masse volumique à 0°C, 1 atm	2,15 g.L ⁻¹
Solubilité dans l'eau à 0°C	2,20.10 ⁻² mol.L ⁻¹
Constante de Henry à 0°C	35 atm.L.mol ⁻¹
Constante de Henry à 20°C	100 atm.L.mol ⁻¹

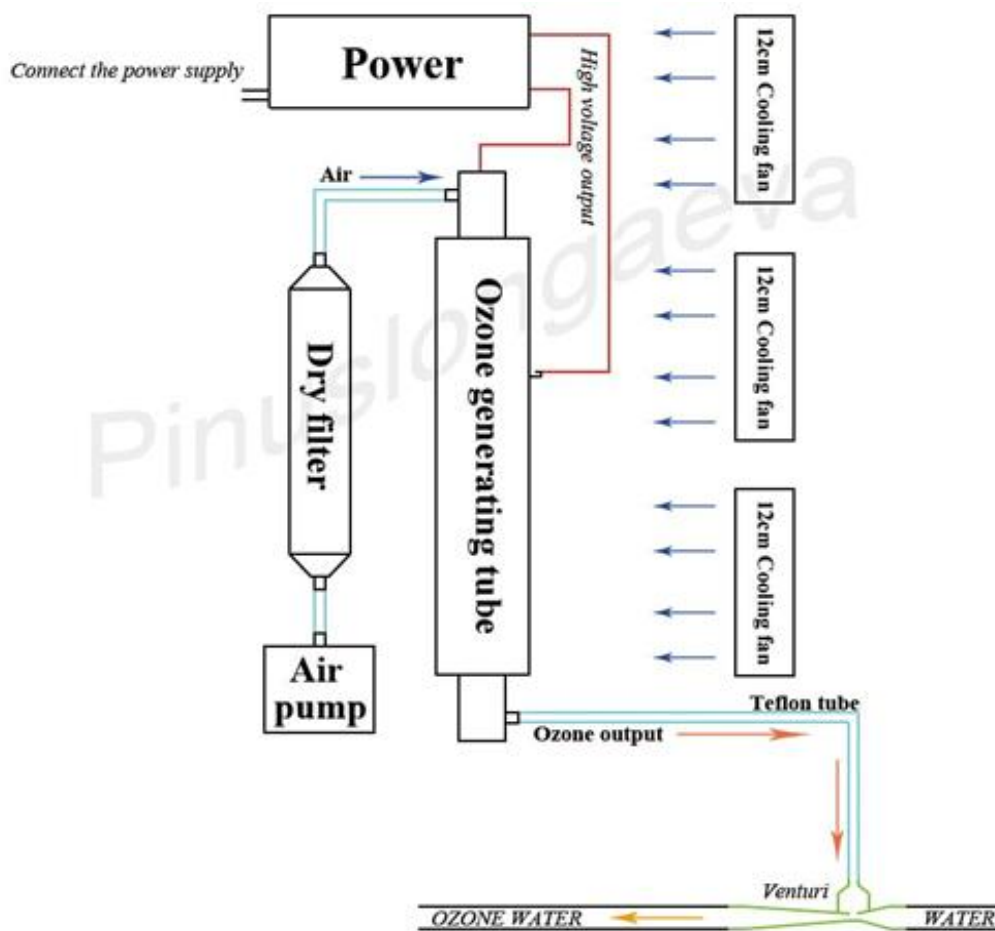


Figure 06. Représentation schématique du générateur d'Ozone (RoHS, GL-3189A)

L'ozone dissous contribue à l'oxydation des composés organiques par une voie appelée voie indirecte. La voie indirecte met en jeu la réaction de radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) qui sont des molécules possédant un électron non apparié. Les radicaux sont des espèces très instables qui réagissent immédiatement après formation avec une autre molécule pour obtenir l'électron manquant. La décomposition de l'ozone permettant la formation des radicaux se déroule en 3 étapes : initiation, propagation par une réaction en chaîne et terminaison. (Les différents mécanismes d'action ont été cités dans la partie théorique) (*Mathon B., 2016*).

Dans l'étape de terminaison la présence d'inhibiteur ou « scavenger » met fin à la réaction en chaîne. Les inhibiteurs sont des composés capables de réagir avec les radicaux hydroxyles pour former de nouvelles espèces radicalaires qui ne contribuent pas à la réaction en chaîne et mettent ainsi fin aux mécanismes de la voie indirecte (*Mathon B., 2016*). Pour cela un système catalytique a été fortement désiré afin d'augmenter la décomposition de l'ozone en radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$).

Cette étude s'intéresse à l'oxydation du phénol par l'ozone en présence d'un catalyseur à base de métaux de transition (*Busca G. et al., 2008*).

II.4. Choix des catalyseurs utilisés

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Le développement de la catalyse hétérogène en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires ont donné lieu à d'innombrables travaux, par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques (*Hou L. et al., 2019*).

De nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques (*Li Z. et al., 2018*).

II.5. Techniques et méthodologie expérimentale

II.5.1. Préparation des solutions

Les solutions de phénol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) ont été préparées à partir de phénol solide fourni par Biochem chemopharma de masse molaire $94,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à des concentrations inférieures à leur solubilité, dans des flacons sombres.

Afin d'optimiser plusieurs paramètres influençant l'oxydation du phénol par l'ozone, les solutions mères ont été préparées en grandes quantités et conservées à l'abri de la lumière.

II.5.2. Mode opératoire

D'après des tests préliminaires, les réactions d'ozonation catalytique de phénol ont été effectuées dans des réacteurs cylindriques en verre Pyrex d'une capacité de 50 mL. Le réacteur consiste en une entrée et une sortie de gaz d'ozone. L'ozone était produit à partir d'oxygène via un générateur d'ozone à débit constant de $600 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$ maintenu à température ambiante et pression atmosphérique barboté au fond du réacteur, en parallèle l'excès de gaz d'ozone était piégé dans une solution d'iodure de potassium (KI), le catalyseur était additionné dans la solution de phénol à un temps zéro. L'ensemble était maintenu durant 2 heures de réaction ensuite filtré par centrifugation pendant 15 minutes avant l'analyse (*Yogeswary P. et al., 2017*).

Le mode opératoire est schématisé dans la figure 07 :

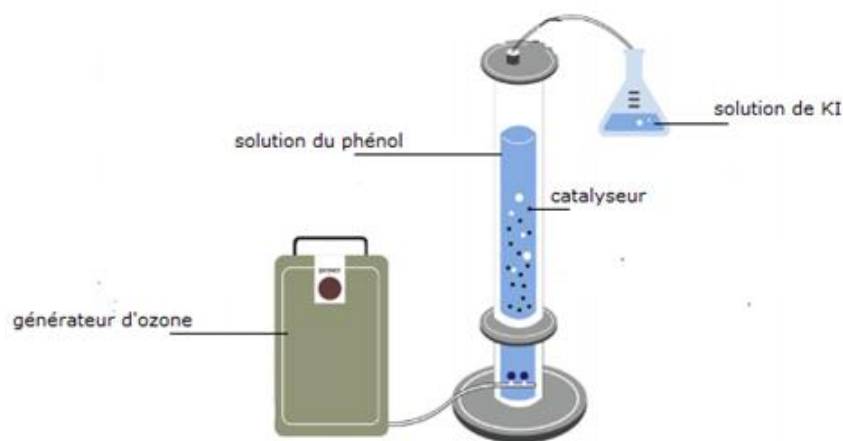


Figure 07. Schéma du système d'ozonation d'après Kruanak K. et al., 2019

II.5.3. Méthodes d'analyses des produits de réaction

a. La chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) est une application moderne de chromatographie liquide. La chromatographie en phase liquide à haute performance garantit une sensibilité élevée. Parallèlement, cette technique a son analogue gazeux (*Aniszewski T., 2015*).

C'est une forme instrumentale de chromatographie en phase liquide qui emploie des phases stationnaires constituées de petites particules, permettant ainsi des séparations plus efficaces que ceux utilisés en chromatographie liquide conventionnelle. Depuis son origine à la fin des années 1960, il a été connu sous plusieurs noms différents, y compris la chromatographie liquide à haute pression, en raison de la pression élevées nécessaires pour forcer la phase

mobile ou solvant par la phase stationnaire, et la chromatographie liquide haute résolution, en raison de la bonne résolution obtenue en utilisant cette technique (*Moreno-Arribas M.V. et al., 2003*).

L'équipement de base d'un CLHP consiste en une colonne emballée avec une phase stationnaire, une force motrice pour propulser le solvant à travers la colonne (pompe), un système (injecteur) pour introduire l'échantillon dans la colonne, un système (détecteur) pour mesurer une propriété physique des solutés analysés qui diffère de la propriétés du solvant d'une propriété de la phase mobile qui est modifiée par la présence du soluté, et un système pour enregistrer les signaux du détecteur et les convertir en traces graphiques ou en chromatogrammes. Aujourd'hui, la plupart des chromatographes sont contrôlés par un ordinateur, qui est également utilisé pour la collecte de données. Cela améliore la qualité des données quantitatives et permet l'automatisation du système. Ses caractéristiques principales sont schématisées dans la figure 08 (*Rodier J. et al., 2009*) :

- Un seul solvant est souvent utilisé pour effectuer la séparation (élution isocratique), mais différentes proportions de solvants sont également utilisées (élution par gradient), auquel cas un dispositif à gradient est nécessaire. Une variété d'accessoires, tels que des régulateurs de pression, des vannes pour la commutation de solvants, des vannes pour la commutation de colonnes et des fours pour chauffer les colonnes, sont également couramment utilisés.
- La pompe est le système permettant d'acheminer le solvant du réservoir de solvant à la colonne par l'injecteur. Il existe essentiellement deux types de pompes: les pompes à pression constante et les pompes à débit constant. Ces derniers sont plus fréquemment utilisés en CLHP. Les pompes à pression constante sont moins onéreuses et faciles à utiliser, mais le débit peut varier en fonction des variations de la viscosité de la phase mobile dues aux fluctuations de température ou à l'accumulation de composants non dissous dans la colonne. Ces variations de débit affectent les temps de rétention et peuvent également affecter la résolution, ce qui complique les analyses qualitatives et quantitatives.
- L'injecteur est le responsable de l'introduction de l'échantillon dans la colonne, c'est l'une des étapes les plus critiques de la CLHP. Idéalement, l'échantillon doit parvenir à la colonne sous la forme d'une minuscule gouttelette qui ne subit pas de diffusion, ce qui élargirait la largeur de bande chromatographique et, par conséquent, réduirait la résolution. Plusieurs méthodes sont utilisées pour délivrer l'échantillon dans la colonne. Dans les injecteurs sur colonne, l'échantillon est introduit au moyen d'une

seringue qui traverse un septum et permet d'obtenir la quantité souhaitée d'échantillon à déposer à l'entrée de la colonne. Dans cette méthode la phase mobile coule en continu à travers la colonne. L'injecteur stop-flow est une variante de ce type d'injecteur. Dans cette méthode, la pompe est arrêtée avant que la seringue ne soit insérée dans l'injecteur. L'avantage de ces injecteurs est qu'ils sont peu coûteux et de construction simple, mais ils ne diminuent pas l'efficacité.

- Les colonnes les plus couramment utilisées en CLHP sont constituées de tubes en acier inoxydable, en plastique ou en verre, mesurant 15–25 cm de long et emballé avec un petit diamètre particules (3–20 μm). Le diamètre de la colonne interne est normalement entre 2 et 5 mm.
- Les détecteurs doivent répondre à un certain nombre d'exigences. Pour pouvoir être utilisés en CLHP. D'abord et avant tout, la conception du détecteur doit empêcher l'élargissement de la bande passante chromatographique pour assurer que les séparations réalisées sur la colonne ne se détériorent pas dans le détecteur. De plus, le temps de réponse doit être court et la réponse doit être linéaire sur une plage de concentrations suffisamment large.

