République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE d'ADRAR

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER CHIMIE DE l'ENVIRONNEMENT

Thème

Etude de l'effet catalytique d'un oxyde mixte de type pyrochlore du formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ sur la dégradation de phénol

Soutenu le : 31/05/2017

Présenté par :	**Membres de Jury**
Mlle GUERROUT Aicha	**Président:**
Mlle MAJIJA Hadjira	Mr KALLOUM Slimane Univ ADRAR
Encadré par :	**Examinateur**
Mr BERCHID Abdeselem Univ ADRAR	Mlle RADJI Ghania Univ ADRAR

Année Universitaire 2016/2017

Remerciement

*Avant tout, nous remercions **ALLAH**, tout puissant qui nous a donnés le courage, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Nous remercions notre promoteur Monsieur **Mr. Berchid Abdeselem**, pour la confiance qu'il nous a accordé en réalisant ce travail.*

*Nous remercions très sincèrement monsieur le **Dr. KALLOUM S** pour faire l'honneur de présider le jury.*

*Nos profondes reconnaissances vont à **Mlle Radji G** pour avoir bien voulu examiner et acceptés de faire partie du jury.*

*Nous remercions **Mr. Boukhtach Ishak** pour son disponibilité, son aide éclairés, et son générosité.*

Nos remerciements vont à toutes les personnes qui travaillent dans le laboratoire de chimie et de biologie de l'Université d'Adrar.

Nos remerciements vont à tous les enseignements de l'Université d'Adrar.

Toutes les personnes qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Et toute mes aimés.

DEDICACE

Je dédie ce travail à

Mes très chers parents

Tous les membres de ma famille

Tous mes Professeur

Tous mes collègues

Tous mes amis

. *Tous ceux qui me sont chers*

Aicha....

Dédicace

A mes chers parents touts les monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tout les efforts et les sacrifices vous n'avez jamais cessé de consentir pour moi, et mon bien-être

A ma gronde mère

A mes frères (Ahmed, Abd allatif, Nour aldin)

A mes soeurs (Souad, Zouhra, Amina, Aya)

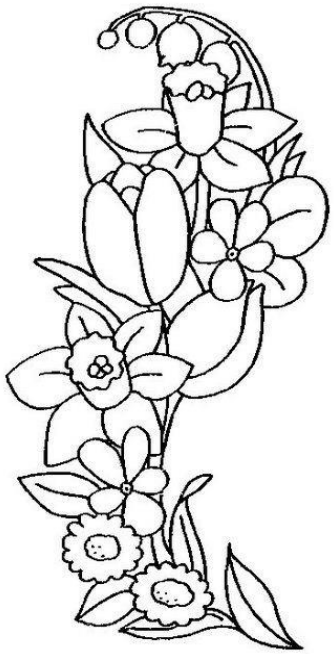
A ma sœur Yasmine Harrouz et ses parents

A mon fiancé Abd arrazak

A touts les étudiants de ma promotion.

A touts ma famille

A tous mes amis



Hadjira

ملخص

أكسيد البيروكلور هو مركب معروفة عامة بالصيغة الكيميائية التالية $A_2B_2O_7$ وهي واحدة من أهم أنواع الأكسيد التي تدخل قائمة المحاليل الصلبة الحديثة، التي يمكن أن تكون بشكلها الخاص محلول صلب جديد.و الهدف من هذا العمل دراسة الآثار التحفيزية لأكسيد البيروكلور ذو الصيغة $Bi_{1,5}\ Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}\ O_7$ برشيد(2014) وذالك باستخدامه كمحفز في أكسدة الفينول بوجود الماء الاكسجيني H_2O_2

.

تمت دراسة بعض العوامل المؤثرة على عملية أكسدة الفينول: كحجم الماء الاكسجيني، ومدة التفاعل ، وكتلة المحفز، ودرجة الحرارة في وسط التفاعل . وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من قبل CLHP أن للمحفز $Bi_{1,5}\ Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ نشاط تحفيزي متوسط ، يعطي معدل التحويل يساوي 79٪ ، حيث يمكن أن تأكسد الفينول بالماء الاكسجيني H_2O_2 إلى بعض المنتجات الثانوية،مثل الهيدروكينون ،الكاتيكول ،وبعض الاحماض.

الكلمات المفتاحية :محلول صلب ، البيروكلور، الأكسدة، الفينول،CLHP .

Résumé

L'oxyde de type pyrochlore est un composé connu par sa formule chimique générale $A_2B_2O_7$ est l'un des types les plus importants des oxydes qui entrent dans la liste des solutions solides modernes, qui peut être par sa formule propre accès au d'une nouvelle solution solide.

L'Objectif de ce travail est d'étudier les effets catalytiques d'oxydes pyrochlore de formule $Bi_{1,5}\ Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}\ O_7$ **(Berchid, 2014)** utilisé comme catalyseurs dans l'oxydation du phénol en présence du peroxyde d'hydrogène.

Certains facteurs qui influents sur la réaction de dégradation du phénol ont été étudiés: comme volume de peroxyde d'hydrogène, le temps réactionnel, la masse du catalyseur et la température dans le milieu réactionnel.

Les résultats obtenus par CLHP ont montré que le catalyseur $Bi_{1,5}\ Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}\ O_7$ contiens une activité catalytique moyenne, donne un taux de conversion qui égale à 79 % où le phénol pourrait être oxydé par le H_2O_2 en quelques sous produits, tels que l'hydroquinone, le catéchol, et certains acides.

Mots clés : solution solide, pyrochlore, oxydation, phénol, CLHP.

Abstract

Pyrochlore type oxide is a compound known by its general chemical formula $A_2B_2O_7$ is one of the most important types of oxides that fall within the list of modern solid solutions, which may be by its own formula access to a new Solid solution.

The objective of this work is to study the catalytic effects of pyrochlore oxides of the formula$Bi_{1.5}Nb_{1.5}Zn_{0.5}Mn_{0.5}O_7$ (BERCHID 2014) used as catalysts in the oxidation of phenol in the presence of the peroxide d 'hydrogen H_2O_2.

Some factors influencing the phenol degradation reaction have been studied: the volume of hydrogen peroxide, the reaction time, the mass of the catalyst and the temperature in the reaction medium.

The results obtained by HPLC showed that the catalyst $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Zn_{0.5}Mn_{0.5}O_7$ continues an average catalytic activity, gives a conversion rate which is equal to 79%, where the phenol could be oxidized by H_2O_2 in a few by products, Such as hydroquinone, catechol, and certain acids.

Key words: solid solution, pyrochlore, oxidation, phenol, HPLC.

Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations I

Liste des figures Ii

Liste des tableaux V

Liste des photos Vi

Introduction générale ……... 01

CHAPITRE I : généralité sur les oxydes et les solutions solides

Introduction …….…….. 03

I.1Définition…….….. 03

I.1.1 Electronégativité……. 03

I.1.2 Nombre d'oxydation…… 04

I.2 Classification des oxydes …….. 04

I.2.1 Classification des oxydes simple ou (binaire d'oxygène X_nO_m)…….……. 04

I.2.1.1 Classification chimique…….…….……..... 04

I.2.1.2 L'application des oxydes simples …….……. 05

I.2.2 Les oxydes mixtes…….……. 06

I.2.2.1 Classification des oxydes mixtes…… 06

I.2.2.1.1 Classification chimique…….. 06

I.2.2.1.2 Classification structurale…… 07

I.3 Les solutions solides …….…… 08

I.3.1 Définition……. 08

I.3.2 Les type de solution solide……..…. 08

I.3.2.1Les solutions solides d'insertion…….. 08

I.3.2.2 Les solutions solides de substitution…….. 09

I.3.2.2.1 La solution solide désordonnée ……... 09

I.3.2.2.2 La solution solide ordonnée……..….. 09

I.3.3 Les conditions de formation d'une solution solide …….. 10

I.3.3.1 Règles empiriques de HUME-ROTHERY……. 10

I.3.3.1.1 Règle des 15%..... 10

I.3.3.1.2 Règle des structures électroniques……. 10

I.3.3.1.3 Règle des valences……. 10

I.3.3.1.4 Règle des structures …… 10

Chapitre II : Mise au point bibliographique sur l'oxyde de type pyrochlore BNZM

Introduction……..……. 11

II.1 L'applications des pyrochlores……. 11

II.1.1 Domaine des matériaux pour l'électronique……. 11

II.1.1.1 Film mince résistant……. 11

II.1.1.2 Céramique à haute permittivité électrique……..… 11

II.1.2 Domaine de la catalyse……..…….…… 12

II.2 Synthèse du système $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{1-X}Mn_{X}O_{7}$par la méthode céramique……. 12

II.3 Caractérisation de la solution solide $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_{7}$…….…….…….. 13

II. 3.1 Diffraction des rayons X……. 14

II.3.1.1 Définition……. 14

II.3.1.2 Principe de la méthode……. 14

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)…….. 15

II.3.3 Spectroscopie infrarouge…….… 16

II.3.3.1 Définition…….…… 16

II.3.3.2 Principe ……..…….. 16

Conclusion ……...…… 18

Chapitre III: Etude bibliographique sur la dégradation de phénol

Introduction …….……..……..... 19

III.1 Le phénol……..... 19

III.1.1Définition ……. 19

III.1.2 Propriétés physico-chimiques du phénol……. 20

III.1.3 Principales sources …….. 20

III.1.4 Utilisation ……..…… 20

III.1.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité……. 21

III.2 Les procédés de traitement…….. 21

III.2.1 Procédé biologique…….. 21

III.2.2 Procédé thermique…… 22

III.2.3 Procédé physique……. 22

III.2.4 Les procédés d'oxydation chimique …….……. 22

III.2.4.1 Les procédés d'oxydation par voie humide (OVH)…….. 23

III.2.4.2 Les Procédés d'oxydation Avancés (POA)……. 23

III.2.4.2.1 Les oxydants …… 24

III.2.4.2.2 L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène……. 24

III.2.4.2.3 Catalyseur ……. 24

III.2.4.2.3.1 Adsorption à la surface d'un matériau poreux……... 25

III.2.4.2.3.2 Les différentes étapes de l'adsorption…… …….. 25

III.3 La réaction d'oxydation du phénol……. 25

III.4 Mécanisme d'oxydation à haut température par le peroxyde d'hydrogène…….. 27

III.4.1 Activation par les ions métalliques M^{n+} …….. 27

III.4.2 Activité oxydante de $HO^{\bullet}$ sur les composés organiques …….. 27

III.4.3 Régénération des espèces métalliques……. 27

III.5 La technique d'analyse utilisée (la chromatographie liquide à haute performance CLHP)…… 27

III.5.1 Définitions……. 27

III.5.2 Principe de la technique (CLHP) ……. 28

Conclusion…….. 28

CHAPITRE IV: application à la dégradation de phénol

Introduction……..……. 29

IV.1 Matériel et méthode…….…….. 29

IV.1.1 Réactif…….. 29

IV.1.2 Mode opératoire……. 28

IV.1.3 Méthodes d'analyse…… 30

IV.2 Résultat et discussion…….. 32

IV.2.1 Essais préliminaires ……... 32

IV.2.2 Optimisation des paramètres…… 33

IV.2.2 1 Effet du volume de H_2O_2……. 34

IV.2.2.2 Effet de le temps du milieu réactionnel …….…….... 35

IV.2.2.3 Effet de la masse du catalyseur…… 36

IV.2.2.4 Effet de la température……..... 37

IV.2.3 La sélectivité du catalyseur …… 37

Conclusion …… 48

Conclusion générale …….. 49

Références bibliographiques

Annexe

Liste des abréviations

MEB	Microscopie Electronique à Balayage
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction des Rayons X
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
UV	Ultra Violet
IR	Infrarouge
CFC	cubique à face centrée
BNZM	$\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$
I.U.P.A.C	International Union of Pure and Applied Chemistry
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
mAU*s	milli Absorbance Unité * seconde

Liste des figures

Figure I.1 : Electronégativité parmi l'échelle de Pauling……..……. 04

Figure I.2 : Le caractère acido-basique de quelque oxyde…….. 05

Figure I.3 : Structure pérovskite……..……... 07

Figure I.4 : Structure spinelle…….…….…… 07

Figure I.5 : Structure pyrochlore…….…….. 08

Figure I.6 : Représentation schématique d'une solution solide d'insertion…….. 09

Figure I.7 : Solution solide ordonnée et désordonnée……..…….. 09

Figure II.1 : diffractogramme de rayons X de la solution solide $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ …… 14

Figure II.2 : Photo de microscopie électronique à balayage de la solution solide $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$……..… 16

Figure II.3 : Spectres Infrarouge du système……..... 17

Figure III.1 : Structure de la molécule de phénol……..... 19

Figure III.2 : Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain…… 25

Figure III.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol selon Devlin et Harris 1984……... 26

Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du phénol……..... 32

Figure IV.2 : Chromatogrammes CLHP de conversion du phénol par : a -Catalyseur seul ; b- H_2O_2 seul ; c- mélange Catalyseur + H_2O_2…… 33

Figure IV.3 : L'effet de la variation de la quantité de l'oxydant (H2O2) sur la conversion de phénol……..…… 34

Figure IV.4 : L'effet du temps réactionnel sur la conversion de phénol……. 35

Figure IV.5 : L'effet de la variation de la masse du catalyseur sur la conversion de phénol…… 36

Figure IV.6 : L'effet de la température sur la conversion de phénol…… 37

Figure IV.7 : La variation de l'aire du pic de catéchol par rapport les volumes de H_2O_2..... 38
Figure IV.8 : La variation de l'air du pic de hydroquinone par rapport les volumes de H_2O_2..... 38
Figure IV.19 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_1 (t_r= 3.4min) par rapport le volume de H_2O_2……. 39
Figure IV.10 : La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (t_r= 2,0 min) au cours du temps…… 39
Figure IV.11 : La variation de l'aire du pic d'hydroquinone (t_r= 2,8 min) au cours de temps…….. 40
Figure IV.12 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 3.4min) au cours du temps…….. 40
Figure IV.13 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 3.8 min) au cours du temps…….. 41
Figure IV.14 : La variation de l'aire du pic d'un produit (t_r= 1.7min) par rapport la masse de catalyseur……..…. 41
Figure IV.15 : La variation de l'aire du pic d'un produit (t_r= 1.9min) par rapport la masse de catalyseur……..……. 42
Figure IV.16 : La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (t_r= 2.0 min) par rapport la masse de catalyseur…… 42
Figure IV.17 : La variation de l'aire du pic d'un produit (t_r= 2.4min) par rapport la masse de catalyseur…… 43
Figure IV.18 : La variation de l'aire du pic d'un produit (t_r= 3.4 min) par rapport la masse de catalyseur…… 43
Figure IV.19 : La variation de l'aire du pic d'un produit (t_r= 3.6min) par rapport la masse de catalyseur…… 44
Figure IV.20 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 1.7 min) par rapport la température…….. 44
Figure IV.21 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 1.9 min) par rapport la température…….. 45

Figure IV.22 : La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (t_r= 2.0 min) par rapport la température……. 45
Figure IV.23 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 2.2 min) par rapport la température…….. 46
Figure IV.24 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 2.4 min) par rapport la température…… 46
Figure IV.25 : La variation de l'aire du pic de hydroquinone (t_r= 2.7 min) par rapport la température…….. 47
Figure IV.26 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu (t_r= 3.4 min) par rapport la température…….. 47
Figure IV.27 : La variation de l'aire du pic d'un produit catéchol (t_r= 3.8 min) par rapport la température…… 48

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Les différents types de solutions solides de substitution……	10
Tableau II.1	: Masse des oxydes utilisés……..……..……	13
Tableau II.2	: Phases thermiques et morphologiques utilisés a la synthèse d'un oxyde de type pyrochlore de formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ …..….	13
Tableau II.3	: Position 2θ (°), indice de Miller (h k l), Largeur à mi-hauteur(F_{WHM}), L'intensité relatif de la fraction X=0,5……..……	15
Tableau II.4	: Les sept modes de vibration de la structure pyrochlore….……	17
Tableau II.5	: Les vibrations observées pour la structure pyrochlore a la formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$……	18
Tableau III.1	: Propriétés physicochimiques du phénol……...……	20
Tableau IV.1	: Les temps de rétention de quelques sous-produits de dégradation du phénol.....	31
Tableau IV.2	: les temps de rétention de quelques sous-produits inconnu……	47

Liste des photos

Photo III.1 : Photo de l'ensemble de la chaine CLHP Univ. Adrar …… 28

Photo IV.1 : Montage du chauffage àreflux pour l'oxydation catalytique du phénol 30

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau est une menace majeure pour notre santé, l'environnement et la qualité de vie. Le rejet de composés dangereux, voire les eaux usées toxiques dans l'écosystème est une source importante de pollution **(Alejandra, 2013)**.