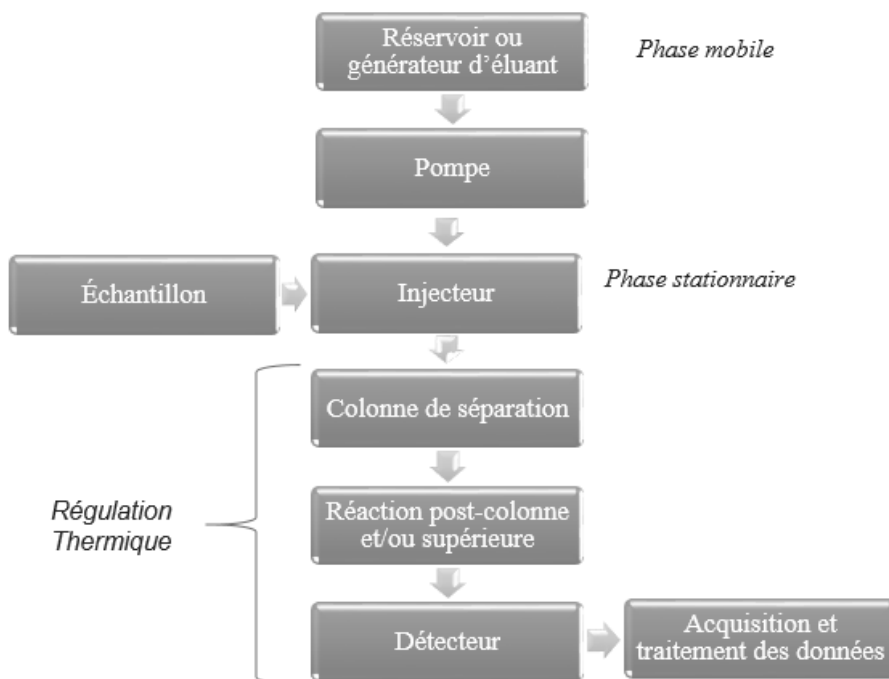


Figure 08. Caractéristiques principales d'une CLHP d'après Rodier J. et al., 2009

Dans ce travail les analyses CLHP ont été réalisées au laboratoire pédagogique des méthodes physiques d'analyse, de l'Université Ahmed DRAIA d'Adrar, à l'aide d'un appareil de type Agilent 1220 Infinity LC.

Les conditions opératoires sont :

- Colonne de type Zorbax Eclipse C18 4,6 × 250 mm, 5 μm ;
- Phase mobile : 50% acétonitrile / 50% eau ultra-pure ;
- Débit : 1 mL.min⁻¹ ;
- Température d'injection : température de la chambre ;
- Longueur d'onde 270 nm ;
- Volume d'injection : 20 μL.

L'analyse qualitative de CLHP consiste à identifier le phénol issu de la réaction par son temps de rétention qui, pour des conditions données (solvant, débit, colonne, ...etc.), est caractéristique du composé (phénol) (Annexe 01). Il peut bien sûr arriver que deux composés différents mais très proches aient le même temps de rétention.

On doit donc s'assurer préalablement qu'un pic donné correspond bien à un seul composé. C'est l'objet de toute la phase de mise au point des conditions opératoires utilisées.

Dans l'analyse quantitative de CLHP, la surface d'un pic est proportionnelle à la quantité injectée de produit de dégradation correspondant. On doit au préalable s'assurer que cette condition indispensable est bien remplie. Comme vu plus haut, le détecteur ne donne une réponse linéaire que pour une certaine gamme de concentration, on doit donc impérativement se placer dans cette zone de réponse linéaire et mettre au point les dilutions nécessaires de l'échantillon et des étalons pour qu'il en soit ainsi. On a alors :

$$A = k \cdot C \quad (01)$$

Avec :

A : représente l'aire du pic ;

C : représente la concentration du composé injecté (en mM) ;

k : représente le coefficient de réponse du détecteur.

On doit disposer le phénol à doser à l'état pur pour pouvoir déterminer son coefficient de réponse k . Pour cela nous avons préparé une gamme de solutions étalons que l'on injecte tour à tour. Si la gamme des concentrations a été bien choisie, on obtient une droite d'étalonnage passant par l'origine. Si ce n'est pas le cas, on modifie la gamme des concentrations utilisée pour se placer au cœur de la zone de réponse linéaire du détecteur. On peut alors par régression linéaire déterminer l'équation de la droite d'étalonnage (Annexe 02).

$$A = a.C + b \quad (02)$$

Une droite d'étalonnage qui ne passe pas parfaitement par l'origine a été obtenue et donc, nous pouvons alors déterminer le terme b et en tenir compte par la suite du avec $k=a$. Il suffit ensuite d'injecter la solution inconnue, et à partir de l'aire du pic Ax on pourra calculer la concentration correspondante : $C_X = (A_X-b) / a$. Cette méthode est la plus précise et la plus fiable.

Le taux de conversion du phénol (%) est calculé par la l'équation suivante :

$$\text{Taux de conversion (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad (03)$$

Avec :

C_i : représente la concentration initiale du phénol (en mM) ;

C_f : représente la concentration finale du phénol (en mM).

b. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est exprimée en mg.L^{-1} d'oxygène. Cette quantité d'oxygène est équivalente à la quantité de dichromate consommée par la matière organique lors de l'oxydation à ébullition d'un échantillon. Pour déterminer la DCO, la matière est oxydée par une solution contenant un mélange de quantité connue en excès de dichromate de potassium en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de Fer et d'ammonium.

La réaction a lieu dans un milieu acide fort (acide sulfurique avec adjonction de sulfate d'argent comme catalyseur) et au reflux pendant deux heures (*Nang Dinh L.E., 2013*).

Dans ce travail la méthode appliquée pour mesurer la DCO est la méthode ISO 6060.

Le pourcentage de DCO enlevé est déterminé en utilisant l'équation (04) suivante (*Yogeswary P. et al., 2017*) :

$$\text{DCO (\%)} = \frac{\text{DCO}_i - \text{DCO}_f}{\text{DCO}_i} * 100 \quad (04)$$

Avec :

DCO_i : représente la demande chimique en oxygène initiale de la solution du phénol avant la réaction d'oxydation (en mg.L^{-1}) ;

DCO_f : représente la demande chimique en oxygène finale de la solution après la réaction d'oxydation (en mg.L^{-1}).

c. Demande biologique en oxygène en cinq jours (DBO_5)

L'analyse de la DBO_5 a été réalisée pour caractériser la matière organique biodégradable dans les échantillons. Elle a été obtenue par la méthode manométrique, en utilisant un système de mesure de DBO_5 , placé dans une enceinte climatisée à 20°C en obscurité.

La détermination de la DBO est également influencée par la nature et la quantité de microorganismes présents. La diminution de l'oxygène consommé lors de la biodégradation d'un échantillon provoque une diminution de pression mesurée à l'aide d'un manomètre. Plusieurs types d'appareillages sont commercialisés pour la mesure de la DBO. Certains permettent d'enregistrer une dépression, c'est le système de Warburg ; d'autres enregistrent la quantité d'oxygène fournie pour rétablir au fur et à mesure des besoins la pression initiale d'oxygène : c'est le système respirométrique de Sierp. L'échantillon d'eau introduit dans une enceinte thermostatée est mis à incuber en présence d'air. Les micro-organismes présents consomment l'oxygène dissous qui est remplacé en permanence par de l'oxygène en provenance du volume d'air situé au-dessus de l'échantillon. Les respiromètres utilisent un bouchon équipé d'un capteur de pression qui garde automatiquement en mémoire les pressions aux temps 1, 2, 3, 4 et 5 jours comme le montre la figure 09 (Rodier J. et al., 2009).

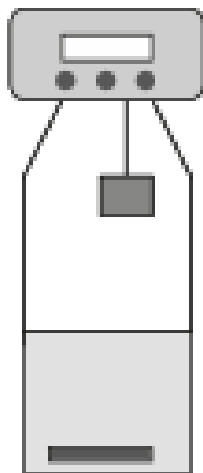


Figure 09. Respiromètre à capteur automatique (Rodier J. et al., 2009)

II.6. Oxydation du phénol

II.6.1. Essais préliminaires

Dans un premier temps, Trois essais préliminaires d'oxydation de solutions du phénol ont été effectués, avec :

- Une première réaction d'oxydation réalisée en présence d'ozone (O_3) sans catalyseur.

- Une deuxième réaction d'oxydation effectuée en présence du catalyseur (MnCuAl-CO_3) seul.
- Une troisième réaction d'oxydation effectuée en présence d'un mélange du catalyseur (MnCuAl-CO_3) et d'ozone (O_3).

Les résultats obtenus par CLHP sont illustrés sur la figure 10 :

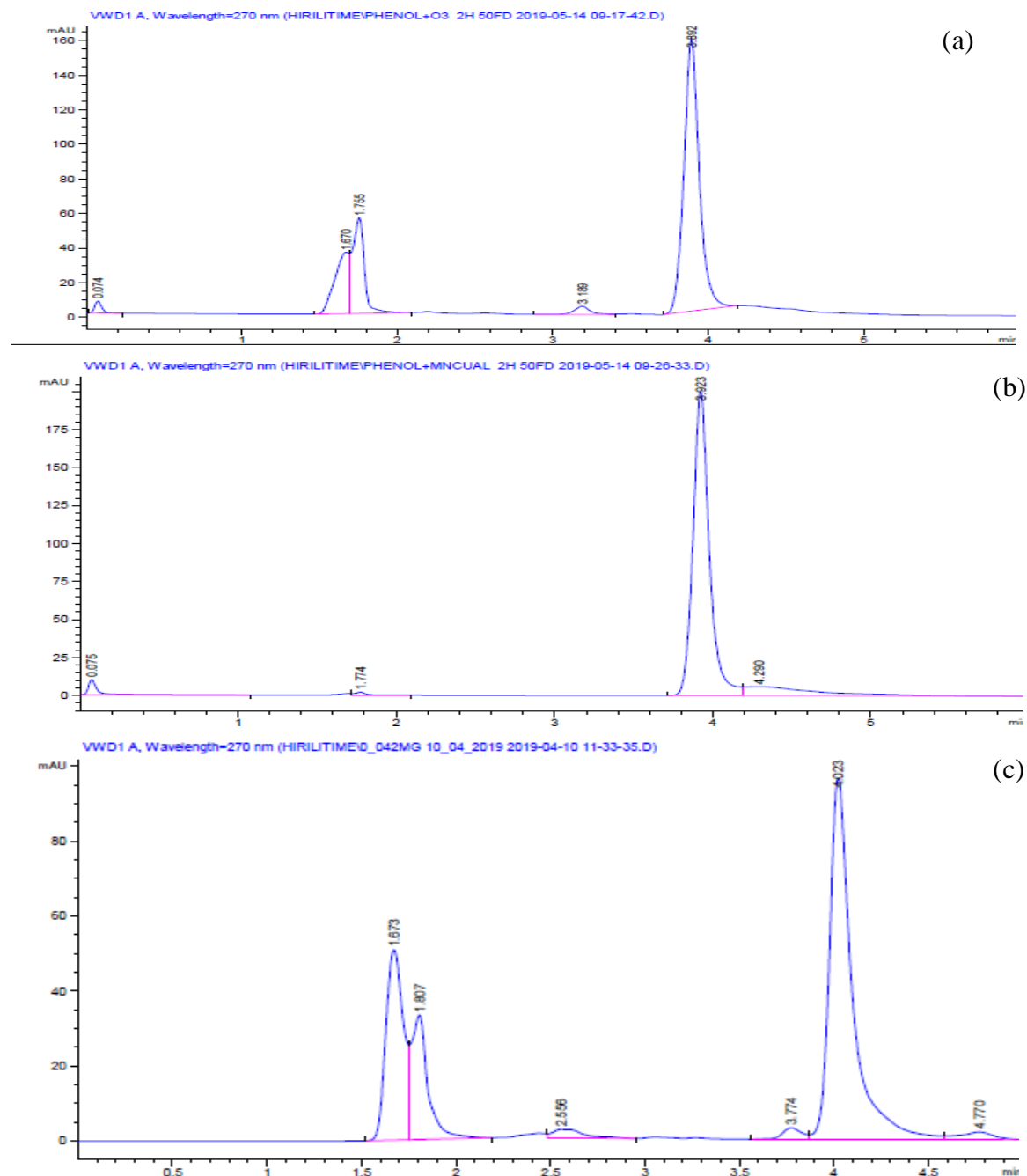


Figure 10. Chromatogrammes CLHP de l'oxydation du phénol
 (a) : oxydant seul (O_3) ; (b) : catalyseur seul (MnCuAl-CO_3) ;
 (c) : le mélange des deux ($\text{MnCuAl-CO}_3 + \text{O}_3$)

Dans les deux premiers cas (oxydant seul et catalyseur seul), les spectres obtenus sont identiques à celui du spectre du phénol (Annexe 01), avec les mêmes temps de rétention ce

qui laisse déduire que la réaction de l'oxydation du phénol nécessite la présence simultanée de l'oxydant O_3 et du catalyseur et l'apparition des autres sous-produits après la réaction de l'oxydation ont été observés.

II.6.2. Optimisation des paramètres

Dans cette partie, nous avons essayé de déterminer l'effet des paramètres sur l'efficacité de dégradation du phénol et les meilleures conditions opératoires pour assurer sa minéralisation totale.

Parmi ces paramètres on peut citer la masse du catalyseur, la concentration initiale du polluant organique (phénol) et le pH initial de la solution et la température du milieu réactionnel. Cette étude a été menée avec une méthodologie de recherche expérimentale qui permet un bon choix des essais et de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Elle a été basée beaucoup plus sur les suivies de l'évolution de l'efficacité du traitement ainsi que la cinétique de dégradation du phénol en présence des HDL.

a. Effet de la quantité du catalyseur

La dose optimale du catalyseur est un paramètre important à étudier pour éviter l'excès pouvant rendre le procédé moins rentable. Dans cette étude, l'influence de la quantité de $MnCuAl-CO_3$ a été étudiée dans la dégradation du phénol en solution, en variant la masse de $MnCuAl-CO_3$ de $0,05$ à 2 g.L^{-1} et en gardant les mêmes conditions expérimentales précédentes. En effet, les évolutions de l'efficacité de dégradation en fonction de la masse du catalyseur sont illustrées sous forme graphique taux de conversion du phénol (%)=f(masse de catalyseur) sur la figure 11.

La figure 11 montre une augmentation sensible de la conversion du phénol avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Le taux de conversion est passé de 28% pour une masse de $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ à 55% pour une masse de $1,4 \text{ g.L}^{-1}$, et à partir de cette masse un palier a été observé, ce qui laisse déduire que la masse du catalyseur influe proportionnellement sur la conversion du phénol jusqu'à une masse optimale $m_{opt} = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ où la conversion du phénol est de 55% à température ambiante et pH de la solution, pendant 2 heures, le même phénomène a été observé lors de la dégradation de 2,4,6-trichlorophenol par ozonation, en utilisant l'oxyde de nickel supporté sur l'alumine (NiO/Al_2O_3) (Kruanak K. et al., 2019).

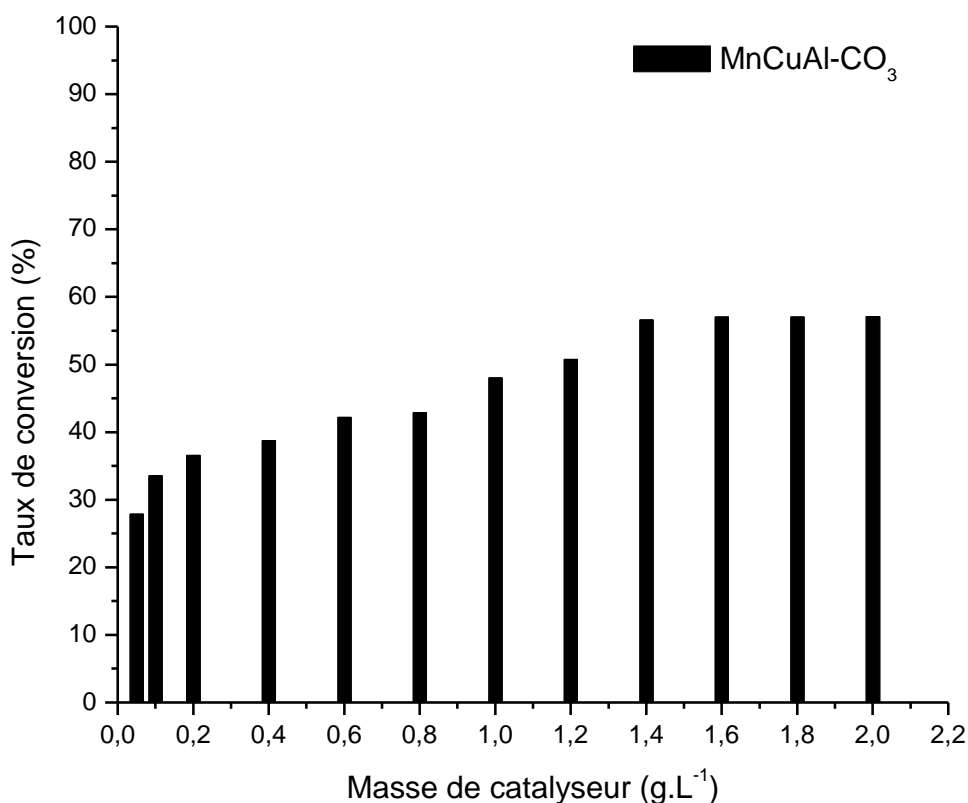
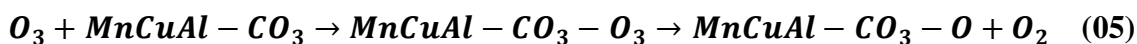


Figure 11. Effet de la quantité du catalyseur $MnCuAl-CO_3$ sur la conversion du phénol

On peut expliquer que l'augmentation du dosage du catalyseur $MnCuAl-CO_3$ fournit plus de sites actifs pour améliorer la réaction entre la phase de solution et la surface du catalyseur, conduisant à une décomposition de l'ozone et à la génération de radicaux hydroxyles ($^{\circ}OH$) tels que décrits dans les équations (05) et (06) (Boczka *et al.*, 2017 ; Peng *et al.*, 2018).



Cependant, les résultats n'ont montré aucune augmentation supplémentaire de l'efficacité d'élimination de 1,4 g.L⁻¹ à 2 g.L⁻¹ de dosage du catalyseur. Il y avait deux possibles raisons :

- Une première raison, la quantité d'ozone absorbée a été limitée en raison de la capacité du générateur d'ozone ;
- Une deuxième raison, les radicaux $^{\circ}OH$ ont été trempés les uns les autres comme indiqué dans Eq. (07) (Amutha *et al.*, 2014).



b. Effet de la concentration initiale du phénol

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison, nous mettons l'étude de l'influence de la concentration initiale du phénol sur le procédé de dégradation en premier lieu.

La dégradation a été étudiée dans un intervalle de concentration du phénol compris entre 5 et 50 mM, en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes et avec la masse optimale obtenue.

Les résultats obtenus sont illustrés sous forme graphique taux de conversion du phénol (%)=f (Concentration initiale) sur la figure 12 suivante :

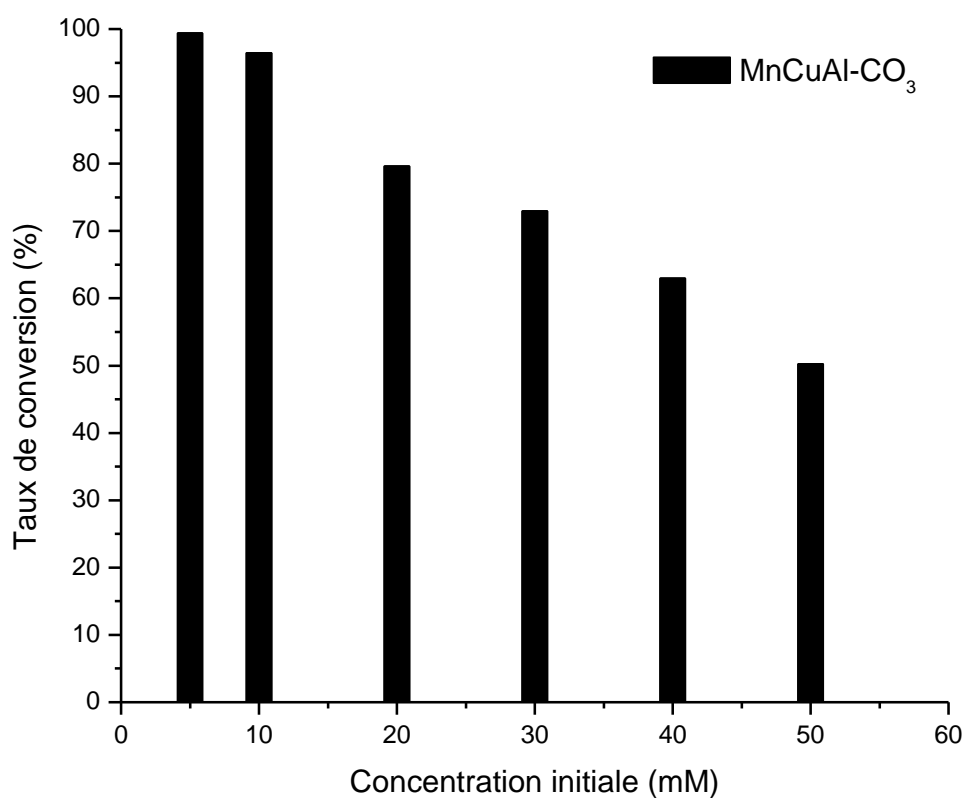


Figure 12. Effet de la concentration initiale du phénol

La figure 12 montre l'influence de la concentration initiale du phénol sur son oxydation catalytique. Généralement, cette figure illustre que l'efficacité de dégradation du phénol diminue à mesure que la concentration initiale C_i augmentait, l'efficacité de l'élimination diminuée en raison de la quantité croissante à réagir du phénol avec les radicaux hydroxyles ou l'ozone (*Kruanak K. et al., 2019*).

Une concentration initiale du phénol de 50 mM a été choisie lors de cette étude en raison de sa difficulté à la biodégradabilité, en calculant le rapport DCO/DBO₅ (Annexe 04), une valeur de 18,816 a été trouvée ce qui prouve que une concentration de 50 mM du phénol est difficilement biodégradable et nécessite une des méthodes d'oxydation avancée, dans cette étude un procédé d'oxydation avancée en utilisant l'ozonation catalytique hétérogène a été choisi.

c. Effet de la température du milieu réactionnel

Par la même méthode, en fixant la masse du catalyseur MnCuAl-CO₃ à 1,4 g.L⁻¹ et la concentration du phénol à 50 mM, la température du milieu réactionnel du phénol a été variée de 10 à 70°C, en utilisant un montage à reflux pour les températures élevées.

Les différents résultats obtenus par CLHP sont représentés sous forme graphique : taux de conversion du phénol (%)=f (Température) (Figure 13).