Les effluents aqueux pollués par la matière organique provenant de l'industrie chimique et de l'activité agricole sont très peu biodégradables du fait de la grande concentration en polluant. Ces derniers sont les plus fréquemment rencontrés dans le milieu naturel comme les rivières, les fleuves, les eaux marines, les rejets industriels, les effluents urbains et même dans les nappes phréatiques qui sont contaminées **(Messrouk, 2011)**.

Aux de fins de protection de l'environnement, Il y a plusieurs technologies sont utilisées pour l'élimination des polluants organiques industriels par exemple (phénol, les colorants, les pesticides… etc.) basés sur des traitements biologiques, physiques et chimiques.

Les polluants qui altères la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment le phénol résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaire issues l'industrie diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire… etc.), sa toxicité remarquablement élevée **(Ayral, 2009)**. Généralement choisi en tant que molécule modèle pour des études sur l'oxydation catalytiques des composés organiques dans les solutions diluées **(Radji, 2015)**.

Les procédés chimiques d'oxydation catalytique en phase aqueuse semblent apporter une solution efficace et moins couteuse. Sur ce principe les chercheurs ont étudié l'activité catalytique de divers types de catalyseurs dans la réaction d'oxydation de phénol. Ils ont trouvé une solution aux les oxydes mixtes ou simples en raison de leurs propriétés catalytiques.

Les oxydes mixtes de type pyrochlore de formule chimique générale $A_2B_2O_7$, est l' un des types les plus importants d'oxyde qui entrent dans la liste des solutions solide moderne(**برشيد , 2014)**, possédant un système cristallin cubique avec un paramètre de maille " **a** " de l'ordre de 10 Å dans un groupe d'espace du type $Fd\bar{3}m$. La structure est composée de deux sites : A et B dont un nombre très important de cations peut être substitué dans les deux sites. En donnant ainsi une grande variété de propriétés physiques, variant d'un comportement diélectrique vers un comportement semi-conducteur **(Zouaoui, 2013)**.

L'objectif de ce travail est étudié les effets catalytiques d'un oxyde mixte de type pyrochlore de formule $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$ est déjà préparé **Mr Berchid** avec la méthode céramique en utilisant une réaction modèle d'oxydation de phénol par le peroxyde d'hydrogène.

Ce mémoire est divisé en deux parties principales à savoir :

La première partie est théorique dont en exposant en détail trois chapitres. Le premier chapitre décrit une généralité sur les oxydes et les solutions solides, le deuxième chapitre est comporté par le catalyseur utilisé, leur synthèse et leur caractérisation par DRX et MEB, IR et les domaines d'application des oxydes de type pyrochlore de façon générale. Le troisième chapitre est consacré à la description des réactifs utilisés (phénol, H_2O_2) ainsi que la technique d'analyse utilisée (CLHP).

La deuxième partie est consacrée à la partie expérimentale de l'oxydation catalytique du phénol en utilisant l'oxyde pyrochlore $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$ comme catalyseur en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2, les résultats obtenus est suivi par CLHP, on discutera les résultats dans le quatrième chapitre,

Une conclusion générale termine ce mémoire.

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les oxydes et les solutions solides

Introduction

L'oxyde, un terme qui vient d'un mot grec signifiant « acide », est le composé chimique qui apparait avec la combinaison de l'oxygène et d'un métal ou d'un métalloïde. On entend aussi par oxyde la couche de couleurs différentes qui se forme sur la surface des métaux par oxydation. Cet oxyde est souvent appelé « rouille ».

Les oxydes peuvent être à l'état solide, liquide ou gazeux à la température ambiante. Les oxydes qui ont un seul atome d'oxygène sont les monoxydes, s'ils ont plus d'un atome d'oxygène, leurs noms dépendent des préfixes numériques grecs (di, tri,…).

Concernant la stœchiométrie du composé, nous retiendrons les oxydes binaires [simples], (la combinaison de l'oxygène et d'un autre élément) ou les oxydes mixtes (formés de l'oxygène et de deux ou plusieurs autres éléments différents, généralement à l'état solide).

Les oxydes mixtes sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{-2} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparations, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la structure cristallographique**. (Zouaoui, 2014)**.

I.1 Définition

I.1.1 Electronégative

L'électronégativité d'un élément est l'aptitude de cet élément à conserver ses électrons de valence ou à attirer les électrons de valence d'un autre élément lors de sa combinaison avec d'autres éléments. Linus Pauling a été le premier chimiste ayant associé un nombre, au caractère l'électronégatif des éléments. Dans une liaison covalente entre deux éléments différents les électrons de liaison sont statistiquement plus près de l'élément le plus électronégatif : la liaison est polarisée **(Shriver, 2001).**

L'électronégativité est une grandeur relative qui varie dans le même sens que l'affinité électronique (grandeur absolue) et le pouvoir oxydant: le fluor est l'élément le plus oxydant: il a plus grande électronégativité.

Cette notion permet de prévoir le caractère de la liaison que 2 éléments peuvent contracter :

- Si les électronégativités sont voisines, la liaison sera covalente.
- Si les électronégativités sont très différentes, la liaison prend un caractère ionique.

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3											

Figure I.1: l'électronégativité parmi l'échelle de Pauling

I.1.2 NOMBRE D'OXYDATION

I.1.2.1 Définition de l'I.U.P.A.C

Enoncé :

L'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), énonce la définition nombre d'oxydation (ou degré d'oxydation) d'un atome de la façon suivante :

Le nombre d'oxydation d'un atome X, dans une espèce chimique donnée, est le nombre de charges qu'aurait cet atome si tous les électrons, de chaque liaison aboutissant à cet atome, étaient attribués à l'atome le plus électronégatif. Lorsque les atomes liés sont identiques, les électrons de la (ou des) liaisons sont équitablement distribués entre ces deux atomes. On écrit le nombre d'oxydation en chiffre romain.

I.2 CLASSIFICATION DES OXYDES

I.2.1 Classification des oxydes simple ou (binaire d'oxygène X_nO_m)

I.2.1.1 *Classification chimique*

- On peut classer les oxydes en se basant sur :
  - ✓ La charge partielle $O^{\delta-}$;
  - ✓ L'acidité de Lewis $X^{\delta+}$ (degré d'oxydation) ;
  - ✓ La facilité d'approche entre X et O (pas d'encombrement des orbitales) ;
  - ✓ Electronégativité.
- Il existe ainsi trois types d'oxydes :
  - Oxyde ionique (Exemple : $Na_2^{I}O$, $Ca^{II}O$, $Mn^{II}O$) ;
  - Oxyde polymérisés (Exemple : B_2O_3, MnO_2, SiO_2) ;

- Oxyde moléculaire (covalent) (Exemple : SO_2, NO_2, ClO_2…).

- Il y a une autre classification :
  - Oxyde métallique ;
  - Oxyde non-métallique ;
- Notion d'acides-bases selon Lux et Flood

Dans une réaction acide-base selon Lux et Flood, on a un échange de l'espèce O^{2-}

Un acide est un capteur d'O^{2-} et une base est un donneur d'O^{2-} **(Claire Mollard, 2003)**.

- Acide : oxyde covalent (atomes X électronégatifs) (tous les éléments non-métaux sauf les gaz rare).
- Base : oxyde ionique (atomes X électronégatifs) (métallique).

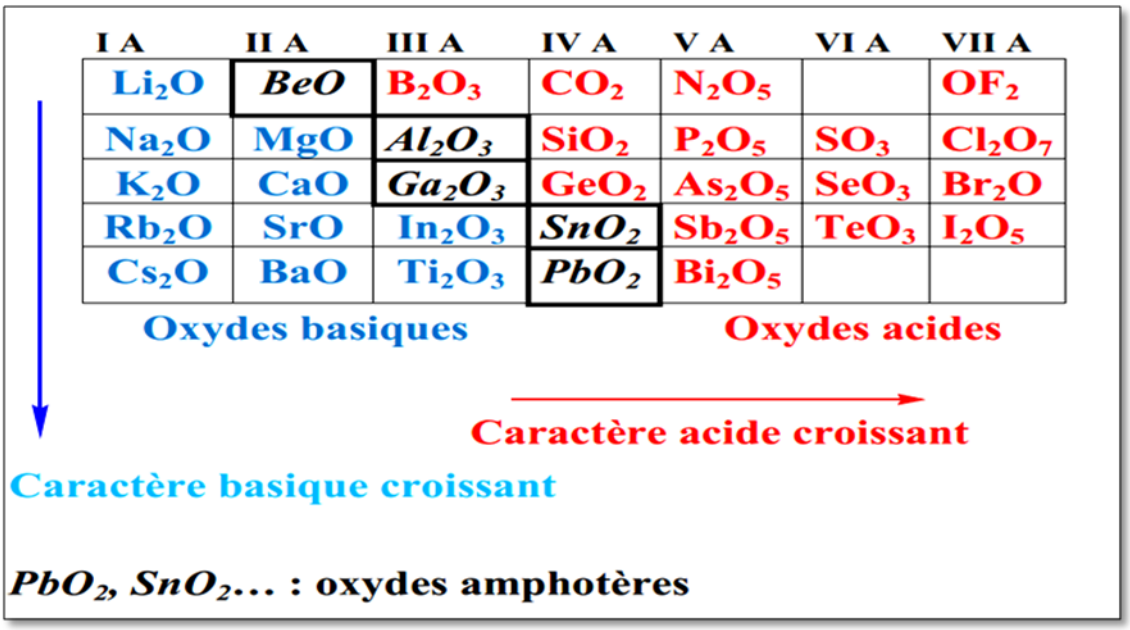


Figure I.2: Le caractère acido-basique de quelque oxyde

I.2.1.2 Application des oxydes simples

Généralement les oxydes simples, comme l'alumine, la silice et l'oxyde de titane, peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques. On peut aussi utiliser les oxydes simples comme des catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée **(Bellifa, 2009)**.

I.2.2 Les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,… etc.) **(khorichi, 2014)**.

I.2.2.1 Classification des oxydes mixtes

Deux classifications sont possibles. L'une fondée sur la réaction acido-basique des oxydes, l'autre sur leurs caractéristiques structurale.

I.2.2.1.1 Classification chimique

L'étude des propriétés très variées des oxydes métalliques a conduit à distinguer cinq grandes catégories :

a) Les oxydes acides

Ce sont généralement des oxydes des métaux ou la valence du métal est normalement élevée. Ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables. Ce sont toujours des oxydants (K_2CrO_4, Mn_2O_7).

b) Les oxydes basiques

Ils donnent avec les acides un sel et de l'eau ; ce sont des oxydes qui contiennent le moins d'oxygène : Na_2O, CaO, MnO.

c) Les oxydes amphotères (ou indifférents)

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases, ZnO donne un sel de zinc $ZnCl_2$ ou zincate (Na_2ZnO_2) suivant les cas ; de même pour Al_2O_3.

d) Les oxydes salins

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation : ainsi Pb_3O_4 ou $Pb_2^{II}\,Pb^{IV}O_4$ l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé plombate plombeux, ou encore Fe_3O_4 ou $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ l'oxyde de fer (II, III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

e) Les sous-oxydes

Ils se décomposent spontanément ou par chauffage en donnant un oxyde supérieur à l'élément autre que l'oxygène. (Exemple: L'oxyde cuivreux Cu_2O) **(chater, 2013)**.

I.2.2.1.2 Classification structurale

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- Les pérovskites : des oxydes de formule ABO_3 où A est un gros cation (Lanthanide) et B est un petit cation d'un métal de transition (Ni, Co, Mn ...).

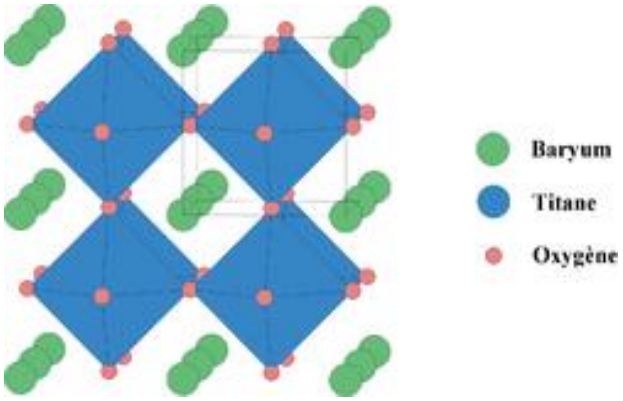


Figure I.3: Structure pérovskite

- **Les spinelles :** des oxydes de formules AB_2O_4 où A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition. Il existe des spinelles formes des cations A^{+2} et B^{+3} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} (cas de Mn Co_2 O_4).

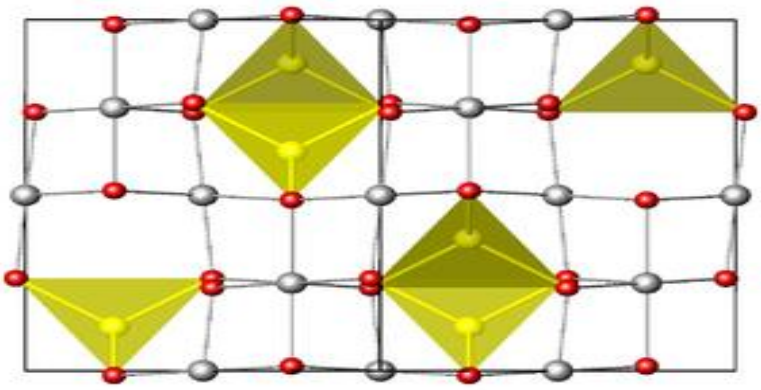


Figure I.4: Structure spinelle

- **Les pyrochlores :** de formule $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3 est B au degré d'oxydation +4, par exemple : Bi_2 Ru_2 O_7, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés a base de terres rares et de cations tétravalents **(Adaika, 2015).**

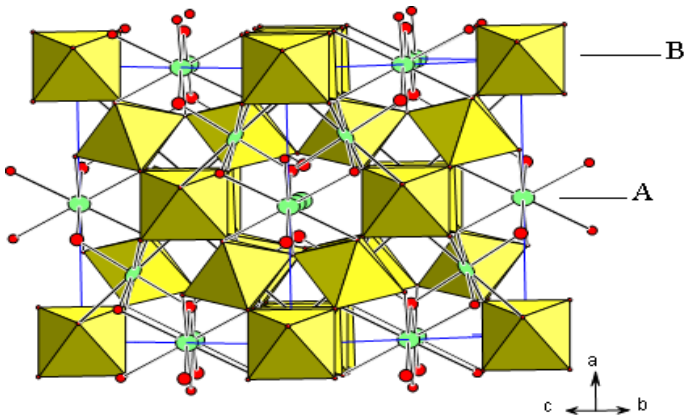


Figure I.5: Structure pyrochlore

I.3 la solution solide

I.3.1 Définition de la solution solide

La notion de solution solide est une notion thermodynamique, c'est un mélange de corps purs formant un solide homogène. On peut ajouter un métal à un autre ou le remplacer par un autre sans modifier la structure, c'est-à-dire que les deux métaux vont entrer en solution solide totale formant une phase. Les solutions solides sont des agrégats, chimiquement homogènes, résultant de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers (éléments d'alliage) dans un métal pur **(Zemmouri, 2012)**.

I.3.2 Les type de solution solide

Il a deux types de solutions solides : solution solide de substitution et solution solide d'insertion **(Terki Hassaine, 2013)**.

I.3.2.1 Les solutions solide d'insertions : Une solution solide est formée lorsque des atomes de soluté suffisamment petits arrivent à se placer entre les atomes de solvant. Si les atomes de l'élément d'alliage B ont un rayon atomique suffisamment faible, ils vont pouvoir s'introduire dans les interstices de la structure de A.