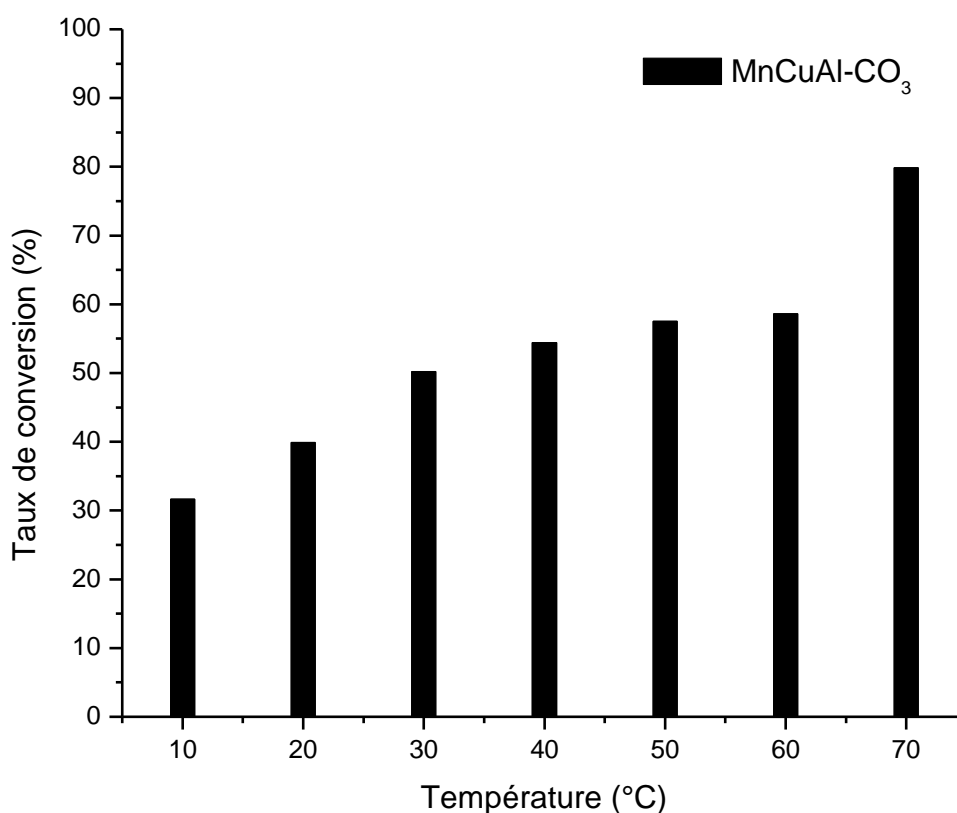


Figure 13. Effet de la température sur la dégradation du phénol

La température a une influence importante sur la demi-vie de l'ozone (Annexe 05).

Dans l'eau, l'ozone se décompose plus rapidement, la solubilité de l'ozone décroît à des températures plus élevées et est moins stable. D'autre part, la vitesse de réaction augmente. Principalement, l'ozone dissout dans l'eau ne peut être appliquée à des températures supérieures à 40°C, parce qu'à cette température la demi-vie de l'ozone est très courte (<https://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/decomposition/ozone/ozone-decomposition.htm#ixzz5qv9HvNhU>).

d. Effet du pH initial de la solution

Le pH initial du milieu est un facteur très important. Il peut intervenir dans de nombreuses réactions de système de dégradation. Il joue un rôle majeur dans l'efficacité du procédé de dégradation car il a aussi une influence sur la stabilité des catalyseurs en solution aqueuse. Dans l'ozonation joue un rôle important car il influence les voies de dégradation et la génération de radicaux hydroxyles (*Ghuge S.P. et al., 2018*).

Dans ce travail, L'effet du pH a été étudié dans une gamme comprise entre 3 et 11 en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme graphique : taux de conversion du phénol (%)=f (pH) (Figure 14) :

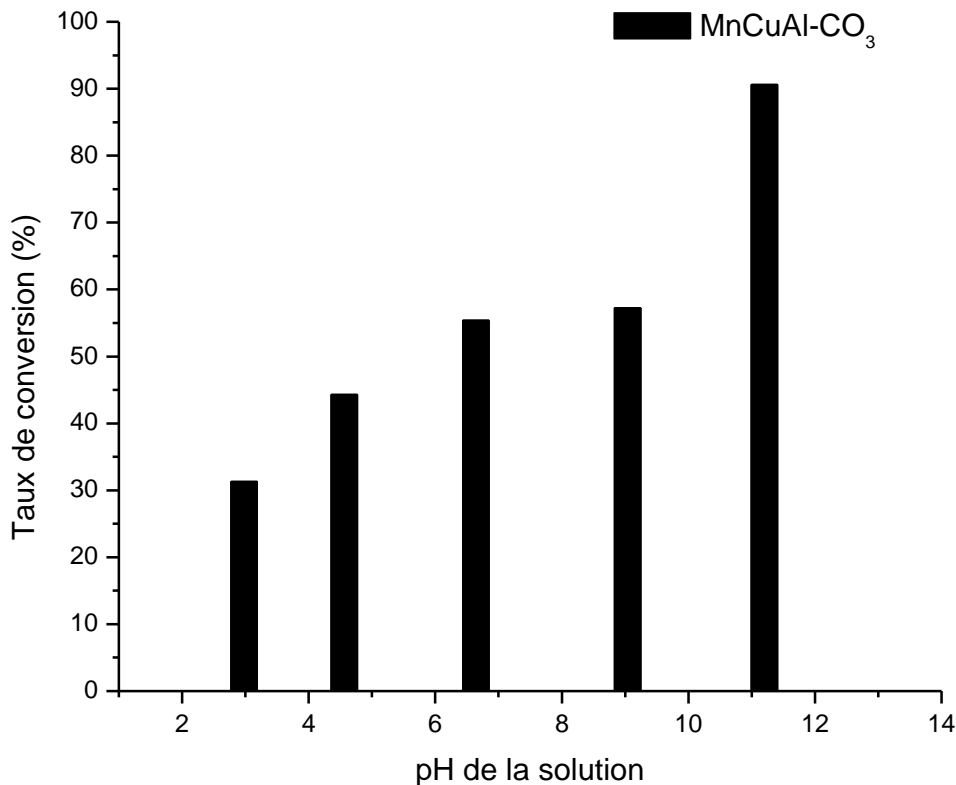


Figure 14. Effet de pH sur la dégradation du phénol

La figure 14 montre la dégradation par ozonation à concentration initiale de 50 mM du phénol, à différents pH de la solution. Il a été constaté que l'augmentation du pH augmentait la dégradation du phénol. À une concentration initiale de 50 mM, les rendements d'élimination de phénol après 2 heures étaient de 31,31%, 44,30%, 55,36%, 57,22% et 90,59% à la pH initial de 3, 5, 7, 9 et 11, respectivement.

On peut expliquer que la décomposition de l'ozone était dépendante du pH :

- *En conditions acides*

Les protons (H^+) ont réagi avec O_3 pour former O_2 et H_2O exprimés en éq. (08).



- *En conditions alcalines*

L'effet de OH^- était bénéfique, où O_3 attaquait directement OH^- pour générer de l'hydroxyle radical ($^{\circ}OH$) comme décrit dans Eqs. (09) - (11) (Boczka *et al.*, 2017). À mesure que le pH augmente, la décomposition de l'ozone a augmenté, entraînant la formation de radical hydroxyle hautement réactif ($^{\circ}OH$).



Les radicaux hydroxyles ont fourni un potentiel d'oxydation beaucoup plus élevé que molécules d'ozone. L'oxydation par les radicaux hydroxyles a montré un potentiel de destruction des composés organiques réfractaires dans les eaux usées (Baig *S. et Mouchet P.*, 2017).

La principale caractéristique intéressante des radicaux hydroxyles est son potentiel d'oxydation qui conduit à une attaque indirecte sur les composés organiques, qui est plus rapide qu'une attaque directe par l'ozone moléculaire (Baig *S. et Mouchet P.*, 2017).

Tableau 05. pH de la solution après la réaction d'oxydation par l'ozone

pH _i	pH _f
2,98	3,29
4,56	3,69
6,64	2,81
9,04	2,58
11,2	4,17

Après l'ozonation, le pH de la solution a été diminué (Tableau 05) en raison de les formations d'intermédiaires de type acide, par ex. acide oxalique, acide acétique, et l'acide formique. De plus, l'ion hydroxyde (OH^-) dans la solution a été consommé lors de la décomposition de l'ozone et de la génération de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ (Li X. *et al.*, 2018).

e. Effet du temps du contact

L'évolution de la concentration relative du phénol au cours du traitement nous permet de déterminer la fin du processus de dégradation pour le système étudié et l'ordre de la réaction d'oxydation.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous (Figure 15) :

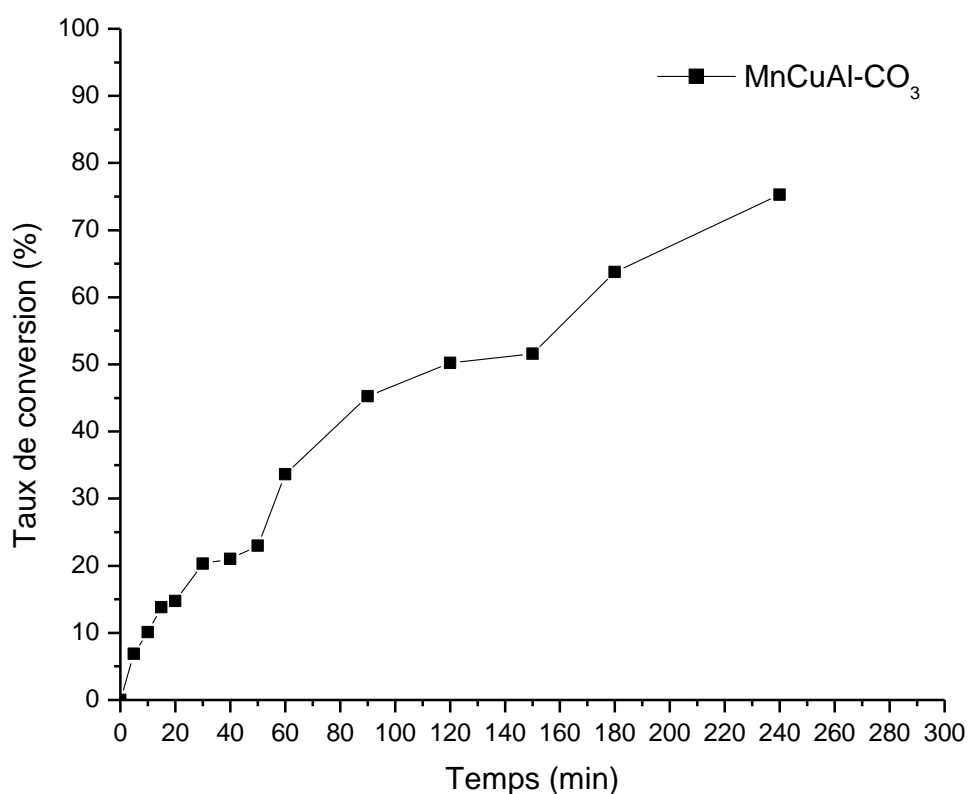


Figure 15. Effet du temps de contact sur la dégradation du phénol

La réaction entre l'ozone et les micropolluants peut être décrite par réaction directe ou indirecte, c'est-à-dire par réaction avec O_3 ou $^{\circ}\text{OH}$. Par exemple, la dégradation du phénol peut être décrite comme suit :



Les deux réactions combinées sont communément décrites par une équation générale de second ordre (Acero J.L. et al., 2000) :

$$\frac{-d[\text{phénol}]_t}{dt} = (k_{O_3} \cdot [O_3] + k_{\text{OH}} \cdot [{}^{\circ}\text{OH}]) \cdot [\text{phénol}] \quad (14)$$