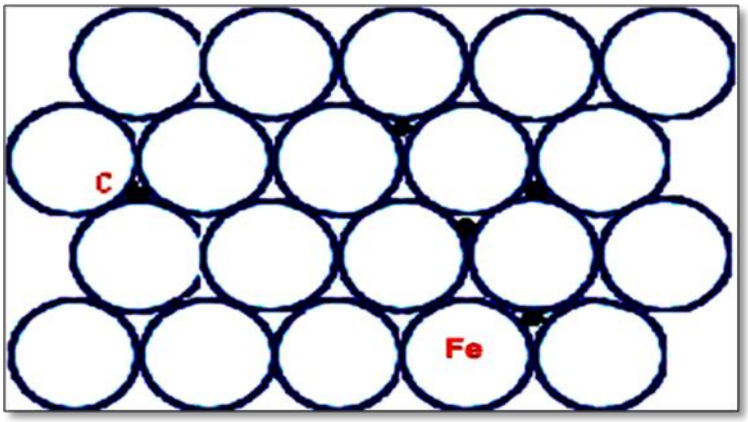


Figure I.6: Représentation schématique d'une solution solide

I.3.2.2 Les Solutions solides de substitution

Dans ce deuxième type de solution solide, les atomes du soluté B occupent des sites normalement occupes par des atomes de A dans le métal pur. Deux types de solutions solides de substitution peuvent être distingués :

I.3.2.2.1 La solution solide désordonnée

Si dans une solution solide la substitution d'un atome par un autre se fait au hasard dans les sites quelconques de la structure ; statistiquement la probabilité de rencontrer un atome B à la place d'un atome A est alors la même pour tous les sites. Dans ce cas on dit qu'on a une solution solide désordonnée.

I.3.2.2.2 La solution solide ordonnée

Une solution solide est ordonnée si les sites atomiques ne sont plus équivalents. Certains types de sites sont occupés uniquement par des atomes **B**, d'autres uniquement par les atomes **A**.

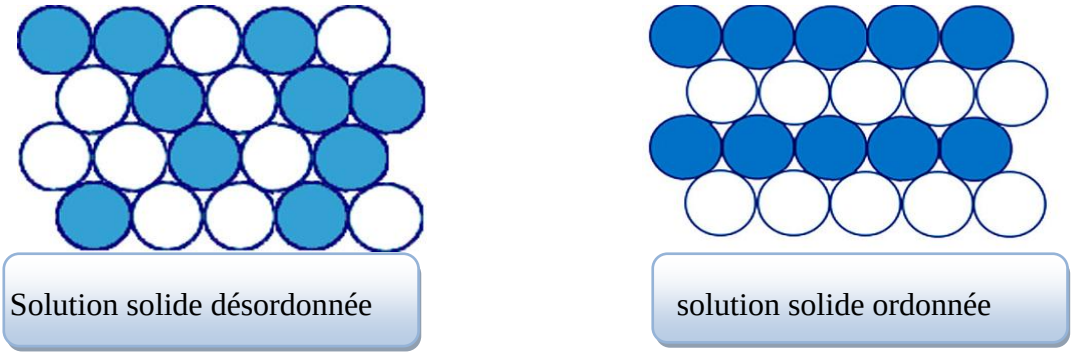


Figure I.7: Solution solide ordonnée et désordonnée

I.3.3 LES CONDITIONS DE FORMATION D'UNE SOLUTION SOLIDE

I.3.3.1 Règles empiriques de HUME-ROTHERY

L'étude cristallochimique de nombreuses solutions solides a permis de déterminer les conditions de leurs formations.

I.3.3.1.1 Règle des 15%

Pour avoir une solubilité importante d'un élément B dans A il faut que la taille des atomes B ne dépasse pas 15% de celle des atomes A, soit : Δ r/rB ou Δ r est la différence des rayons ioniques entre le rayon de B et le rayon de A | rB-rA |

Donc la solubilité des atomes dépend de leur taille ; ainsi les différents types de solutions solides de substitution rencontrées sont résumés dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1: les différents types de solutions solides de substitution

ΔR/R	Types de solution solide
0-15%	Solution solide totale
15-30%	Solution solide limitée
>30%	Solution solide faible ou inexistante

I.3.3.1.2 Règle des structures électroniques (ou effet de valence (cf. glossaire) ou effet d'affinité chimique) : les métaux électroniquement semblables peuvent former des solutions étendues en raison de la similitude de leur liaison.

I.3.3.1.3 Règle des valences

S'ils ont la même valence, ils vont se dissoudre facilement mais les métaux de faible valence dissolvent davantage un métal de valence semblable que ceux de valence élevée.

I.3.3.1.4 Règle des structures

La structure est déterminée en grande partie par les forces de liaison, il en résulte que des structures semblables présentent un grand inter solubilité plutôt que celles de structure différente **(Henni Kouadri, 2013)**.

Chapitre II

Mise au point bibliographique sur l'oxyde de type pyrochlore BNZM

Introduction

Le pyrochlore de formule général $A_2B_2O_7$, est un minéral naturel répondant a la formule $(Ca,Na)_2(Nb,Ta)_2O_6(F,OH)$ possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnétorésistives, optiques, catalytiques) et présentent donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications (dues à des substitutions par plusieurs cations dans les deux sites A et B de la structure pyrochlores) **(Henni Kouadri , 2013)**.

La méthode de préparation des oxydes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (co-précipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale, la méthode céramique **(Bellifa, 2009)**.

II.1 Applications des pyrochlores

L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique, la méthode de préparation des composés (la taille des particules par exemple est un facteur essentiel pour les applications catalytiques) et la nature réfractaire des oxydes pyrochlores trouve plusieurs applications **(korichi, 2013)**.

II.1.1 Domaine des matériaux pour l'électronique

Le comportement électronique des oxydes de type pyrochlore varie de l'isolant au semi-conducteur jusqu'aux comportements métalliques, avec quelques composés présentant la transition semi-conducteur-métal.

II.1.1.1 Film mince résistant

Ces films intacts à l'humidité et possédant un petit coefficient de résistance à la température, ils sont utilisés dans les résistors standards. En effet beaucoup de pyrochlores au **Bi** et **Pb** contenant des métaux précieux possèdent ces caractéristiques. La résistivité basse et stable de ces pyrochlores est utilisée dans le procédé de l'impression de l'écran **(korichi ,2013).**

II.1.1.2 Céramique à haute permittivité électrique

Les oxydes pyrochlores dont les éléments sont dans un état d'oxydation maximal ($Cd_2Nb_2O_7$, $LnTiO_7$) et lorsque la polarisabilité des ions est élevée, alors ces composés sont

caractérisés par une bonne propriété diélectrique. La constante diélectrique est absolument large dans les niobates , tantalates et les titanates (ε=30-100); ε: constante diélectrique**.**

II.1.2 Domaine catalytique

Une bonne connaissance des propriétés catalytiques des ions actifs (exemple métaux de transition) et leur concentration, des défauts cristallins, de la composition de surface, de la surface spécifique, de la structure cristalline, de la basicité ou l'acidité des surfaces des solutions solides à base d'oxyde, facilite le choix du domaine de leurs utilisations en tant que catalyseurs **(kadi Allh, 2015).**

L'utilisation des solutions à oxyde solide en tant que catalyseurs est divisée en deux parties :

- La première partie comprend les études où les solutions solides ont été utilisées comme catalyseurs modèles pour identifier et comparer les propriétés catalytiques des différents ions (métaux de transition). A cet effet, on a la catalyse de décomposition de N_20, l'oxydation du CO et H_2 qui ont longtemps servi de réactions d'essai prototypiques.
- La deuxième partie catalytique est portée plus large et se concentre dans une grande mesure sur l'application de solutions à oxyde solide en tant que catalyseurs pour des réactions d'intérêt industriel (Combustion et oxydation sélective des hydrocarbures) **(Faradji et Blal, 2016)**.

D'autres domaines technologiques et de recherches appliquées connaissent des applications comme :

- Pyrochlore comme éléments chauffants.
- Pyrochlore comme électrodes à l'oxygène.
- Pyrochlore dans le traitement des déchets radioactifs.
- Pyrochlore comme électrode semi-conducteur pour conversion d'énergie solaire.
- Pyrochlore comme électrolyte solide dans les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) (**Zouaoui, 2014**).

II.2 Synthèse du système $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$ par la méthode céramique

Le système $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{1-x}Mn_xO_7}$avec (x=0,5) a été préparé par la méthode céramique à haute température en utilisant comme produit de départ l'oxyde de bismuth Bi_2O_3, l'oxyde de niobium Nb_2O_3, l'oxyde de manganisme MnO_2 et l'oxyde de zinc ZnO. La masse totale de chaque échantillon est estimée à 1 gramme. La méthode de préparation consiste dans une première étape à

effectuer des calculs de la masse de chaque oxyde pour répondre à la formule chimique de chaque échantillon puis faire les pesés des quatre oxyde dans un verre à montre. La balance analytique utilisée est de type OHAUS (10^{-4} g).

Selon la réaction chimique à l'état solide suivante :

$(1,5/2)Bi_2O_3+(1,5/2)\ Nb_2O_5+(1-x)\ ZnO+(x)\ MnO_2 \rightarrow \mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{1-x}Mn_xO_7}$

Regroupe au tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: masse des oxydes utilisés

Oxyde	Bi_2O_3	Nb_2O_5	ZnO	MnO_2
La masse (g)	0,5521	0,3149	0,0643	0,0687

Après avoir obtenu les quatre oxydes, on effectue de préférence un mélange partiel des oxydes dans le verre à montre puis on verse chaque mélange dans un mortier en agate. Avec son pilon aussi en agate on procède à un broyage minutieux de ces quatre oxydes jusqu'à l'obtention d'une couleur unique de l'échantillon. Les fractions mélangées sont ensuite versées dans des creusets en alumine fritté pour subir un cycle de chauffage bien déterminé. Le tableau II.2 résumer toutes les phases thermique et formelle utilisée **(برشيد ,2014).**

Tableau II.2 : Phases thermiques et morphologiques utilisés a la synthèse d'un oxyde de type pyrochlore de formule $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{1-x}Mn_xO_7}$

La forme	Poudre				Pastilles sous-pression kgf/cm^2 400v			
La température(C°)	600	700	850	900	950	1000	1000	1000
Le temps (h)	24	24	24	24	24	24	24	24

II. 3 Caractérisation de la solution solide $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$

Quelque technique utilisables pour la caractérisation de la solution solide : la diffraction de rayon X(DRX), le microscope électronique à balayage MEB et la spectroscopie infrarouge IR.

II. 3.1 DIFFRACTION DES RAYONS X

II.3.1.1 Définition

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques **(Mokrani, 2012**).

II.3.1.2 Principe de la méthode

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode θ /2θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (**Henache, 2011**). Le figure II.1 présentent le diffractogramme de rayons X du $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$. Le tableau II.3 regroupent la liste des pics observés contenant les positions 2 Thêta (°), l'intensité relative, la distance inter-réticulaire et les indices de Miller de chaque pic. L'indexation des pics a été effectuée dans une maille cubique à face centrée (CFC) à partir du composé isotype de type pyrochlore de formule chimique $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$ synthétisé par **(برشيد , 2014)**.

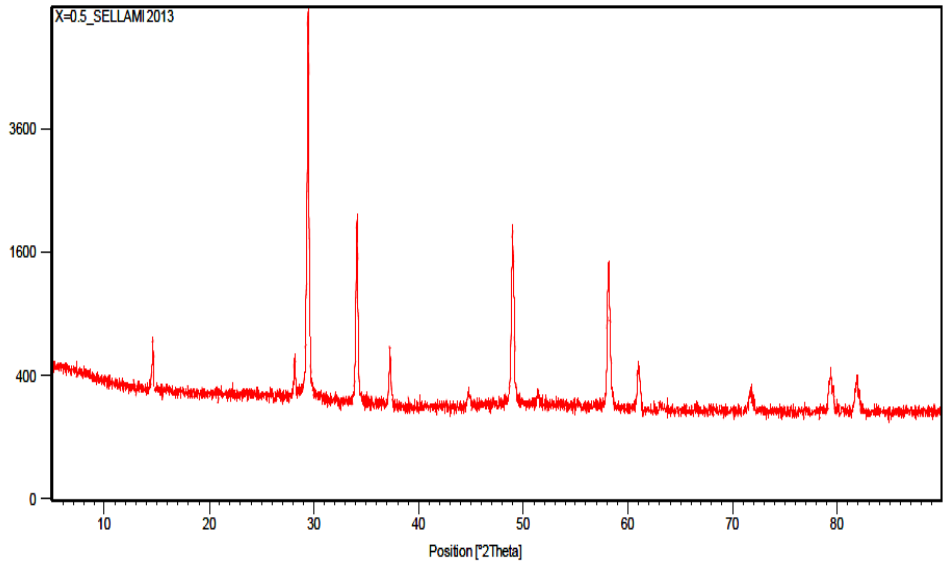


Figure II.1 : diffractogramme de rayons X de la Solution solide $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$ **(برشيد , 2014)**

Tableau II.3 : Position 2θ (°), indice de Miller (h k l), Largeur à mi-hauteur(F_{WHM}), L'intensité relatif de la fraction X=0,5

Numéros	Pos. [°2Th.]	h k l	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
1	14,6239	111	0,0768	6,05241	**5,98**
2	28,1265	311	0,1279	3,17004	**4,46**
3	29,4179	222	0,1407	3,03376	**100,00**
4	34,0942	400	0,1279	2,62759	**29,72**
5	37,2261	331	0,1535	2,41340	**6,17**
6	44,7243	511	0,2047	2,02465	**1,51**
7	48,9992	440	0,1092	1,85754	**28,41**
8	51,3937	531	0,2496	1,77648	**1,18**
9	58,1801	622	0,0936	1,58438	**20,79**
10	61,0302	444	0,0936	1,51704	**4,45**
11	63,2144	551	0,7488	1,46977	**0,28**
12	71,7506	800	0,0936	1,31445	**2,18**
13	79,3780	662	0,1248	1,20619	**3,95**
14	81,8940	840	0,1248	1,17538	**3,40**

II.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un outil très performant dans le domaine des sciences des matériaux car elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du solide. Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est fondé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec l'échantillon illustre les différentes types de radiations émises lors de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière (**Lebid, 2016**). La figure II.2 présente la photo de microscopie électronique à balayage de la solution solide $\mathbf{Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$.