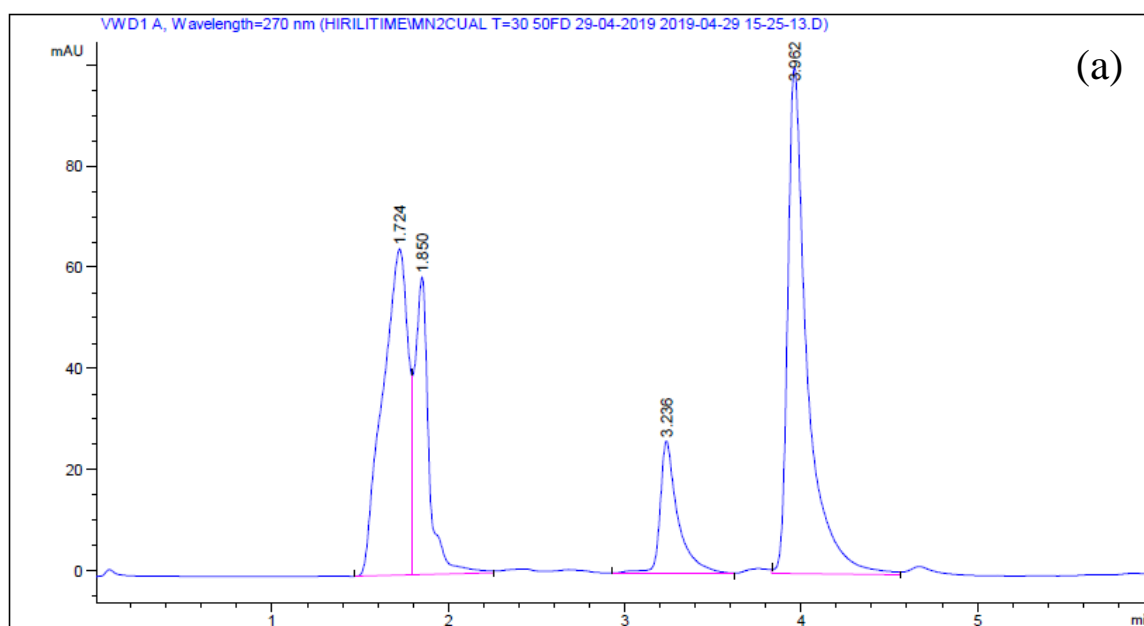
dans laquelle k_{O_3} et k_{OH} sont les constantes de vitesse de réaction du phénol avec l'ozone et avec les radicaux hydroxyle, respectivement. Puisqu'il n'y a pas d'approche directe pour la mesure quantitative de la concentration en ${}^{\circ}\text{OH}$ en phase liquide, une quantification est recommandée, en utilisant l'approche basée sur l'utilisation d'un composé de signalisation, l'acide para-chlorobenzoïque (pCBA) proposé par Elovitz et von Gunten (1999). Cette approche est largement acceptée et appliqué aux études de la cinétique de la réaction de l'ozone (Acero J.L. et al., 2000 ; Rosal R. et al., 2011 ; Uslu M. et al., 2015).

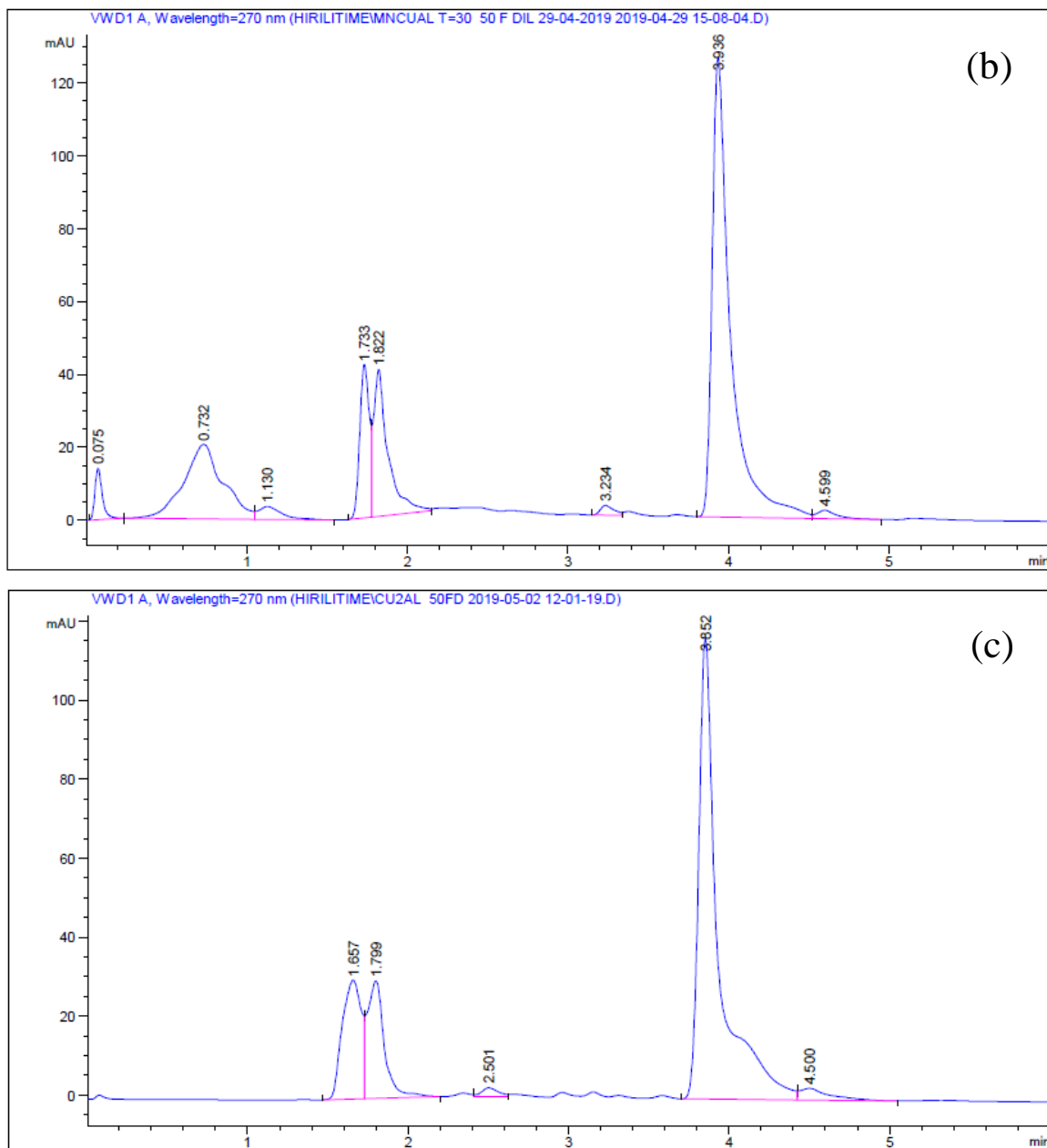
II.6.3. Etude de l'effet de substitution du manganèse par le cuivre sur l'oxydation du phénol

Pour vérifier l'effet de substitution de manganèse par le cuivre sur le déroulement de la réaction, les mêmes masses de catalyseurs ($\text{Mn}_2\text{Al-CO}_3$, MnCuAl-CO_3 et $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$) ont été utilisées pour une comparaison fiable, en fixant les paramètres comme suit :

$[\text{phénol}] = 50 \text{ mM}$, $O_3 = 600 \text{ mg.h}^{-1}$, $m_{\text{catalyseur}} = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $T = \text{ambiante}$ et $\text{pH} = 6,6$ et $t = 2 \text{ h}$.

La figure 16 présente les chromatogrammes CLHP représentant le taux de conversion du phénol (%)=f (type de catalyseur).





**Figure 16. Chromatogrammes CLHP de conversion du phénol par :
(a) Mn_2Al-CO_3 ; (b) $MnCuAl-CO_3$ et (c) Cu_2Al-CO_3**

La figure 17 présente l'histogramme représentant le taux de conversion du phénol (%)=f (type de catalyseur).

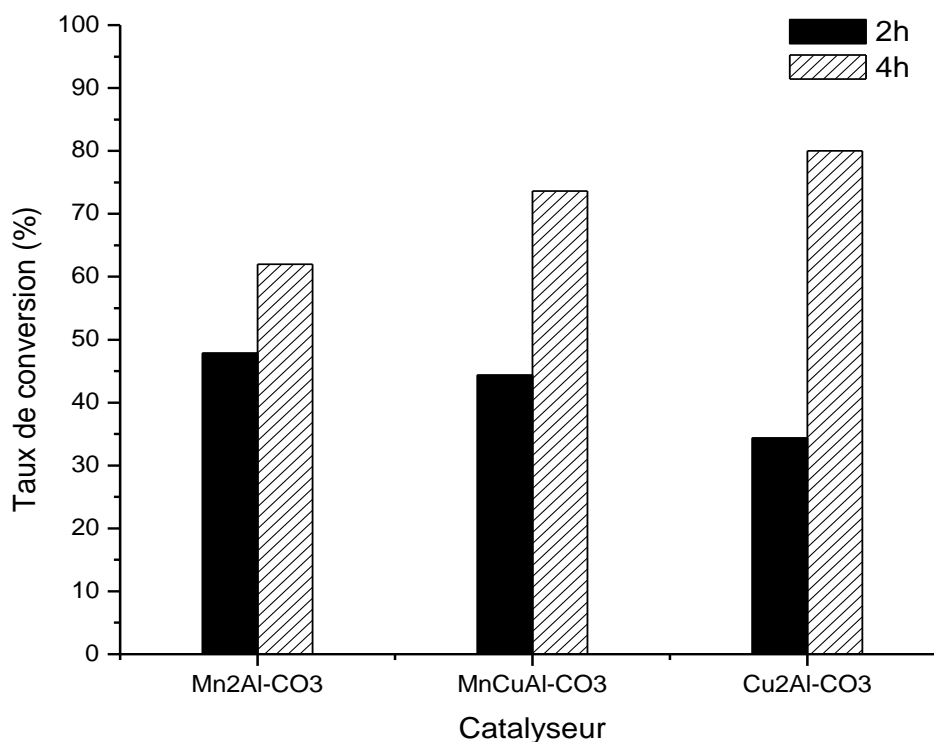


Figure 17. Effet de substitution du manganèse par le cuivre sur la dégradation du phénol

Le résultat obtenu montre :

- Une supériorité du taux de conversion du phénol à 4h en comparant avec celui de 2h.
- À 2h le taux de conversion du catalyseur Mn₂Al-CO₃ est majoritaire par rapport aux autres catalyseurs (MnCuAl-CO₃ et Cu₂Al-CO₃).
- Par contre le catalyseur Cu₂Al-CO₃ est majoritaire à 4h par rapport aux autres catalyseurs (MnCuAl-CO₃ et Mn₂Al-CO₃).