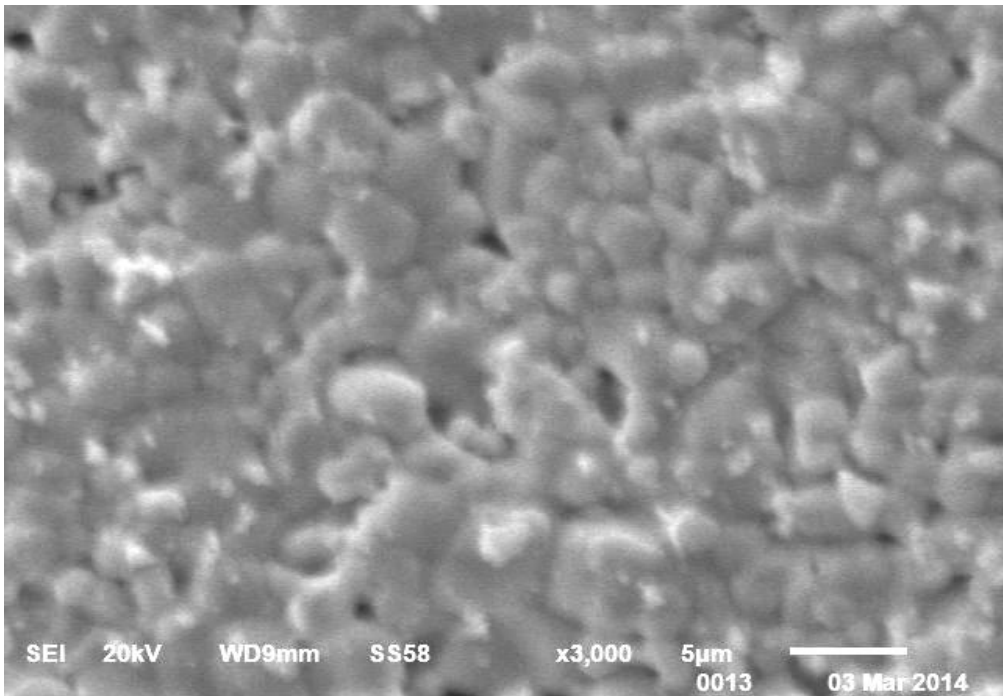


Figure II.2: Photo de microscopie électronique à balayage de la solution solide $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ **(برشيد, 2014)**

II.3.3 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III.3.3.1 Définition:

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille **(Diafi, 2013)**.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.
- Quantitatives: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

II.3.3.2 Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est

ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit sa nature physique. Actuellement, l'infrarouge moyen commence à être exploité dans l'analyse quantitative d'échantillon complexe, à la fois par spectrométrie d'absorption et d'émission **(Bouacherine, 2013).**

Tableau II.4 : Les sept modes de vibration de la structure pyrochlore

Type d'ondes	Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de liaisons	Modes
ν_1	600	B—O	**Stretching**
ν_2	500	A—O'	**Stretching**
ν_3	400	A—O dans le polyèdre$AO_6O'_2$	**Stretching**
ν_4	300	O—B—O	**Bending**
ν_5	200	A—BO_6	**Stretching**
ν_6	150	O—A—O	**Bending**
ν_7	**100**	**O'—A—O'**	**Bending**

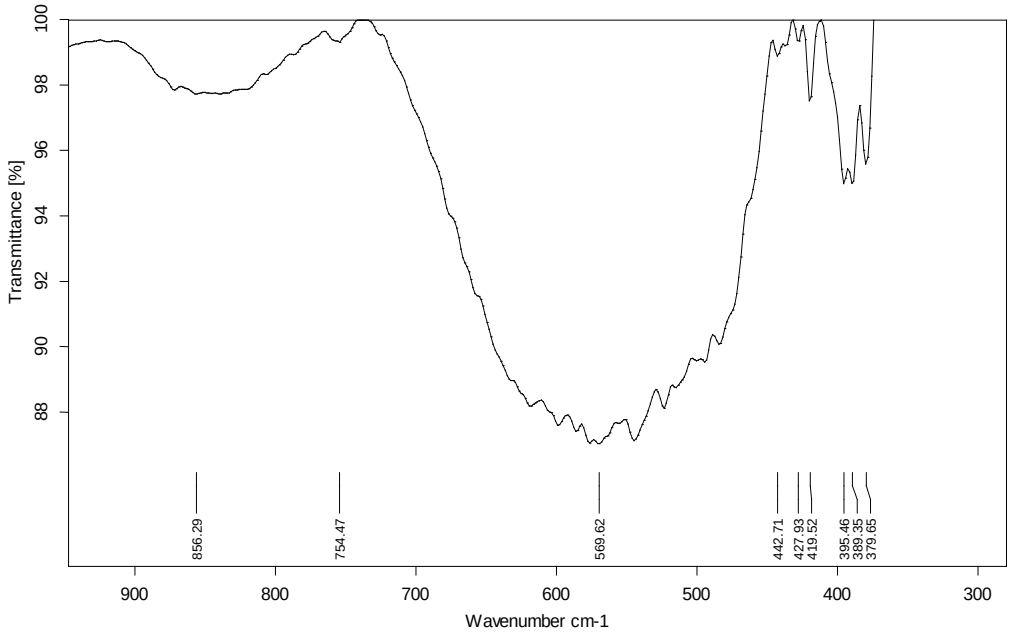


Figure II.3: specters Infrarouge du $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$ **(برشيد, 2014)**

Tableau II.5: les vibrations observées pour la structure pyrochlore a la formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$

Type d'ondes	ν_1	ν_1'	ν_2	ν_2'	ν_3	ν_3'	ν_{2v}	ν_3''
	398	**414**	**500**	**523**	**576**	**599**	**754**	**855**
Attribution	A—O f	A—O F	A—O F-L	A—O F-L	B—O F-L	B—O F-L	A—O f-L	B — O— B F

L : liaison longue ; F : masse fort ; f : masse faible

Conclusion

Dans ce chapitre on a la présentation de la synthèse d'un oxyde mixte de type pyrochlore de la formule , $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$, avec ces résultats de leurs caractérisations.

La synthèse de cet oxyde mixte a été réalisée par la méthode de céramique à haute température.

D'après la caractérisation avec diffraction de rayon X (DRX) et infrarouge (IR) on remarque que cet oxyde est prendre tous les caractéristiques d'un oxyde mixte de type pyrochlore .

Chapitre III

Etude bibliographies sur la dégradation de phénol

Introduction

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux (**Khalfaoui, 2012**).

Les phénols sont des composés majeurs de la pollution toxique de l'environnement. Leur présence dans les eaux usées résulte de nombreuses activités domestiques et industrielles **(Daffri, 2008**).

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée, car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur (**Huchon, 2007**).

III.1 La pollution par le phénol

III.1.1 Définition

Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques il est présent dans de nombreux végétaux. Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique (**Intissar et *al* ., 2010)**.

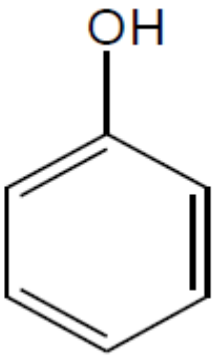


Figure III.1 : Structure chimique du phénol **(Balaska , 2015)**

III.1.2 Propriétés physico-chimiques du phénol

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles, sa formule chimique est la suivante: C_6H_6O, peut être détecté par son odeur ou goût dans l'eau aux niveaux de 0.01 à 0.1mg /l **(Messrouk, 2011)**. Dans le tableau III.1 sont regroupées certaines propriétés du phénol **(Balaska, 2015).**

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène...) peut-être violente. À chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène **(Bonnard et *al*., 2016).**

Tableau III.1 : Propriétés physicochimiques du phénol **(Balaska, 2015)**

Formule brute	**C_6 H_6 O**
Masse molaire (g.mol^{-1})	94,11
T $_{Fusion}$ (°C)	40,9
T $_{Ebullition}$ (°C)	181,8
Solubilité dans l'eau (g.L^{-1})	9,3
PKa	9,89

III.1.3 Principales sources

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin ; dans l'urine des herbivores et dans le goudron de houille. La décomposition de déchets organiques divers. Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles **(Leboukh, 2011).**

Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac. Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, (pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole,… etc.) (**Intissar et *al*., 2010).**

III.1.4 Utilisation

Le phénol est principalement utilisé en synthés organique. Il constitue la matière premier pour la production de bisphénol A (2,2-bis-1 hydroxyphénylpropane) utilisé dans la fabrication des résines phénoliques, de caprolactame utilisé dans la fabrication du nylon,

d'alkylphénols, d'acide salicylique, de diphényléthers de chlorophénols, et autres substances chimiques, telles que l'acide adipique, la phénolphtaléine, l'acide picrique. Il est également utilisé pour la désinfection, dans la fabrication de dissolvants pour peinture set vernis, dans la fabrication de laques, de peintures, de caoutchouc, d'adhésifs, de durcisseurs, de matériaux isolants et dans l'industrie pharmaceutique**(Bisson et *al*., 2005)**.

III.1.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité

Le phénol est absorbé facilement par ingestion, par inhalation ou à travers la peau. Le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal **(Bouazza, 2012).**

Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre**.** Phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau (**Arris, 2008).**

III.2 Les procédés de traitements

Certains polluants organiques sont très stables et donc difficiles à dégrader, d'autres ne se dégradent que partiellement et conduisent, au cours de leur traitement, à des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que les polluants de départ **(Bcerc Cotc, 2007).**

Le choix d'un traitement dépend de la concentration et du débit de matière organique, pour le traitement des eaux urbaines mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles. Les principales méthodes de traitement pouvant être classés en quatre catégories sachant qu'un même rejet est souvent soumis en série à plusieurs de ces traitements **(Benbouabdellah et Abbas, 2015).**

III.2.1 Les procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques **(Haddou, 2010).**

Le traitement biologique présente un inconvénient : il n'est souvent pas adapté pour le traitement des eaux usées phénoliques car le phénol présent des effets phyto-toxiques sur les

micro-organismes actifs. La toxicité du phénol peut provoquer une inhibition des processus de dégradation, une diminution de la décantation. Les phénols sont hautement toxiques et ne sont pas facilement dégradés biologiquement à des concentrations supérieures à 200 mg.L-1. Les fortes concentrations du phénol dans l'effluent conduisent rapidement à l'absence de croissance des micro-organismes.

III.2.2 Le procédé thermique

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Cette méthode est couramment utilisée pour des effluents contenant une grande fraction de composés non biodégradables, elle repose sur la minéralisation des composés organiques par combustion à hautes températures. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent dans la plupart des cas la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises **(Bouaziz, 2014)**.

III.2.3 Le procédé physique

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles ou des polluants organiques dissous. Les méthodes physiques sont nombreuses telles que la décantation, la sédimentation, la filtration, la flottation, l'extraction et l'adsorption. Les traitements physiques présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples mais leur inconvénient réside dans le fait que leur application se restreint à un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre **(Benbouabdellah et Abbas, 2015).**

III.2.4 Les procédés d'oxydation chimique

Préserver notre écosystème, respecter les normes de rejets liquides, dépolluer les eaux usées industrielles, sont autant d'orientations claires face à un ensemble complexe de problèmes et de solutions, devant tenir compte, entre autres, de la diversité des effluents, de la variété des objectifs et de la multiplicité des procédés de traitement. Les filières classiques de traitement physique, biologiques et par incinération ont montré leur efficacité, mais aussi leurs limites dans des cas particuliers, malgré les efforts considérables de recherche et de développement déployés, pour répondre aux exigences croissantes dans le domaine du traitement des eaux usées **(Idrissi et *al*., 2014)**.

Deux principaux types de procédés peuvent être distingués : les procédés d'Oxydation Voie Humide (OVH) et les Procédés d'Oxydation Avancés (POA). Dans le premier cas, le dioxygène est employé pour détruire les polluants alors que dans le second cas, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et des espèces activées par des moyens particuliers (rayonnement) sont les agents oxydants (**Alejandra, 2013).**

III.2.4.1 Les Procédés d'oxydation par voie humide (OVH)

Cette méthode de traitement a été très peu étudiée pour l'instant pour le traitement de ces effluents. L'oxydation en voie humide (OVH) implique l'oxydation en phase liquide des polluants à des températures élevées (125 – 320°C) sous des hautes pressions (5 – 200 bar) d'une source gazeuse d'oxygène (généralement de l'air). A haute pression sert aussi à assurer la quantité de l'oxygène pour oxyder totalement les polluants, et elle favorise également la solubilité de l'oxygène (loi de Henri). L'OVH est la méthode la plus efficace pour les effluents concentrés (contenant des matières organiques en dissolution ou en suspension), ayant une teneur en matières sèches comprise entre 1 et 15%, avec une DCO comprise entre 10 – 200 g O_2 L^{-1} **(Pizzaro, 2011)**. Le peroxyde d'hydrogène semble être le mieux adapté dans le domaine du traitement des eaux usées **(Idrissi et *al*., 2014)**.

III.3.4.2 Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA)

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles HO•, à température et pression ambiantes **(Haddou, 2010)**. Les espèces très réactives et capables d'attaquer la majorité des composés organiques. Le recours à des réactifs onéreux, tels que le peroxyde d'hydrogène et l'ozone, limite l'emploi de ces procédés au traitement des eaux faiblement polluées (DCO $\leq$ 5 $g.L^{-1}$), qui ne nécessitent pas l'apport de trop grandes quantités d'agent oxydant (**Alejandra, 2013)**.

Les avantages de ces procédés ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses , ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O et ils évitent l´emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé **(Helali, 2012)**. Ces procédés restent restreints au traitement des effluents dilués et qui ne nécessitent pas l'apport de grande quantité d'agent oxydant à cause de leur cout élevé**.**

III.2.4.2.1 Les oxydants

Plus le pouvoir oxydant de l'agent chimique n'est important, plus l'oxydation des polluants seront facile. Les différents oxydants usuels ont été classés en fonction de leur potentiel d'oxydation :

$$HO^{\bullet}(2,8\ eV) > O_3\ (2,1\ eV) > H_2O_2\ (1,8\ eV) > O_2\ (1,2\ eV)$$

III.2.4.2.2 L'oxydation par le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant puissant qui présente, en plus, l'avantage d'être liquide, ce qui permet d'éviter tout problème de transfert de phase. Toutefois, l'oxydation de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène seul n'est pas assez efficace pour être un moyen de traiter les eaux usées. Il est nécessaire de le décomposer en radicaux (essentiellement $HO^{\bullet}$) soit par des catalyseurs homogènes, soit par des catalyseurs hétérogènes ou encore par des radiations UV-Visibles **(Alejandra, 2013)**.

III.2.4.2.3 Catalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface), donc la catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface **(Bouziane, 2007)**.

Un catalyseur est dit homogène s'il se trouve dans la même phase que les réactifs (dissous dans le même solvant, par exemple); il est dit hétérogène s'il se trouve dans une phase différente (cas très courant d'un solide introduit lors d'une réaction en phase gazeuse) **(Atkins et Depouer, 1998**).

Très souvent, l'utilisation de catalyseurs améliore les performances et diminue le coût de ces technologies, en augmentant les vitesses de réaction, en conduisant à une élimination plus efficace des polluants et en utilisant de façon plus sélective l'agent oxydant. Les catalyseurs solubles présentant l'inconvénient majeur de ne pouvoir êtres séparés facilement du milieu, la recherche s'est beaucoup focalisée sur le développement de catalyseurs hétérogènes stables permettant une minéralisation totale des polluants organiques (**Besson et Descorme, 2007)**.

III.2.4.2.3.1 Adsorption à la surface d'un matériau poreux

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant**.** Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) **(Kanouri et Labide, 2013)**.

III.2.4.2.3.2 Les étapes de catalyse

Un cycle catalytique se déroule, en principe, en cinq étapes :

1 – transfert des réactifs vers la surface du solide ;

2 – adsorption des réactifs sur le catalyseur ;

3 – interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;

4 – désorption des produits de la surface catalytique ;

5 – transfert des produits quittant le catalyseur **(Radji, 2015)**.

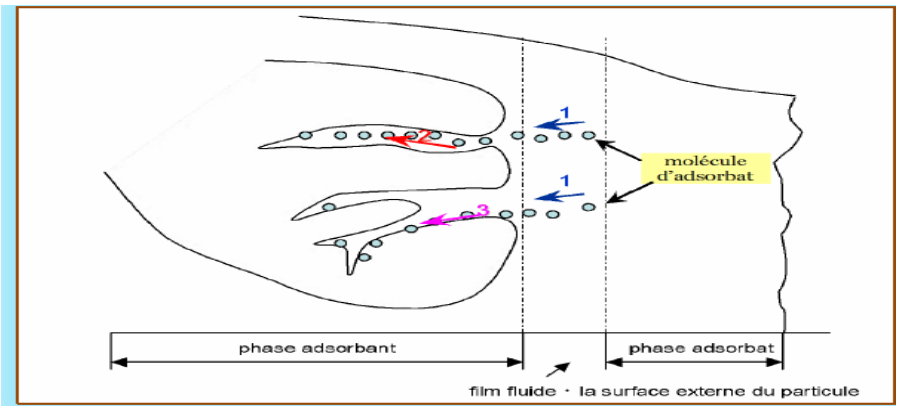


Figure III.2: Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain**(Kanouri et Labide, 2013)**

III.3 La réaction d'oxydation du phénol

Une bonne connaissance des phénomènes survenant au cours de la réaction et des différents paramètres influençant la cinétique de cette dernière sont nécessaires à la sélection des catalyseurs et des conditions opératoires les plus adaptées. Devlin et Harris ont étudiés l'oxydation non catalysée du phénol en solution aqueuse par l'oxygène moléculaire. Sur la base de nombreux intermédiaires isolés au cours de la réaction (plus d'une vingtaine), ils ont proposé un schéma réactionnel (Figure III.3), également validé en présence de catalyseur (**Terki Hassaine, 2013**).