A partir de ces résultats ; on déduit que le catalyseur Mn₂Al-CO₃ est activé rapidement par rapport au catalyseur Cu₂Al-CO₃, mais ce dernier a une meilleure évolution durant la réaction. Pour vérifier ces résultats une analyse de DCO des produits de la dégradation a été effectuée et les résultats obtenus sont montrés sous forme graphique : DCO (%) = f (type de catalyseur) (Figure 18) :

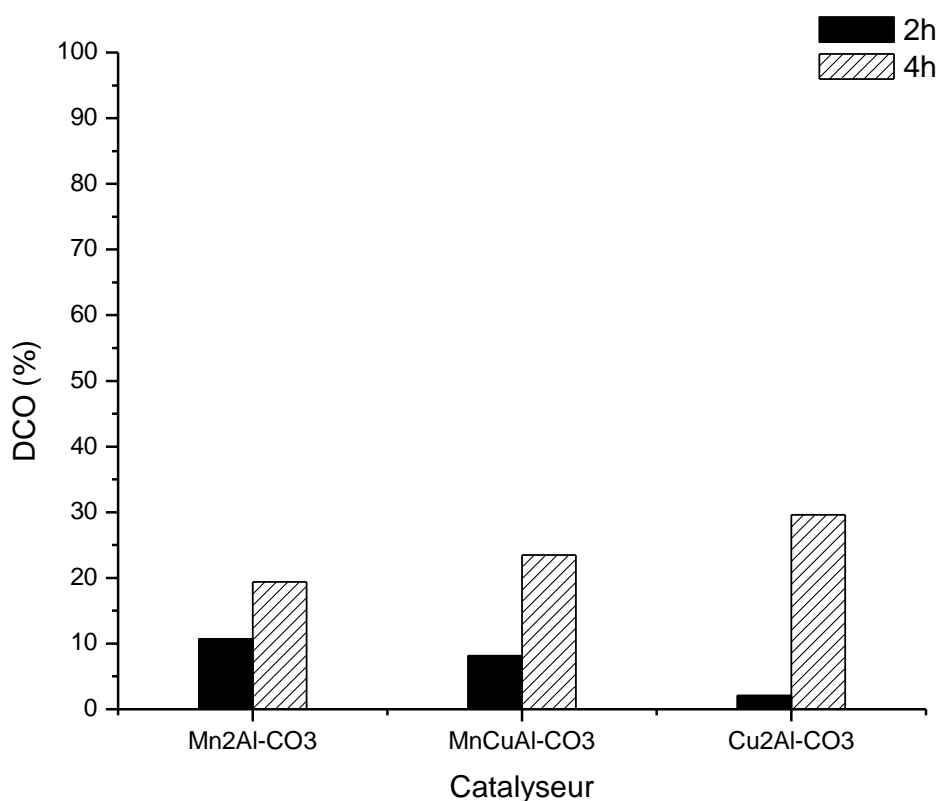
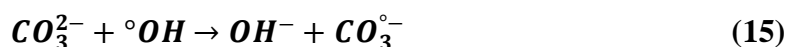


Figure 18. Comparaison du % DCO enlevée des trois catalyseurs dans 2h et 4h

La figure 18 montre :

- Pendant 2 heures, un abaissement de la DCO par le catalyseur Mn₂Al-CO₃ comparativement aux deux autres (MnCuAl-CO₃; Cu₂Al-CO₃). Ce qui montre son efficacité catalytique dans la réaction de dégradation du phénol.
- Pendant 4 heures, une meilleure diminution de la DCO par le catalyseur Cu₂Al-CO₃ comparativement aux deux autres (MnCuAl-CO₃; Mn₂Al-CO₃).

Nous pouvons expliquer ces résultats, d'une part, de la présence des ions carbonates intercalées dans l'espace inter-lamellaire de l'HDL et adsorbées sur la surface du catalyseur, ces ions réagit comme inhibiteur ou scavenger des radicaux hydroxyles qui ont entraîné l'étape de terminaison (*Mathon B., 2016*) selon la réaction suivante :



D'autre part, un temps de contact insuffisant, si par exemple, pour le catalyseur MnCuAl-CO₃, une augmentation du taux de conversion du phénol de 44,32% pendant 2h à 73,59% pendant 4h de réaction d'oxydation a été observée, ainsi une augmentation de DCO enlevée de 8,16% pendant 2h à 23,47% pendant 4h.

Trois mécanismes sont proposés pour décrire l'ozonation catalytique qui peut se produire par voie radicalaire ou non (Figure 19) :

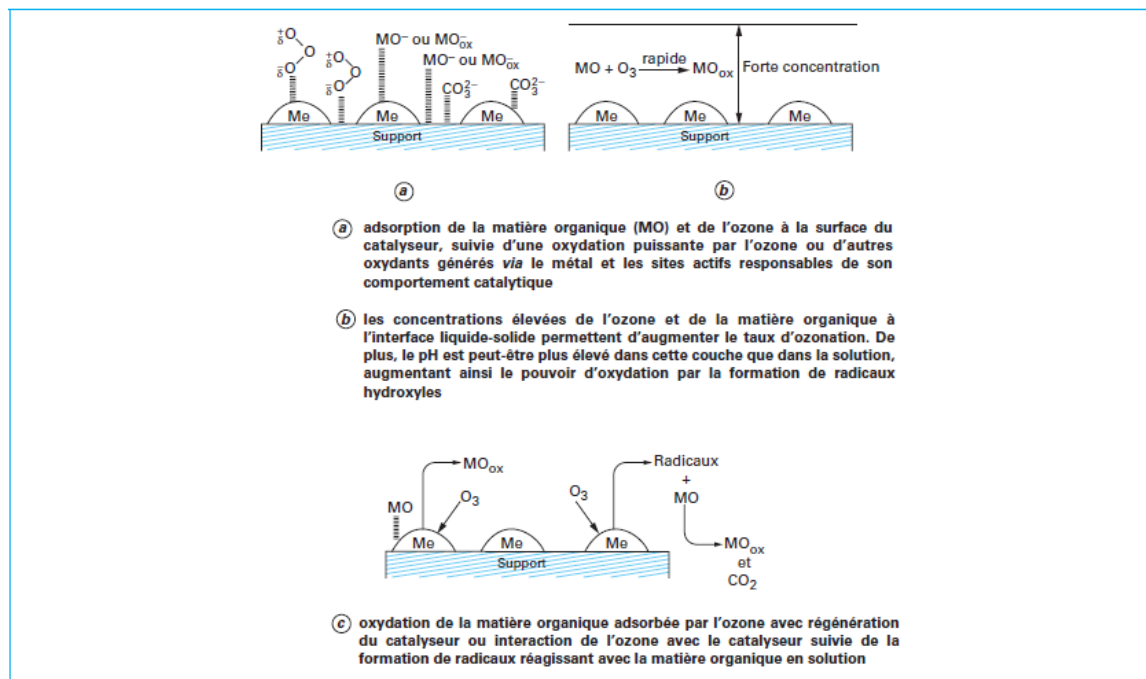


Figure 19. Mécanismes d'ozonation catalytique (Karpel Vel Leitner N. et al., 1998)

Conclusion

Dans cette partie nous avons réalisé une synthèse d'une série des échantillons HDL à base de manganèse, de cuivre et d'aluminium, composés homologues des hydrotalcites. Nous avons présenté les résultats de leurs caractérisations dont nous avons entrepris.

La synthèse de ces argiles anioniques a été réalisée par la méthode de coprécipitation à faible super-saturation. La diffraction des rayons X nous a indiqué la formation de la structure HDL attendue.

Dans l'intention d'améliorer la performance de l'oxydation catalytique du phénol par nos matériaux en présence d'ozone, nous avons étudié la dégradation du phénol en milieu aqueux en fonction de la concentration en phénol, la masse du catalyseur, le pH, la température et le temps de réaction. Plus la concentration est faible, plus le taux de conversion est élevé. L'efficacité d'élimination augmentée à un pH élevé en raison de la décomposition de l'ozone et de la génération de radicaux hydroxyles. L'ozonation catalytique à l'aide du catalyseur MnCuAl-CO₃ améliore la dégradation du phénol. Au dosage optimal du catalyseur de 1,4 g.L⁻¹, concentration initiale du phénol de 50 mM, pH de 6,6 et temps de réaction de 120 min, l'efficacité de l'élimination était de 55%.

Conclusion générale

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une contribution dans le domaine de la synthèse, la caractérisation des matériaux solides de type hydrotalcite et leurs applications dans le traitement des eaux polluées. L'objectif fixé est l'élimination du phénol comme molécule modèle, par un des procédés d'oxydation avancée (POA) : l'ozonation catalytique hétérogène, en utilisant les HDL comme catalyseurs, la particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes.

Les matériaux utilisés sont de type hydrotalcite à base de manganèse, de cuivre et l'aluminium, préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant avec un rapport molaire $(\text{Mn}^{2+} + \text{Cu}^{2+})/\text{Al}^{3+} = 2$ et des rapports molaires $\text{Mn}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$ égaux à 2:0, 1:1 et 0:2.

La caractérisation par DRX de ces matériaux montre l'obtention de la phase HDL attendue avec une autre phase de type MnCO_3 .

Divers paramètres ont fait l'objet d'une optimisation car ils ont une influence sur la réaction d'oxydation comme, par exemple, la masse du catalyseur, la concentration initiale du polluant et la température du milieu réactionnel et le pH de la solution.

L'étude comparative entre les différents types de catalyseur a montré que le catalyseur $\text{Cu}_2\text{Al-CO}_3$ a une activité catalytique élevée pendant 4 heures et une sélectivité majoritaire, en comparant avec les autres catalyseurs à base de manganèse qui sont potentiellement plus actifs en oxydation du phénol après 2 heures.

Après 2 heures d'oxydation, nous avons pu éliminer 44% du phénol en utilisant le MnCuAl-CO_3 et 47% en utilisant le $\text{Mn}_2\text{Al-CO}_3$ et une analyse par DCO a montré que le pourcentage d'enlèvement de la DCO est de 8% en utilisant le MnCuAl-CO_3 et 10% en utilisant le $\text{Mn}_2\text{Al-CO}_3$, ces valeurs sont en augmentation lorsque la durée de la réaction augmente.

Les résultats que nous avons exposés semblent être encourageants et nous pensons pouvoir orienter la réaction jusqu'à la minéralisation totale du phénol en dioxyde de carbone et en eau et cela en étudiant la réaction à des pH basiques ou à des débits d'ozone plus forts, aussi en augmentant le temps de la réaction.

Références bibliographiques

A

- Abdel-Raouf M.S., Abdul-Raheim A.R.M. Removal of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Biomass-Based Materials: A Review. *J Pollut Eff Cont* **5**: (2017) 180.
- Acerio J.L., Stemmler K., Gunten U.v. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **34** (4), 591 (2000).
- Aissat M., Hamouda S., Benhadria N., Chellali R., Bettahar N. Alizarin red S dye removal from contaminated water on calcined [Mg/Al, Zn/Al and MgZn/Al]-LDH. *American Institute of Physics*, doi: 10.1063/1.5039164 (2018).
- Amutha R., Sillanpää M., Lee G.-J., Lin J.-C., Yang C.-K., Wu J.J. Catalytic ozonation of 2-ethoxy ethyl acetate using mesoporous nickel oxalates, *Catalan J. Commun. Cult. Stud.* **43** (2014) 88–92.
- Aniszewski T., Aklaloid. *Chemistry, Biological Significance, Applications and Ecological Role. Alkaloids - Secrets of Life: 1st Edition.* Published by Elsevier (2015).
- Archivio D.M., Filesi C., Di Benedetto R., Gargiulo R., Giovannini C. and Masella R. *Polyphenols, dietary sources and bioavailability. Annali-Istituto Superiore di Sanita* **43**, (2007) 348.
- Ayral C. *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif.* Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2009).

B

- Bahlouli N. *Synthèse d'oxydes mixtes à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire et application,* Thèse de magister, Université USTO Oran, (2016).
- Baig S. et Mouchet P., Ozone : Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau – Ozone –Autres oxydants – Oxydation avancée – Réducteurs. *Technique de l'ingénieur* (2017).
- Balaska A. *Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON.* Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2015
- Bibes G. *Modélisation de Procédés de Traitement des Eaux et Reconstruction de Grandeurs Physico-Chimiques.* Thèse doctorat. Université de Poitiers, (2004).
- Boczka G., Fernandes A., Peng J., Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review, *Chem. Eng. J.* **320** (2017) 608–633.
- Boeglin J. C., Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. *GI270v1*. 2002.
- Bouanimba N., *Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂.* Thèse doctorat, Université Constantine 1 (2014).

Bouhent M. M., *Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants*, Thèse de Doctorat, Université USTO Oran, (2011).

Boukraa Djellal Ssalah F., *Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés*. Thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2010).