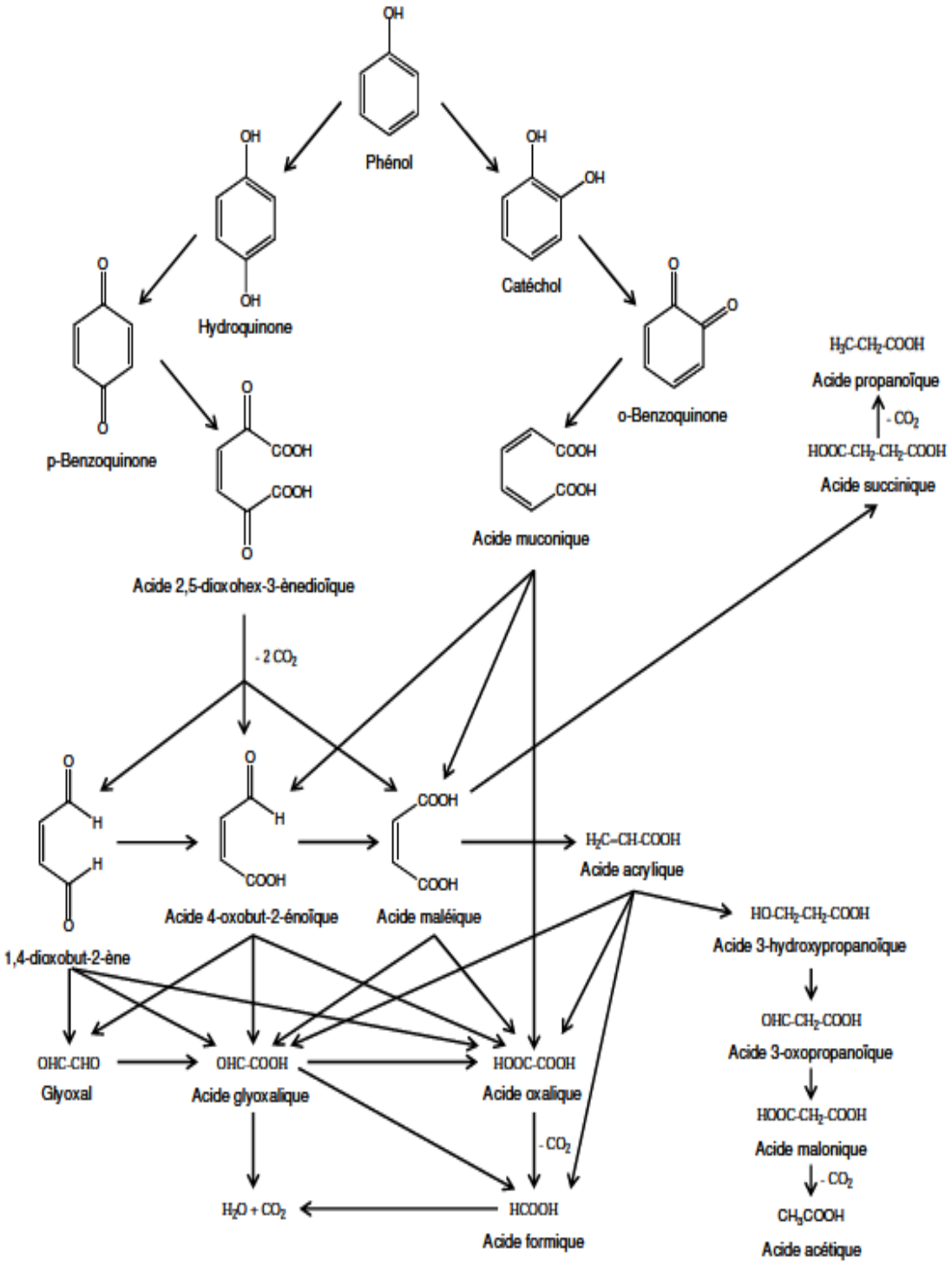


Figure III.3 : Schéma réactionnel de l'oxydation du phénol selon Devlin et Harris 1984

III.4 Mécanisme d'oxydation à haut température par le peroxyde d'hydrogène

En présent les étapes réactionnelles du procédé d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène le plus utilisé, celui du réactif de fenton à température ambiante. Dans un premier temps, des radicaux hydroxyles sont produits par réaction entre le Mn^{n+} (Equation III.1). Le peroxyde d'hydrogène peut réagir avec les ions $M^{(n+1)+}$ (Equation III.5) et les radicaux $HO^{\cdot}$ ainsi ils aboutissent à la production du radical hydroperxyle $HO_2^{\bullet}$ (Equation III.2), que, bien que très réactifs, possèdent un potentiel oxydant inférieur à celui des radicaux hydroxyles **(Kadi allah, 2015)**.

Les radicaux $HO^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}_2$ peuvent oxyder ou hydroxyles le substrat organique par abstraction d'un proton (Equation III.3 et Equation III.4).

III.4.1 Activation par les ions métalliques M^{n+}

$M^{n+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+} + OH^- + HO^{\bullet}$ ……..(Equation III. 1)

$HO^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$ …….. (Equation III. 2)

III.4.2 Activité oxydante de $HO^{\bullet}$ sur les composés organiques

$R + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet}(OH)$ produits hydroxylés …….. (Equation III.3)

$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$ produits oxydés …….(Equation III.4)

III.4.3 Régénération des espèces métalliques

$M^{(n+1)+} + H_2O_2 \longrightarrow M^{n+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$ ..... (Equation III. 5)

III.5 LA TECHNIQUE D'ANALYSE UTILISEE (LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE CLHP)

III.5.1 Définitions

La chromatographie est un ensemble de procédés applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire et une phase mobile continue: les deux phases étant mises en contact intime et à contre courant (**Ben saad, 2013**).

La chromatographie en phase liquide a haute performance CLHP, mais dont on trouve plus fréquemment l'abréviation anglaise CLHP utilise une phase mobile liquide constituée par un solvant unique ou plus souvent par un mélange de solvants**.**

Suivant la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraines par la phase mobile s'opère selon différents mécanismes : partage, adsorption, échange d'ions, exclusion. Dans le cas de la chromatographie de partage, la phase stationnaire est par exemple, une colonne C18 constituée de microparticules sphériques de silice greffées avec des chaines alkyles à 18 carbones et qui engendre des interactions de type apolaires. L'hydrophobicité des molécules joue donc un rôle de terminant **(Ayral, 2009)**.

III.5.2.Principe de CLHP

Mécanisme de la séparation chromatographique s'explique par les différences de répartition des molécules des composés d'un mélange entre deux phases non-miscibles : l'une mobile et l'autre stationnaire. Ce principe est traduit par le schéma suivant **(Ben saad, 2013)**.

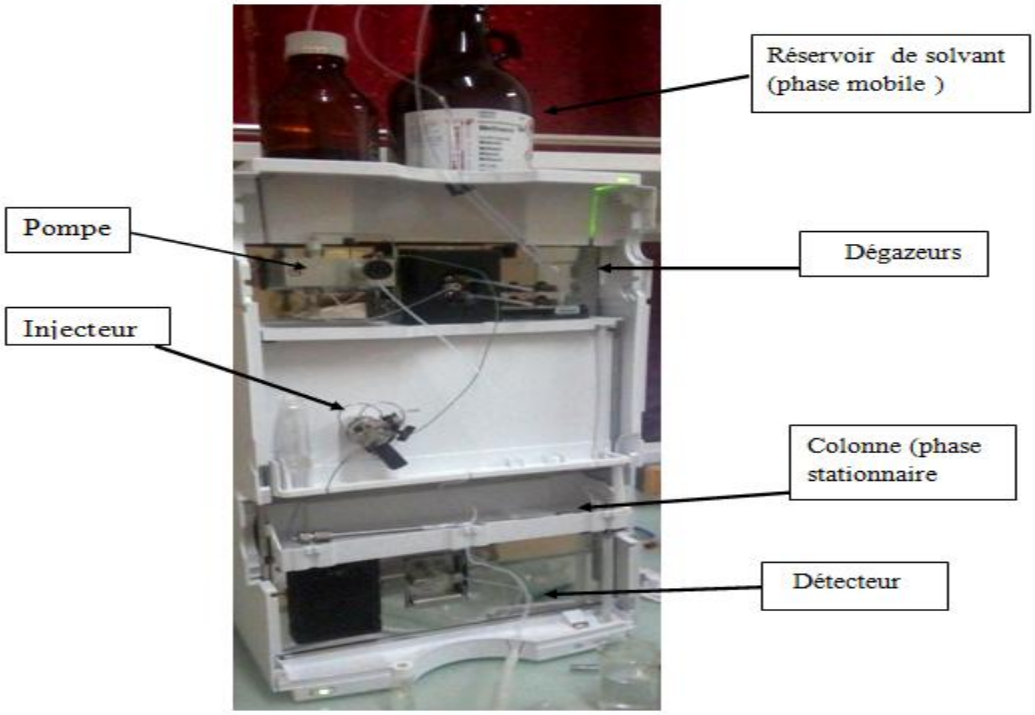


Photo III.1 : Photo de l'ensemble de la chaine CLHP

Conclusion

Ce chapitre présenté un aperçu sur la pollution de phénol et les divers techniques des procédés de dépollution. Sur le plan environnemental : l'oxydation catalytique du phénol à la présence de H_2O_2 comme agent oxydant est l'une des techniques de traitement efficaces pour les composés organiques en solution aqueuse.

Partie pratique

Chapitre IV

Application à la dégradation du phénol

Introduction

Ce travail est réalisé dans le laboratoire de chimie à l'université Ahmed Daria d'Adrar. Dans ce chapitre, on présente les résultats obtenus par CLHP après l'oxydation du phénol en utilisant comme catalyseurs l'oxyde mixte du type pyrochlore de la formule $\mathbf{Bi_{1,5}\,Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$, en présence de H_2O_2 (30%) comme agent oxydant. Les paramètres qui peuvent influencer sur la réaction ont été optimisés comme, la quantité d'oxydant (H_2O_2), la durée de réaction, la masse de catalyseur (BNZM) et la température.

IV.1 MATERIELS ET METHODES

IV.1.1 Réactifs

IV.1.1.1 *Le polluant : phénol*

La solution du phénol(C_6H_6O) a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre) de pureté 99% et de masse molaire 94,11 g /mol.

IV.1.1.2 *L'oxydant : le peroxyde d'hydrogène*

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de masse moléculaire 34,02 g/mol et de concentration 10,4167mol/litre.

IV.1.1.3 *le catalyseur : le pyrochlore*

Le catalyseur utilisé est un oxyde mixte synthétisé de type pyrochlore, de formule chimique $\mathbf{Bi_{1,5}\,Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7}$, sous forme de poudre.

IV.1.2 Mode opératoire

La méthode adaptée pour le suivi de la réaction d'oxydation est celle de (**Faradji et Blal, 2016**), elle est décrite comme suite : Dans un ballon tri-col, muni d'un réfrigérant (photo IV-1), une masse de catalyseur (m=0,01g) a été introduit, en présence de 15 ml d'une solution de phénol de concentration 0,01 mol /l ; après 15 min, on ajoute l'oxydant H_2O_2. Un thermomètre a été utilisé pour vérifier et maintenir la température de l'enceinte constante. L'ensemble est vigoureusement agité à la température constante de 70°C pendant 4 heures, ainsi qu'un pH mètre pour mesurer le pH de la solution au début et en fin de la réaction. Une centrifugeuse pour séparer le catalyseur à la fin de la réaction.

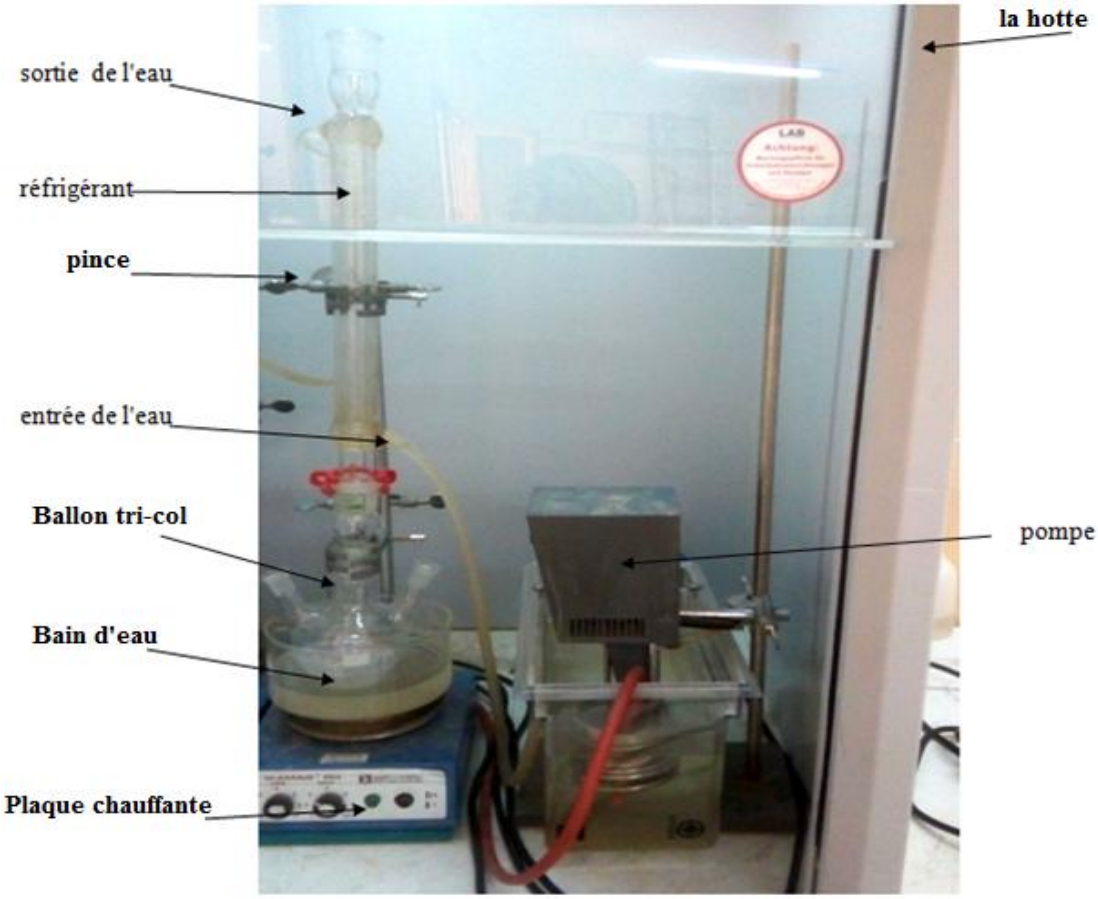


Photo IV-1 : montage du chauffage à reflux pour l'oxydation catalytique du phénol

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des molécules de phénol en solution sur la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matières de la solution vers la surface du catalyseur. En pratique, au bout d'un temps égal à 15 min, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quel que soit le couple adsorbant/adsorbat.

IV.1.3 Méthodes d'analyse

Dans ce travail les analyses CLHP ont été réalisées au laboratoire pédagogique des méthodes physiques d'analyse, à la l'Université Africaine Ahmed DRAYA d'Adrar.

Les conditions opératoires sont:

- ✓ type Agilent 1220 Infinity LC, connecté à un détecteur UV.
- ✓ colonne de type Zorbax Eclipse C18 4,6 x 250 mm, 5µm.

- ✓ phase mobile polaire, l'eau, leur polarité est modulée par le méthanol. Composition volumique **(**méthanol /eau) **:** 50/50.
- ✓ température d'injection : température de la chambre.
- ✓ Débit : 1ml/min.
- ✓ Volume d'injection: 20 µm.
- ✓ Longueurs d'onde λ=245 nm et λ= 270 nm.

L'analyse qualitative de CLHP consiste à identifier les composés issus de la réaction par leur temps de rétention s'accorde toujours par le choix des conditions de mis en marche de l'appareil CLHP (solvant, débit, colonne, …etc.). 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. On admet ici pour la suite que chaque pic correspond à un seul composé.