Bruna F., Celis R, Pavlovic I, Barriga C., Cirnejo J., Ulibarri M. A. Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MPCA) systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe. *J Hazard Mater.* **168**(2-3) (2009) 1476-81

Bukhtiyarova M.V., A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides, *Journal of Solid State Chemistry* **269** (2019) 494–506.

Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials* **160** (2008) 265-288.

C

Cavani F., Trifirb F., Vaccari A., *Catalys Today* **11** (1991) 173-301.

Cedat B., *Evaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration*. Environnement et Société. Université de Lyon, (2016).

Cermelj K., Ruengkajorn K., Buffet J.-C., O'Hare D., Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination. *Journal of Energy Chemistry*, **35** (2019) 88–94.

Chakraborty S., T. Bhattacharya, Patel T.N. and Tiwari K.K.,. *Biodegradation of phenol by native microorganisms isolated from coke processing wastewater*. *Journal of Environmental Biology*, **31**, (2010) 293-296.

Chira K., Suh J.-H., Saucier C., Teissède P.-L. Les polyphénols du raisin. Université Victor-Segalen, Bordeaux-II, faculté d'œnologie – UMR 1219 – ISVV, *Laboratoire de chimie appliquée*, **351**, cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex, France. 2008.

D

Daffri A., *Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine*. Université Mentouri Constantine. 2008.

Dang X., Jinzhao H., Hao W., Fashen C., Yifan L., Xijin X., Renzhi M., Takayoshi S., Recent progress in functionalized layered double hydroxides and their application in efficient electrocatalytic water oxidation. *Journal of Energy Chemistry* **32** (2019) 93–104.

Daniels N., Franzenc C., Murphyb G.L., Kvashninac K., Petrovd V., Torapavaa N., Bukaemskiyb A., Kowalskib P., Sib H., Jib Y., Hölzera A., Walthera C., Application of layered double hydroxides for ⁹⁹Tc remediation. *Applied Clay Science* **176** (2019) 1–10.

Dewr R., Dionissios M., Ioannis P., Manuel A. R., New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *Journal of Environmental Management* **195** (2017) 93-99.

Di Bitetto A. *Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux*. Université de Lorraine, (2017).

Dixon R. A. et Paiva N. L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism. *The Plant Cell* **7**, (1995) 1085.

Djebbi M. A., *Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales*. Thèse doctorat, Université de Lyon, (2017).

Drici N., *Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés*. Matériaux. Thèse doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, (2014).

G

Ghughe S.P., Saroha A.K., Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - application of mesoporous materials: a review, *J. Environ. Manage.* **211** (2018) 83–102.

Guo Y., Xiaoliang C. and Xiangtao W., The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Journal Environ Anal Toxicol* (2012) 2:7.

H

Hammami S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse doctorat, Université de Marne la Vallée, (2008).

He C., Han X., Kong X., Jiang M., Lei D., Lei X., Fe-doped Co_3O_4 @C nanoparticles derived from layered double hydroxide used as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry* **32** (2019) 63–70.

Hennous M., *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polyesters/ hydroxydes doubles lamellaires (HDL)*. Thèse doctorat, Université d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2015).

Hou L., Li X., Yang Q., Chen F., Wang S., Ma Y., Wu Y., Zhu X., Huang X., Wang D., Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: Performance and mechanism for organic pollutant degradation. *Science of the Total Environment* **663** (2019) 453–464.

Hou L., Li Y., Sun J., Zhang S. H., Wei H., Wei Y., Enhancement corrosion resistance of Mg-Al layered double hydroxides films by anion-exchange mechanism on magnesium alloys, *Applied Surface Science* (2019).

<http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD9598/travaux/optsee/bei/nome14/n14p03.htm> (INITIATION AU SYSTEME DE MANAGEMENT ENVIRONNEMENTAL consulté le 31/05/2019)

<http://www.alloprof.qc.ca/bv/pages/s1467.aspx> . (Organisme de bienfaisance)

http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm (encyclopédie de sécurité st de santé au travail 3^e édition française. Consultée le 04/04/2019).

<https://www.lennotech.fr/bibliotheque/ozone/dec%20composition/ozone/ozone-decomposition.htm#ixzz5qv9HvNhU>

Huang Y., Mengyu L., Zhihua X., Daofang Z., Liang L., Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. *Separation and Purification Technology* **211** (2019) 269–278

I

Ignat I., Volf I. and Popa V. I. A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry*, **126** (2011) 1821–1835.

J

Jiang L. X., Jiang W., Lai B., Catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution using the catalyst of Ni₂AlO₃ prepared by electroless platingcalcination method, *Sep. Purif. Technol.* **195** (2018) 138–148.

K

Kanakaraju D., Beverley D. G., Michael O. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* **219** (2018) 189-207.

Karpel Vel Leitner N., Deouane B., Legube B., Luck F., Effects of catalysts during ozonation of salicylic acid, peptides and humic substances in aqueous solution. *Ozone: Sci. and Eng.*, **21** (1998) 261-276.

Kruanak K., Jarusutthirak C., Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in synthetic wastewater by catalytic ozonation using alumina supported nickel oxides, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **7** (2019) 102-825

L

Li X., Chen W., Ma L., Wang H., Fan J., Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst, *Chemosphere*. **195** (2018) 336–343.

Li Z., Chen M., Ai Z., Wu L., Zhang Q., Mechanochemical synthesis of CdS/MgAl LDH-precursor as improved visible-light driven photocatalyst for organic dye *Applied Clay Science* **163** (2018) 265–272.

Lin L., Wenbin J., Bechelany M., Nasr M., Jarvis J., Schaub T., R.Sapkota R., Miele P., Wang H. Xu P. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere* **220** (2019) 921-929.

Liotta L. F., Gruttadauria M., Di Carlo G., Perrini G., Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *Journal of Hazardous Materials* **162** (2009) 588–606.

Litter M.I., Quici N., Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents on Engineering* (2010), Vol. 4, No. 3.

Liu J., Song J., Xiao H., Zhang L., Qin Y., Liu D., Hou W., Du N., Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis. *Powder Technology* **253** (2014) 41–45.

Liu Z., Meng H., Zhang H., Cao J., Zhou K., Lian J., Highly efficient degradation of phenol wastewater by microwave induced H₂O₂-CuOx/GAC catalytic oxidation process. *Separation and Purification Technology* **193** (2018) 49–57.

M

Mathon B. *Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation*. Thèse doctorat, Université de Lyon, (2016).

Meikap C., Roy G. K. Removal of Phenolic Compounds From Industrial Waste Water by Semifluidized Bed Bio-Reactor. *Journal of the IPHE, India* ,**3**, 1997

Mersellem M. *Synthèse et caractérisation des Hydroxydes Double Lamellaire (HDL) et application au transfert de biomolécules*. Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2014).

Michałowicz J., W. Duda Phenols – Sources and Toxicity. *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, No. **3** (2007) 347-362.

Molano-Mendoza M., Donneys-Victoria D., Marriaga-Cabrales N., Angel Mueses M., Puma L. G., Machuca-Martínez F., Synthesis of Mg-Al layered double hydroxides by electrocoagulation. *MethodsX* **5** (2018) 915–923.

Moreno-Arribas M. V., Polo M. C., High-performance Liquid Chromatography, Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC), Madrid, Spain, (2003).

N

Nang Dinh L. E. *Relation entre la variabilité de la pollution urbaine et le contexte socio-culturel du bassin de collecte*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2013).

P

Pîrvan M.-S., Mirilă D., georgescu A. v. a. a.- m., muntianu g., roșu a. m., platon n., brahmi r., pirault-roy l., plumee d. i. n., Nanocomposites materials - lamellar double hydroxides used in environmental protection. *PLUMEE*, (2017).

R

Radji G., Bahmani A., Ezziane K., Bettahar N., Sellami M., Synthesis, Characterization and Applications of New Hydrotalcite-Like Nano and Innovative Materials *Der Pharma Chemica.*, **10** (7) (2018) 60-66.

Reyna A. E. E. M. *Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO₂-CeO₂*. Thèse Doctorat, Université de Poitiers, (2013).

Rodier J., Legube B., Merlet N., L'Analyse de l'eau. Dunod, Paris (2009).

Rosal R., Gonzalo S., Santiago J., Rodríguez A., Perdígón-Melón, J.A., García-Calvo, E., Kinetics and mechanism of catalytic ozonation of aqueous pollutants on metal oxide catalysts. *Ozone Sci. Eng.* **33** (6) 2011 434–440.

S

Sharma A., Javed A., Flora S.J.S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research* 167 (2018) 223–233.

Smalenskaite A., Salak N., Ferreira M.G.S., Skaudzius R., Kareiva A., Sol-gel synthesis and characterization of hybrid inorganic-organic Tb(III)- terephthalate containing layered double hydroxides. *Optical Materials* **80** (2018) 186–196.

Supplément technique du magazine eau service (n°34, Novembre 2011).

Szabados M., Kónya Z, Kukovecz Á., Siposb P., Pálinkó I., Structural reconstruction of mechanochemically disordered CaFe-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* **174** (2019) 138–145.

T

Theiss F. L., Ayoko G. A., Frost R. L., Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods A review. *Applied Surface Science* **383** (2016) 200–213.

U

Uslu M., Seth R., Jasim S., Tabe S., Biswas N., Reaction kinetics of ozone with selected pharmaceuticals and their removal potential from a secondary treated municipal wastewater effluent in the Great Lakes Basin. *Ozone Sci. Eng.* **37** (1) 2015 36–44.

W

Wang J., Quan X., Chen S., Tao H., Yu Guobin Liu., Enhanced catalytic ozonation by highly dispersed CeO₂ on carbon nanotubes for mineralization of organic pollutants *Journal of Hazardous Materials* **368** (2019) 621–629.

William W. A., Messai A. M. and Penny P. Chapter 17 “Govender *Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods*” Department of Applied Chemistry, University of Johannesburg, Doornfontein, Johannesburg, South Africa. (2017).

www.bretagne.drire.gouv.fr La pollution de l'eau d'origine industrielle - Panorama 2007 / 2008.

Y

Yanga L., Liang X., Han Y., Cai Y., Zhao H., Sheng M., Cao G. The coupling use of advanced oxidation processes and sequencing batch reactor to reduce nitrification inhibition of industry wastewater: Characterization and optimization. *Chemical Engineering Journal*, **360** (2019) 1577–1586.

Yogeswary P., Mohd Rashid Mohd Yusof, Nor Aishah Saidina Amin, Degradation of phenol by catalytic ozonation. *Journal of chemical and natural resources engineering*, **2** (2016) 34 – 46.

Yu M., Li H., Du N., Hou W., Understanding Li-Al-CO₃ layered double hydroxides. (I) Urea-supported hydrothermal synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science* **547** (2019) 183–189.

Z

Zaibet W. *Etudes cinétiques et thermodynamiques de l'intercalation des agents pharmaceutiques par les hydroxydes doubles lamellaires*. Thèse magistère, Université FERHAT ABBAS- SETIF UFAS (2009).

Zaviska F., *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. Thèse philosophiae doctorat, Université du Québec, (2011).

Zaviska F., Patrick D., Guy M. et Blais J.-F., 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

Zhao L. *Développement et mise en œuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate*. Université de Limoges, Thèse Doctorat (2016).

Liste des annexes

Annexe 01. Spectre CLHP du phénol pur

Annexe 02. Courbe d'étalonnage du phénol par CLHP

Annexe 03. Résultats de DCO et DBO₅

Annexe 04. Demi-vie de l'ozone dans l'eau à différentes températures

Annexe 01. Spectre CLHP du phénol pur

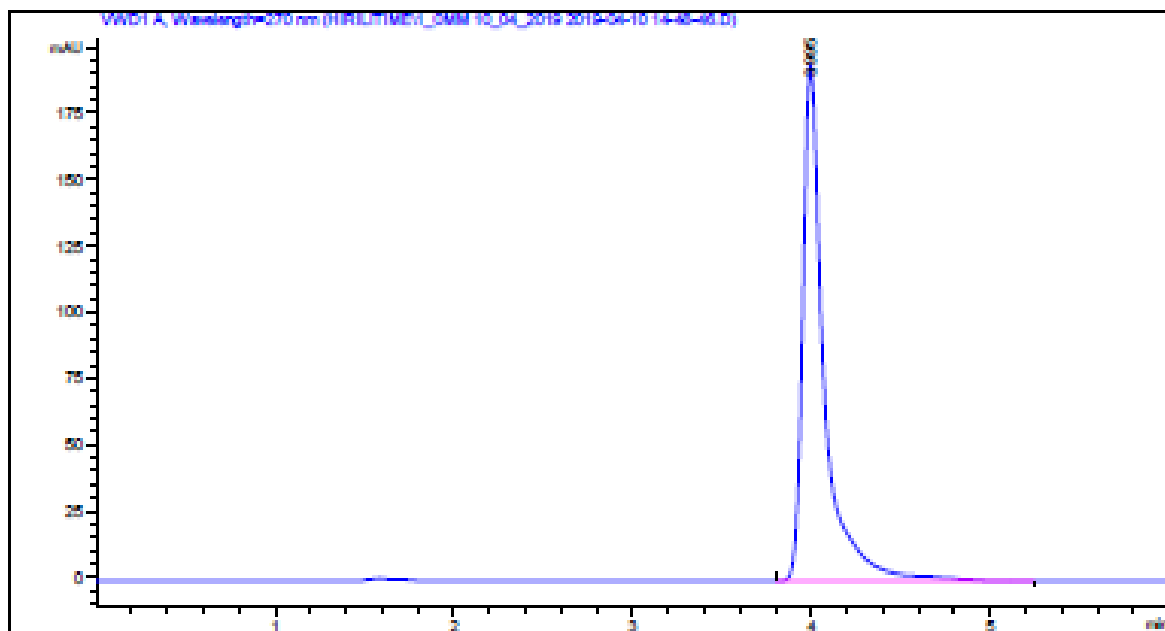
Data File C:\CHEM32\1\DATA\HPLC\TIME\1_0PM 10_04_2019 2019-04-10 14-48-46.D
 Sample Name: 1.0mM 10/04/2019

```

-----
Acq. Operator   : SYSTEM
Sample Operator : SYSTEM
Acq. Instrument : AGILENT COMPACT LC 1220      Location : Vial 1
Injection Date  : 4/10/2019 2:49:00 PM
                                           Inj Volume : No Inj

Method         : C:\CHEM32\1\METHODS\DEF_LC.M
Last changed   : 4/10/2019 2:23:26 PM by SYSTEM
                (modified after loading)

Sample Info    : SBACH
  
```



```

-----
                          Area Percent Report
-----
  
```

```

Sorted By      :      Signal
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
  
```

Signal 1: VWD1 A, Wavelength=270 nm

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.995	BB	0.1207	1630.73633	194.66153	100.0000

```
Totals :                      1630.73633  194.66153
```

```

-----
*** End of Report ***
  
```

Annexe 02. Courbe d'étalonnage du phénol par CLHP

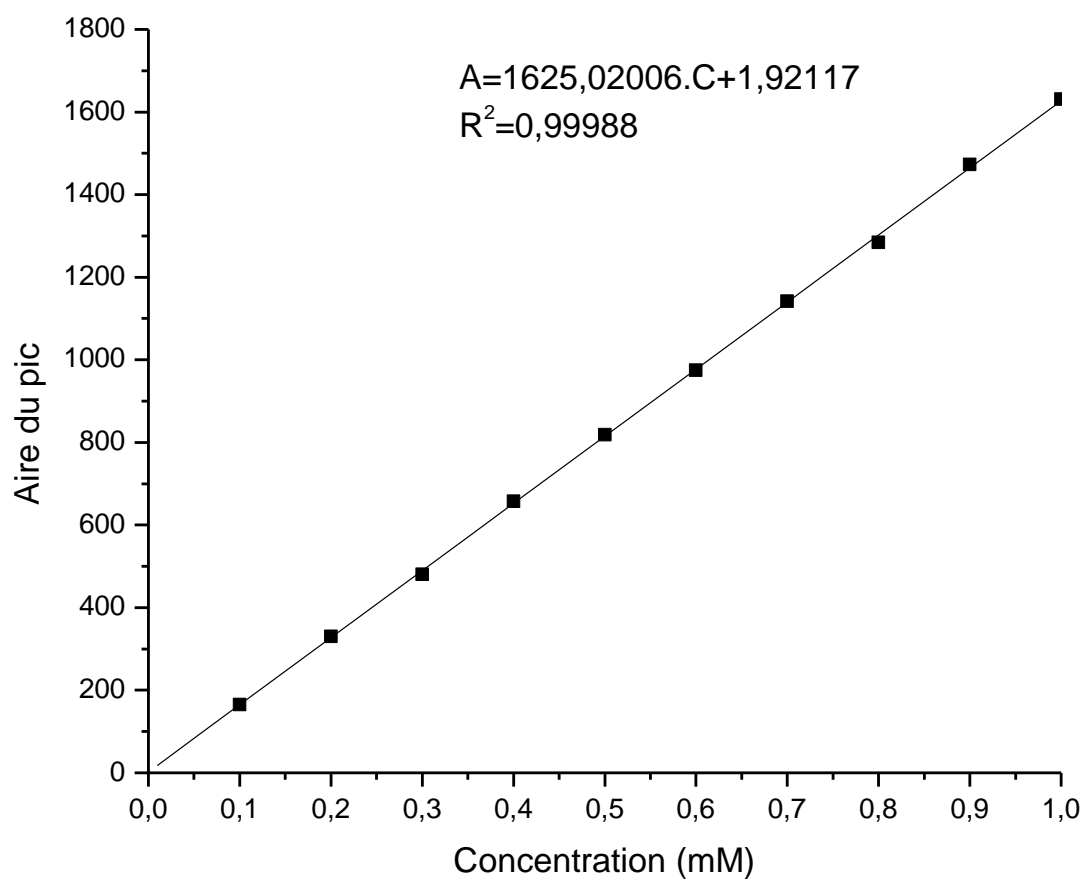


Tableau. Valeurs de la courbe d'étalonnage du phénol

C (mM)	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Aire du pic	0	165,39	330,38	480,94	657,36	818,07	974,84	1141,92	1284,15	1472,99	1630,73

Chromatographie liquide haute performance de marque Agilent 1220 Infinity LC.

Dans cette étude, la longueur d'onde de dosage en UV est 270 nm.

Annexe 03. Résultats de DCO et DBO₅

DBO₅ de phénol (50 mM) = 500 mg.L⁻¹

Echantillant	DCO (mg.L⁻¹)
MnCuAl-CO ₃ 2h	8400
Mn ₂ Al-CO ₃ 2h	8640
Cu ₂ Al-CO ₃ 2h	9210
MnCuAl-CO ₃ 4h	7200
Mn ₂ Al-CO ₃ 4h	7584
Cu ₂ Al-CO ₃ 4h	6624
Phenol 50 mM	9408

Annexe 04. Demi-vie de l'ozone dans l'eau à différentes températures

Dissout dans l'eau (pH 7)	
Température (°C)	Demi-vie (min)
15	30
20	20
25	15
30	12
35	8

Référence :

<https://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/decomposition/ozone/ozone-decomposition.htm>

Résumé

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères qui obligent les industries à éviter l'utilisation des réactifs chimiques pour dépolluer les effluents aqueux a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$), pour purifier les eaux polluées par les polluants organiques difficilement biodégradables. Le travail de préparation du titre de Master en chimie de l'environnement se situe dans le cadre d'une contribution dans le domaine de traitement des eaux. L'objectif fixé est l'élimination du phénol comme molécule modèle, par un des procédés d'oxydation avancée (POA), en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme catalyseurs, la particularité de ce procédé tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Les matériaux élaborés (HDL) ont été obtenus par la méthode de co-précipitation à pH constant avec un rapport molaire R égal à 2, ensuite ont été caractérisés par DRX et par IRTF. Avant leur mise en œuvre dans le traitement des eaux, plusieurs paramètres ont été étudiés comme la masse du catalyseur, la concentration initiale du phénol, la température du milieu, le pH de la solution et le temps du contact. Les produits de l'oxydation et la cinétique de l'oxydation ont été identifiés par CLHP, DCO et DBO_5 .

Mots clés : phénol, POA, dégradation, HDL.

Abstract

The emergence of new, increasingly stringent laws that force industries to avoid the use of chemical reagents to clean up aqueous effluents has stimulated researchers to develop new, high-performance, environmentally friendly treatment technologies. Indeed, in recent years, studies have been conducted on the possibility of using radical entities, in particular hydroxyl radicals ($^{\circ}\text{OH}$), to purify water polluted by organic pollutants that are difficult to biodegrade. The preparation work for the Master's degree in environmental chemistry is part of a contribution in the field of water treatment. The objective is the elimination of phenol as model molecule, by one of advanced oxidation processes (POA), using layered double hydroxides (LDH) as catalysts, the peculiarity of this process is the generation in the medium highly reactive and highly oxidative entities, the hydroxyl radicals ($^{\circ}\text{OH}$) which are capable of oxidizing any organic molecule to the ultimate stage of oxidation, i.e. the mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

The materials developed (LDH) have been obtained by the co precipitation method at constant pH with a molar ratio R equal to 2, then have been characterized by XRD and IRTF. Before their implementation in the water treatment, several parameters have been studied such as catalyst mass, initial concentration of phenol, medium temperature, solution pH and contact time. The products of oxidation and the kinetics of oxidation have been identified by HPLC, COD and BOD_5 .

Key words: phenol, POA, degradation, LDH

ملخص

إن ظهور قوانين جديدة صارمة على نحو متزايد والتي تجبر الصناعات على تجنب استخدام الكواشف الكيميائية لتنظيف المخلفات السائلة المائية قد حفز الباحثين على تطوير تقنيات معالجة جديدة وعالية الأداء وصديقة للبيئة. في الواقع، في السنوات الأخيرة، أجريت دراسات حول إمكانية استخدام كيانات جذرية، ولاسيما جذور الهيدروكسيل ($^{\circ}\text{OH}$)، لتنقية المياه الملوثة بالملوثات العضوية التي يصعب تحللها البيولوجي. يعد العمل التحضيري للحصول على درجة الماجستير في الكيمياء البيئية جزءاً من مساهمة في مجال معالجة المياه. الهدف هو التخلص من الفينول كجزيء نموذجي، عن طريق إحدى عمليات الأكسدة المتقدمة (POA)، باستخدام HDL كعوامل محفزة، وخصوصية هذه العملية هي الجيل في الوسط كيانات شديدة التفاعل وعالية التأكسد، فإن جذور الهيدروكسيل ($^{\circ}\text{OH}$) قادرة على أكسدة أي جزيء عضوي إلى المرحلة النهائية للأكسدة، أي التمعدين (التحول إلى ثاني أكسيد الكربون) و(H_2O).

تم الحصول على المواد المركبة (HDL) من خلال طريقة الترسيب المزوج عند درجة الحموضة الثابتة مع النسب المولية R تساوي 2، ثم تم تمييزها بتقنيتي DRX و FTIR.

قبل استعمالها في معالجة المياه، تمت دراسة العديد من العوامل مثل كتلة المحفز، التركيز الابتدائي للفينول، درجة حرارة الوسط، درجة الحموضة في المحلول، و وقت الاتصال. تم تحديد نواتج الأكسدة وحركية الأكسدة بواسطة HPLC، DCO، و DBO_5 .

الكلمات الدلالية: الفينول، POA، تفكك، HDL.