Tableau IV.1 : les temps de rétention de quelques sous-produits de dégradation du phénol

Produit	**Tempe de rétention**	**λ (nm)**
Acide oxalique	2,0	230-280
H_2O_2	2,3	<250
Acide formique	2,5	<240
Acide acétique	2,7	<230
Hydroquinone	2,8	260-350
Catéchol	3,8	244-300
Phénol	5,8	250-280

Dans l'analyse quantitative de CLHP, la surface d'un pic (A) est proportionnelle à la quantité injectée de produit de dégradation correspondante (C).

$$A = k.C \quad \text{(Equation IV.1)}$$

On préparait une gamme de solutions étalons que l'on injecte l'un après l'autre. La gamme des concentrations a été bien choisie. On peut alors par régression linéaire déterminer l'équation de la droite d'étalonnage.

$$A = a\,C + b \quad \text{(Equation IV. 2)}$$

Avec : **A** : l'aire de pic (mAu*s) avec mAU : milliunités d'absorption ; **a** : la pente de droite ; **C** : la concentration (mol/l) ; **b** : l'ordonnée d'origine

On obtenu une droite d'étalonnage (figure IV.1) qui ne passe pas parfaitement par l'origine et donc, on déterminer la valeur de **b**.

Il suffit ensuite d'injecter la solution inconnue, et à partir de l'aire du pic Ax on pourra calculer la concentration correspondante :

$$CX = (AX-b) / a \quad \text{(Equation IV. 3)}$$

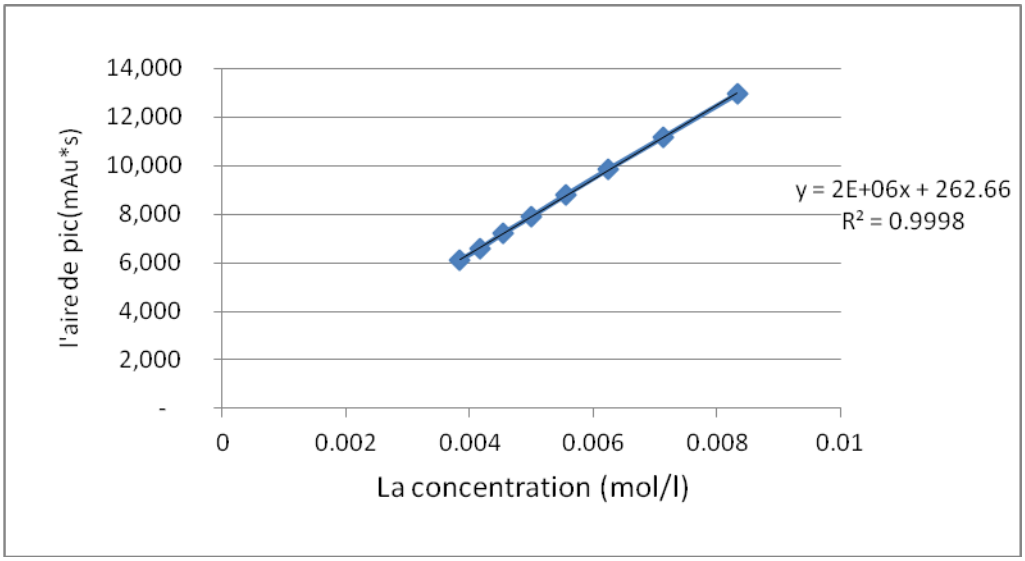


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du phénol

IV .2 RESULTAT ET DISCUSSION

IV.2.1 Essais préliminaires

Trois essais préliminaires d'oxydation de solutions de phénol ont été effectués, avec :

a. Une première réaction d'oxydation du phénol réalisée en présence du catalyseur seul et en l'absence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ;
b. Une deuxième réaction d'oxydation effectuée en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sans catalyseur ;
c. Une troisième réaction d'oxydation effectuée en présence d'un mélange du catalyseur et de peroxyde d'hydrogène.

Après la vérification par CLHP les résultats obtenus sont présentées sur la figure suivant (figure VI-2).

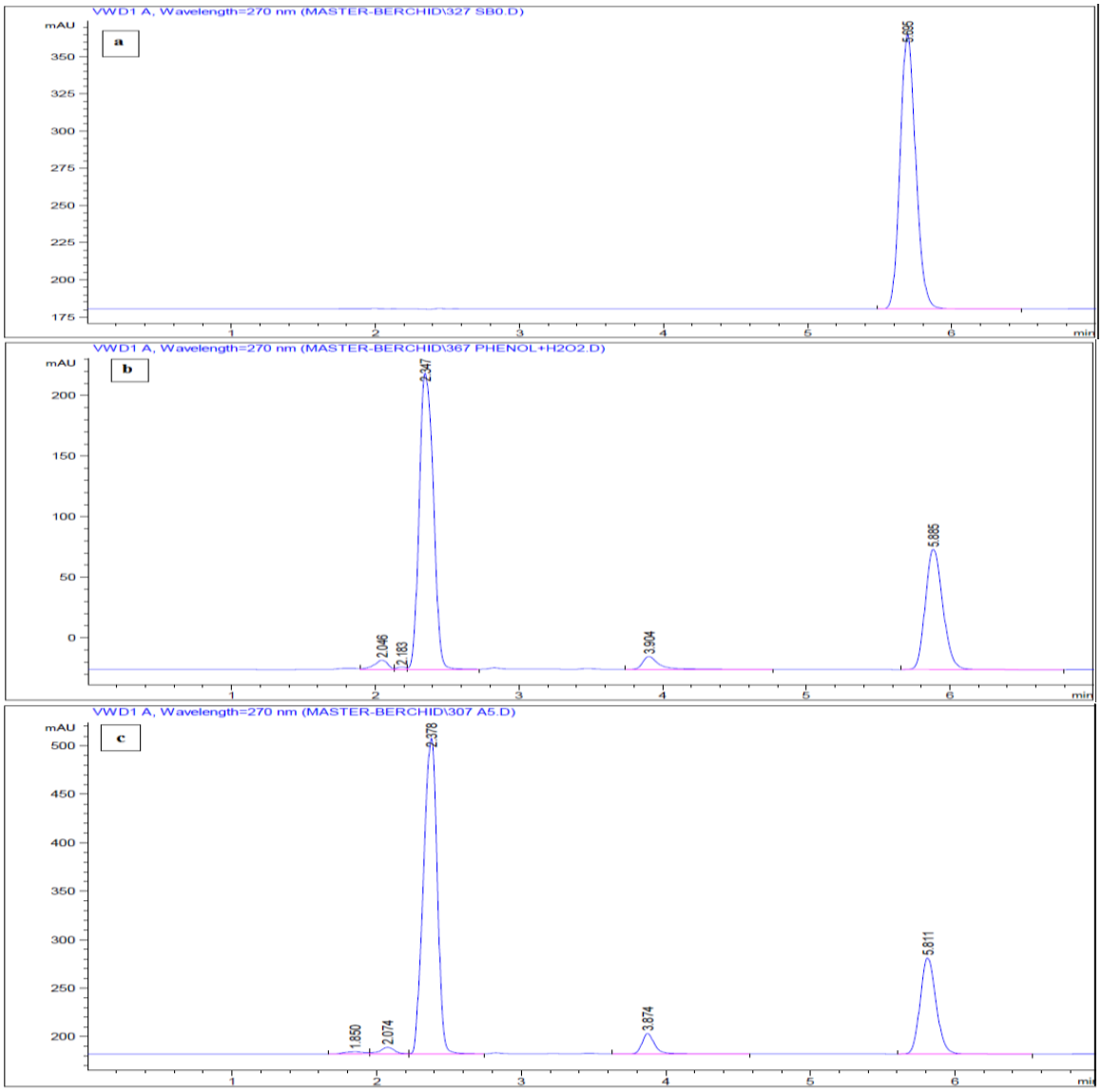


Figure IV.2 : chromatogrammes CLHP de conversion de phénol par : a. catalyseur seul ; b. H_2O_2 seul ; c. mélange catalyseur + H_2O_2

D'après les résultats par le CLHP on remarque que dans les deux premiers cas (Catalyseur seul puis Oxydant seul), la quantité de phénol qui reste est plus grande par rapport le troisième cas (mélange catalyseur + H_2O_2).

IV.2.2 Optimisation des paramètres

On vérifiait dans ce stade la dégradation du phénol en fonction de quelques paramètres tels que le volume de H_2O_2, le temps de réaction, la masse de catalyseur et la température.

IV.2.2.1 L'effet de la quantité de H_2O_2

Pour détermine l'effet du volume de H_2O_2. En fixant la masse du catalyseur (0,01g), avec 15 ml du phénol de concentration constante (0,01mol/l). Après 15 min la quantité de peroxyde d'hydrogène à été ajouté à 70°C. La réaction ce déroule jusqu'à 4 h, le mélange réactionnelle à été introduite dans une centrifugeuse, puis à CLHP. Les résultats de l'effet du quantité de H_2O_2 sur le conversion de phénol sont données sous forme graphique. Taux de conversion = f(volume de H_2O_2 (figure IV.3) tel que :

Taux de conversion = $\frac{C_0 - C}{C_0}$

C_0 : concentration initial du phénol (mol\l)

C : concentration du phénol restée après la réaction d'oxydation (mol\l)

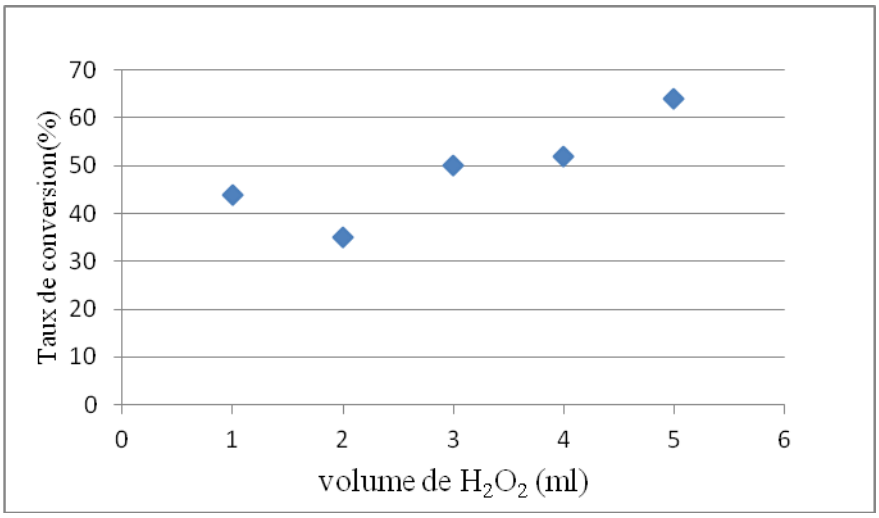


Figure IV.3 : l'effet de la variation de la quantité de l'oxydant (H_2O_2) sur la conversion de phénol

On observe que le taux de conversion du phénol augmente avec l'augmentation de volume de oxydant (H_2O_2) jusqu'à volume 5ml ce le même résultat trouve par ***(zouaoui, 2014)*** et ***(faradji & Blal, 2016)*** qui utilise l'oxyde pyrochlore comme catalyseur donc : ceci indique que la quantité d'oxydant H_2O_2 (5ml) est important pour la réaction de dégradation de phénol en présence de BNZM.

IV.2.2.2 Influence de la durée de réaction sur la dégradation du phénol

Le temps réactionnel est un facteur important dans l'oxydation catalytique du phénol ; dans ce cas, en fixant la masse du catalyseur (0,01 g), volume de phénol 15 ml, 5ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à une température égale à 70°C. Les différents résultats obtenus par CLHP sont présentées sous forme graphique (figure IV.4)

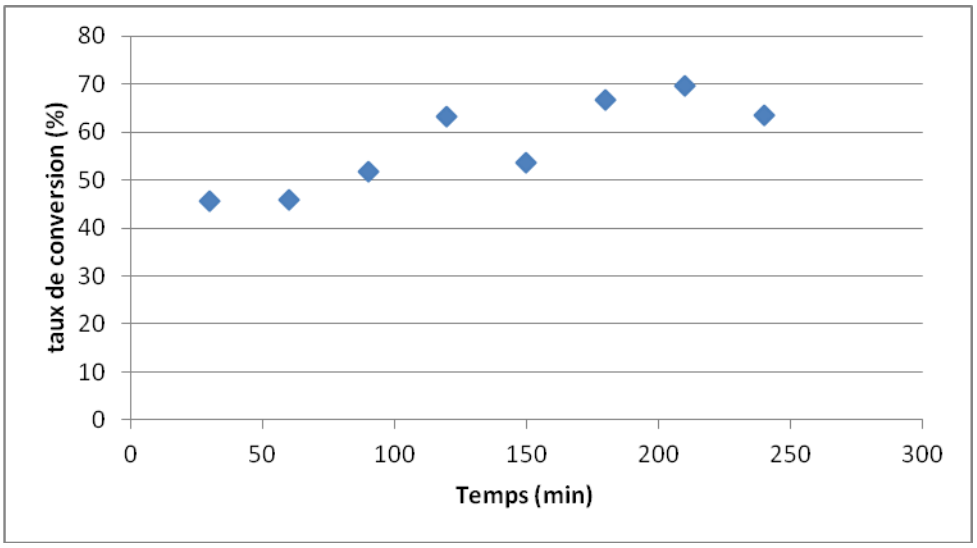


Figure IV.4 : l'effet du temps réactionnel sur la conversion de phénol

Après ces résultats on remarque que :

Le taux de conversion du phénol à été augmente au cours du temps, mais on observé une faible diminution enregistrée à 150 et 240 min. ceci pourrait être expliqué par une erreur ou une sous produit de même polarité de phénol. Donc pour cette expérience on considère que le meilleur résultat de conversion de phénol s'accorde avec 210min.

IV.2.2.3 Effet de la masse du catalyseur

L'effet de la masse du catalyseur a été étudié, dans les mêmes conditions opératoires précédentes et on basant sur le temps réactionnel 210 min. Les différents résultats obtenus sont représentant à le diagramme (Figure IV.5).

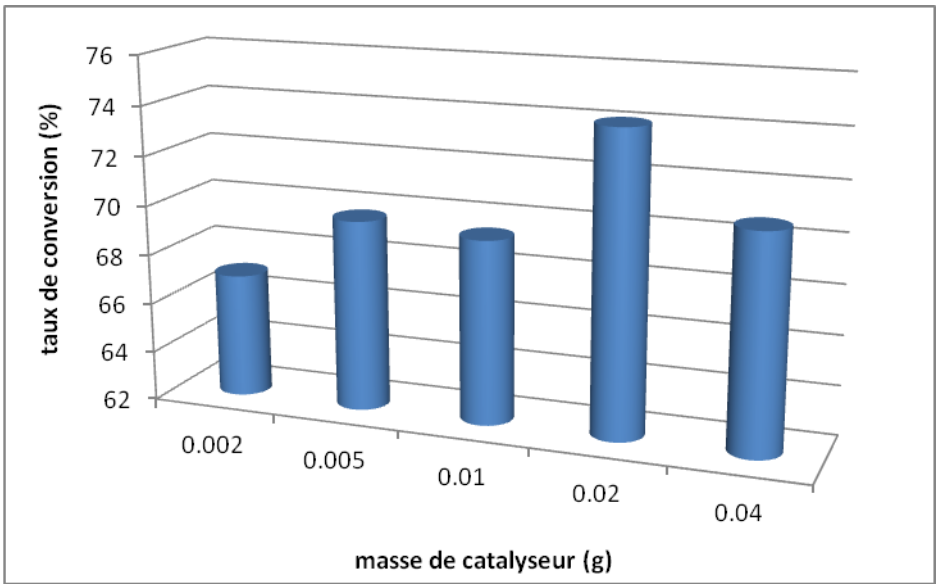


Figure IV.5 : l'effet de la variation de la masse de catalyseur sur la conversion de phénol

La figure IV.5 montre l'influence de la quantité du catalyseur a une influence sur l'oxydation du phénol on remarque que le taux de conversion du phénol augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Mais on a une diminution a m=0,04g. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'une augmentation de la quantité de catalyseurs pourrait accélérer la décomposition de H_2O_2 et la formation des radicaux libres pour l'oxydation du phénol.

IV.2.2.4 Effet de la température

Pour déterminer l'effet de la température, en fixant la masse du catalyseur à m=0,01g, elle a été mélangée avec la solution du phénol de volume de 15 ml et le volume de H_2O_2 5ml pendant 210 min. et en variant le température du milieu réactionnel. Les résultants obtenus par CLHP sont présentées sous forme d'un diagramme (figure IV.6).

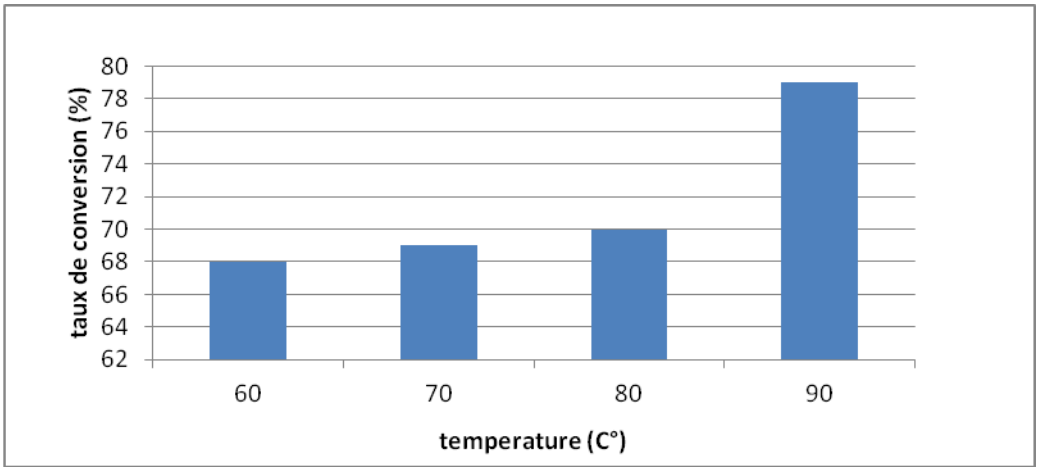


Figure IV.6 : l'effet de température sur la conversion de phénol

A partir le figure IV.7, on remarque bien l'effet de température sur la dégradation du phénol qui sa marche de façon proportionnelle et atteint de 79% de taux de conversion à 90 C°.

IV.2.3 La sélectivité de catalyseur

L'apparition des sous-produits en fonction de quelques paramètres tels que le volume de H_2O_2, le temps réactionnel, la masse de catalyseur et la température. Pour un but principal de valorisation des types des sous-produits obtenus on injecte les échantillons à deux langueurs d'onde (245nm et 270 nm) les résultats obtenus présentés dans les diagrammes suivants :

IV.2.3.1 Effet de volume d'oxydant (H_2O_2)

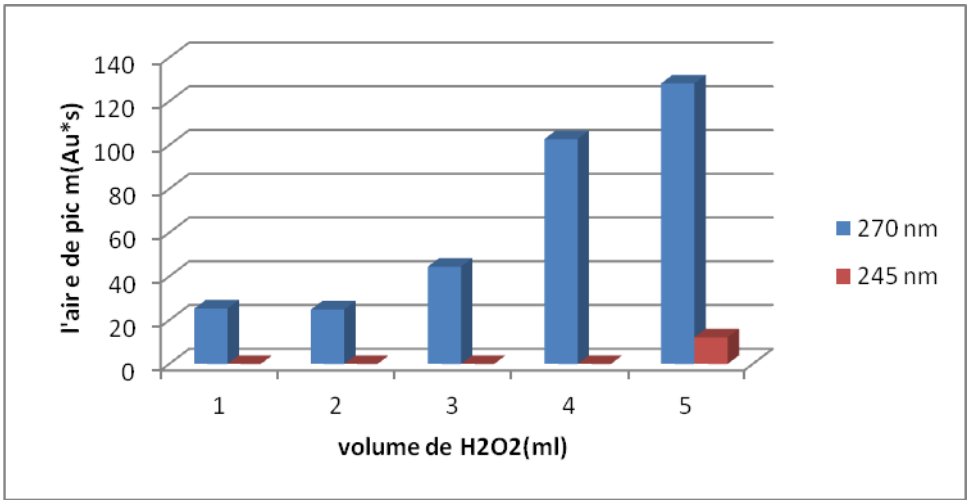


Figure IV.7: la variation de l'aire du pic de catéchol par rapport les volumes de H_2O_2

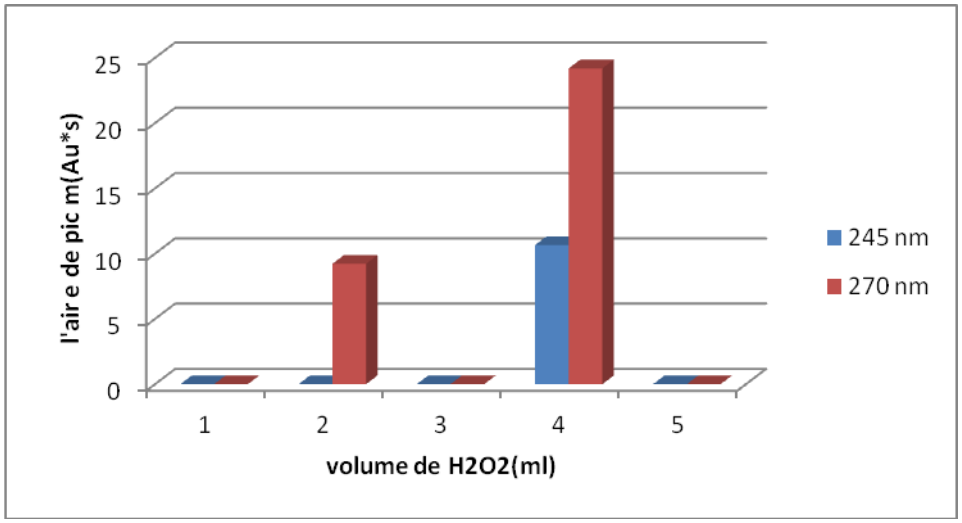


Figure IV.8 : la variation de l'air du pic de hydroquinone par rapport les volumes de H_2O_2

On remarque que la quantité de catéchol augmente avec l'augmentation du volume de H_2O_2. Mais l'apparition d'hydroquinone est seulement pour les volumes (2 et 4ml).

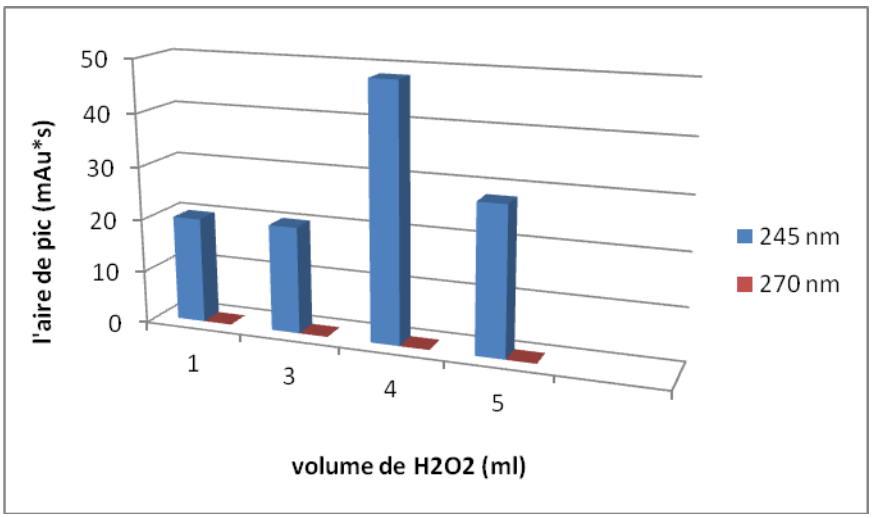


Figure IV-9 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_1 (t_r= 3.4min) par rapport le volume de H_2O_2

On observe que la quantité du produit inconnu correspond le temps de rétention t_r= 3.4 min où les volumes V1=1ml, V_2=2ml et V_3=3ml presque constants, et prend une valeur maximal correspond à 4ml de H_2O_2 et moyenne pour 5ml.

IV.2.3.2 Effet de la durée de la réaction

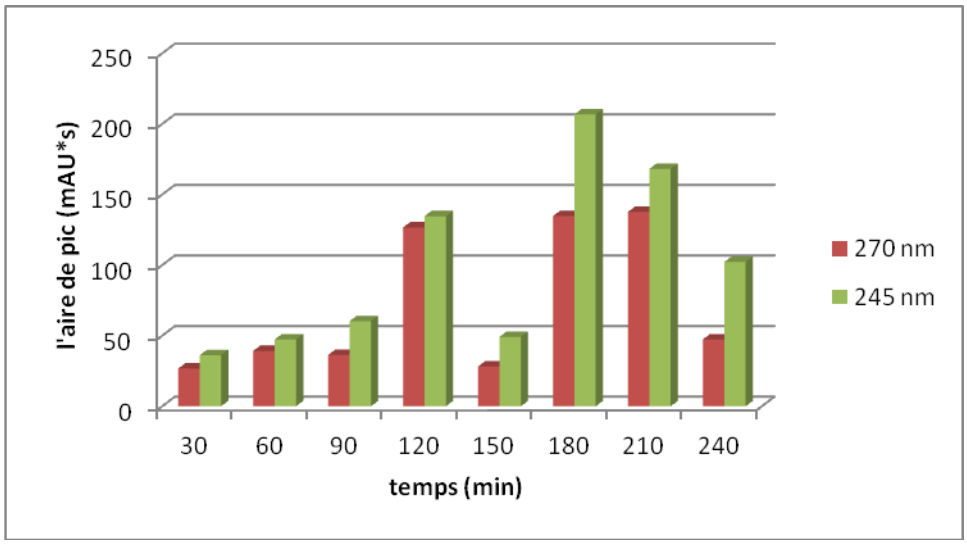


Figure IV.10 : La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (tr= 2,0 min) au cours du temps.

D'après la figure IV.10 on a des quantités considérables d'acide oxalique correspond les temps suivant 120, 210 min avec le maximum à180 min.

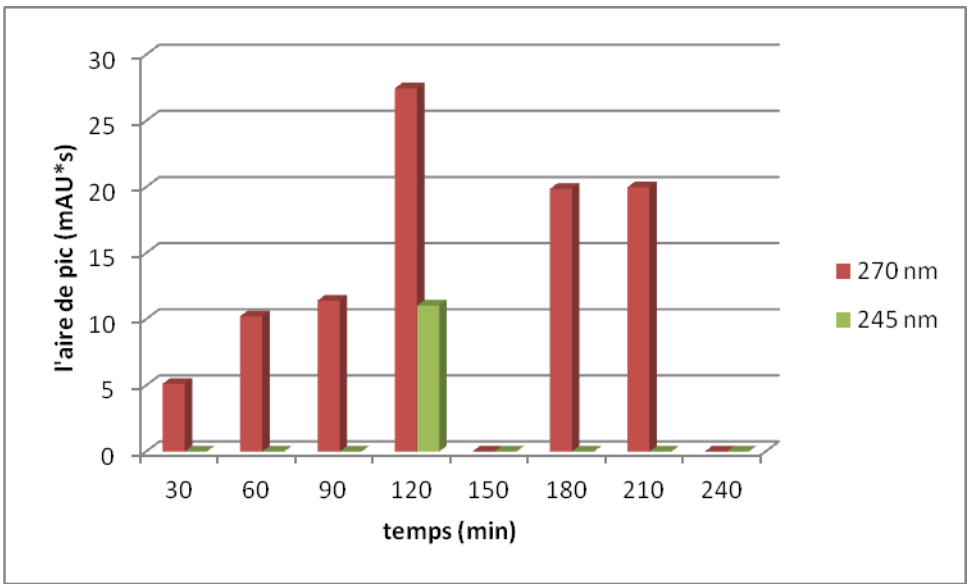


Figure IV.11 : La variation de l'aire du pic d'hydroquinone (t_r= 2,8 min) au cours de temps

D'après la figure IV.11 on des quantités considérables d'hydroquinone correspond les temps suivant 210, 180 min (presque même valeurs) avec une valeur maximale enregistrée à120 min.

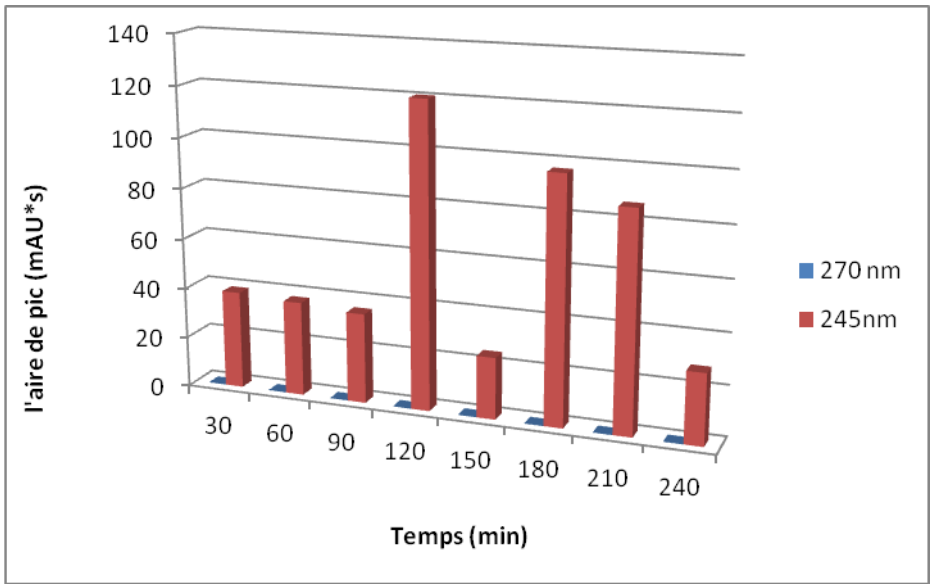


Figure IV.12 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_1 (t_r= 3.4min) au cours du temps

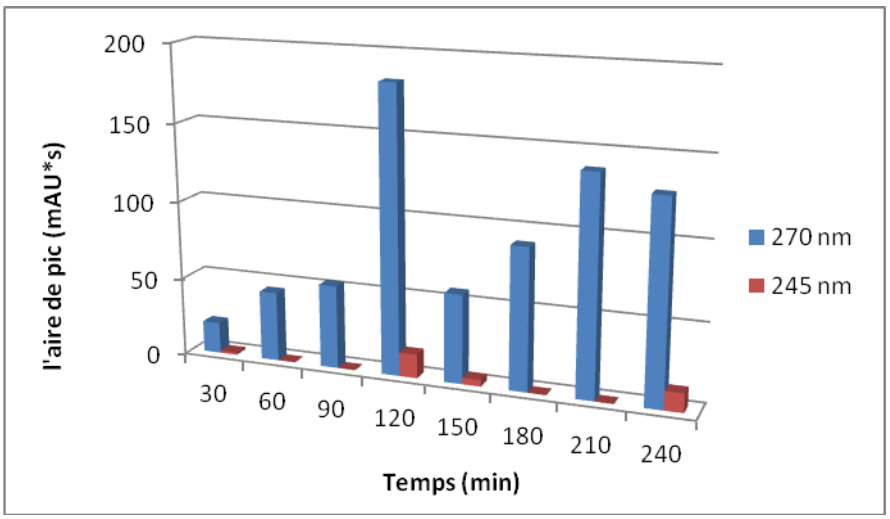


Figure IV.13: La variation de l'aire du pic de catéchol (t_r= 3.8min) au cours du temps

Pour les deux produits (I_1 et catéchol) correspondant les temps (t = 3.4 et 3.8 min) on a aussi pour les mêmes temps enregistré dans les figures précédentes des quantités considérables avec une valeur maximale enregistrée à120 min.

IV.2.3.3 Effet de la masse du catalyseur

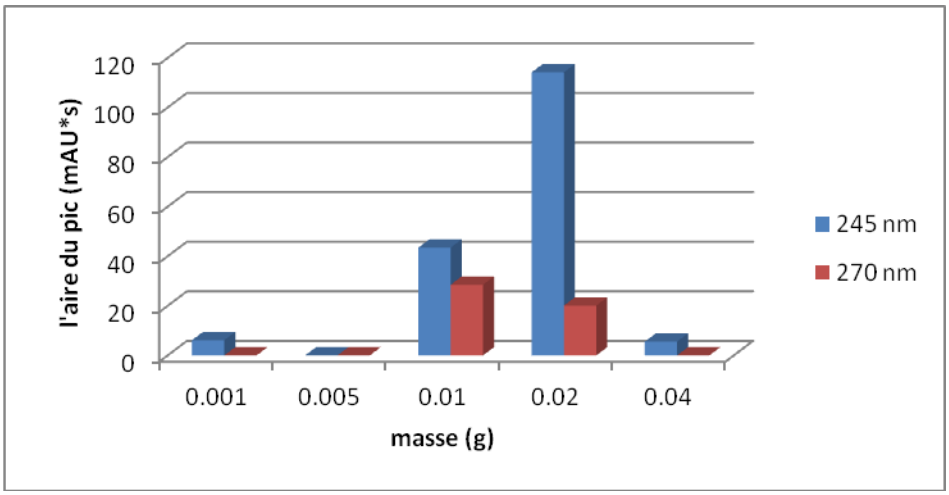


Figure IV.14 : La variation de l'aire du pic d'un produit I_2 (t_r= 1.7min) par rapport la masse de catalyseur

On observe qu'une faible quantité du produit inconnu (I_2) correspond le temps de rétention t_r=1.7 min où les masse m= 0,001; 0,04 g, et apparait clairement suivant les masses m=0.02; 0.01g pour les deux longueurs d'onde $\lambda = 245$ et 270 nm.

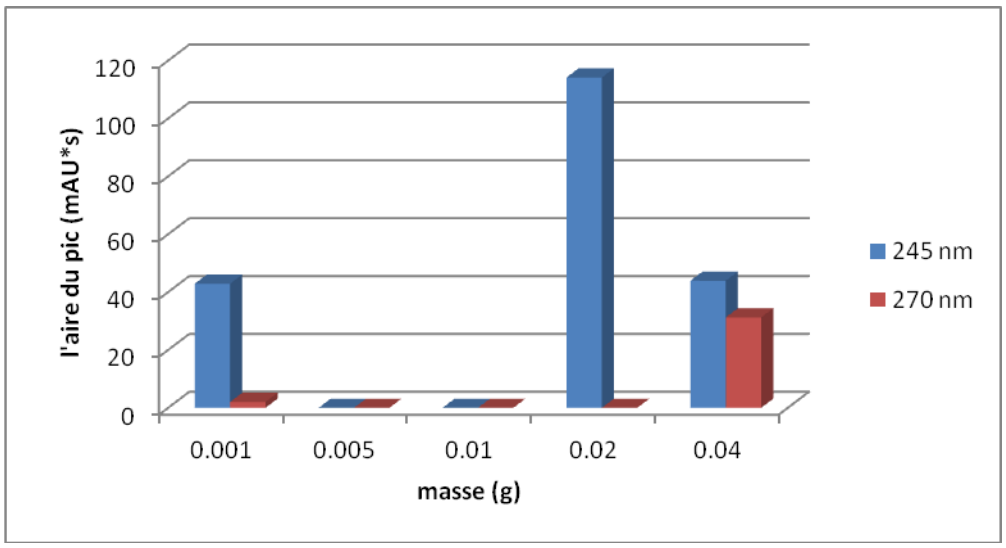


Figure IV.15 : La variation de l'aire du pic d'un produit I_3(t_r= 1.9min) par rapport la masse de catalyseur

On observe que l'apparition de produit inconnu (I_3) correspond le temps de rétention t_r= 1.9 min dans les masses m=0.001 ; 0.005 ; 0.03 ; 0.04 avec une grand quantité correspond la masse 0.02g à 245 nm.

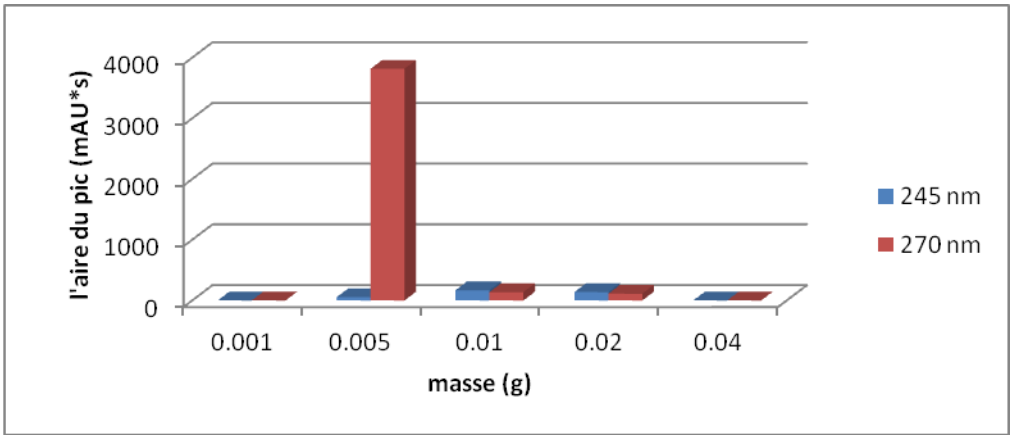


Figure IV.16 : La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (t_r= 2.0 min) par rapport la masse de catalyseur

On observe que l'apparition d'acide oxalique correspond le temps de rétention t_r= 2.0 min dans les masses m= 0,005; 0,01; 0,02 g aux les deux langues d'onde

$\lambda = \quad 245 \; et \; 270nm.$

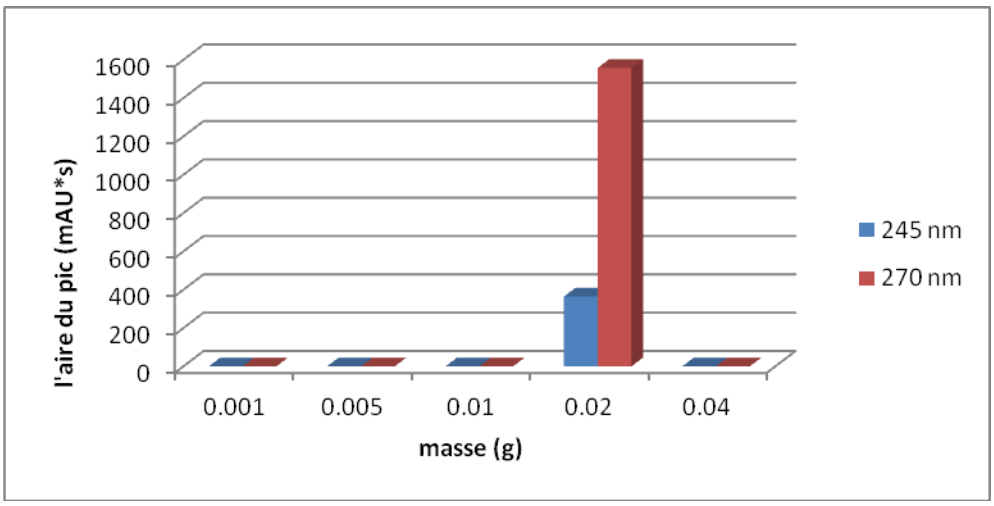


Figure IV.17 : La variation de l'aire du pic d'un produit I_4 (t_r= 2.4min) par rapport la masse de catalyseur

On observe que l'apparition de produit inconnu (I_4) correspond le temps de rétention tr= 2.4 min dans les masses m= 0.02 g dans les deux langueurs d'onde 245 et 270nm mais il est plus grande a $\lambda = 270nm$.

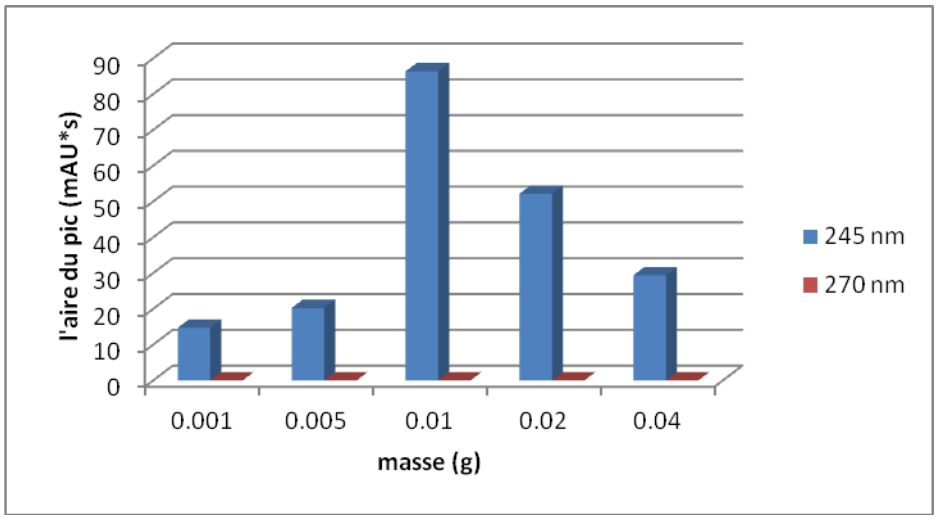


Figure IV.18 : La variation de l'aire du pic d'un produit I_1 (t_r= 3.4 min) par rapport la masse de catalyseur

On observe que l'apparition de produit inconnu (I_1) correspond le temps de rétention tr= 3.4 min dans toutes les masses 0.001à0.04 g. Il y a une grande quantité correspond la masse de 0.01 par pour les autre masses a $\lambda = 245nm$.

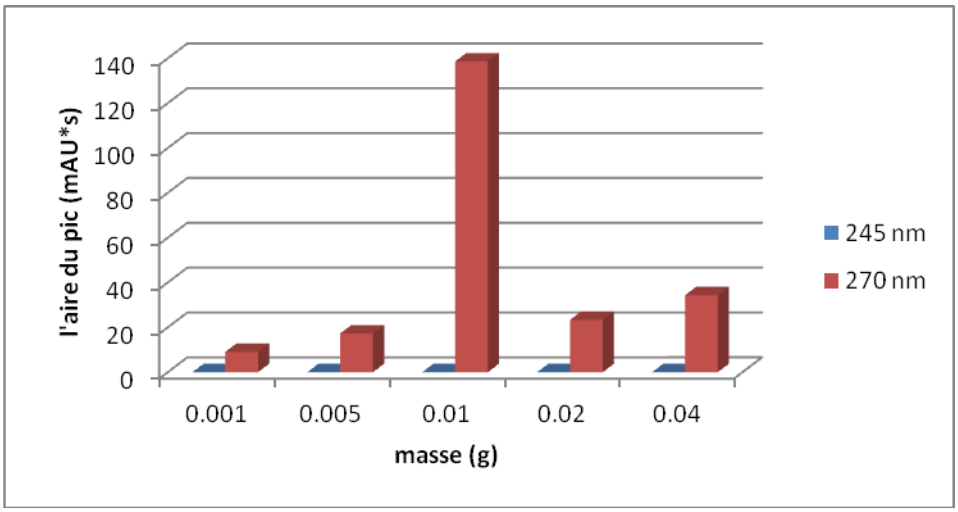


Figure.19 : La variation de l'aire du pic d'un produit I_5 (t_r= 3.6min) par rapport la masse de catalyseur

On observe que l'apparition de ce produit inconnu (I_5) correspond le temps de rétention t_r= 3.6 min dans tous les masses 0.001à0.04 g a $\lambda = 270$. Avec une quantité maximale à 0.01g

IV.2.3.3 Effet de la température

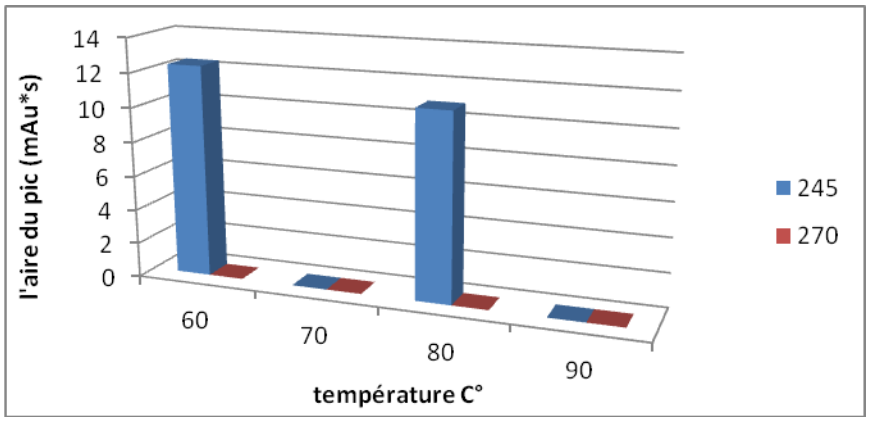


Figure IV.20 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_2 (t_r= 1.7 min) par rapport la température

On observe le produit inconnu (I_2) correspond le temps de rétention (t_r= 1.7 min) dans les deux températures T=60 et 80C° a $\lambda = 245nm$.

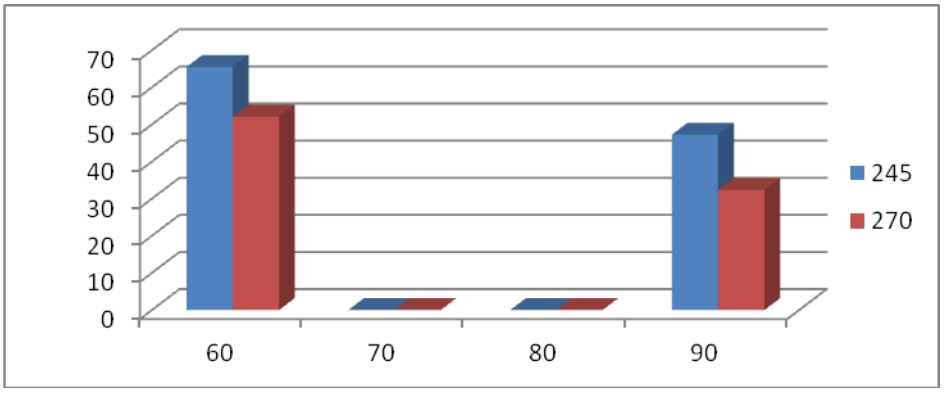


Figure IV.21 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_3 (t_r= 1.9 min) par rapport la température

On observe que l'apparition de produit inconnu (I_3) correspond le temps de rétention t_r= 3.4min est obtenu dans les deux températures 60 et 90 °C pour les deux langueurs 'ondes$\lambda = 245\ et\ 270nm$.

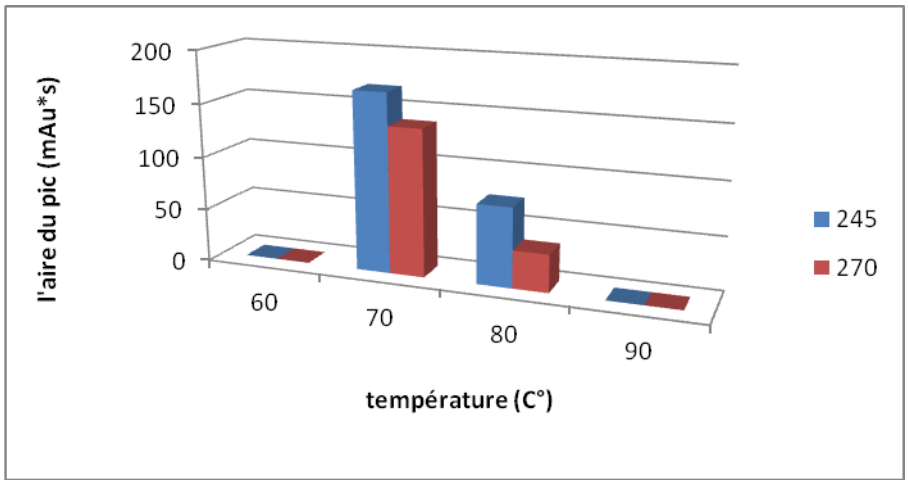


Figure IV.22: La variation de l'aire du pic d'acide oxalique (t_r= 2.0 min) par rapport la température

On remarque que la quantité d'acide oxalique correspond le temps de rétention (t_r= 2.0 min) s'existe seulement à là les deux températures 70 et 80 C° dans les deux langue d'onde $\lambda = 245\ et\ 270\ nm$.

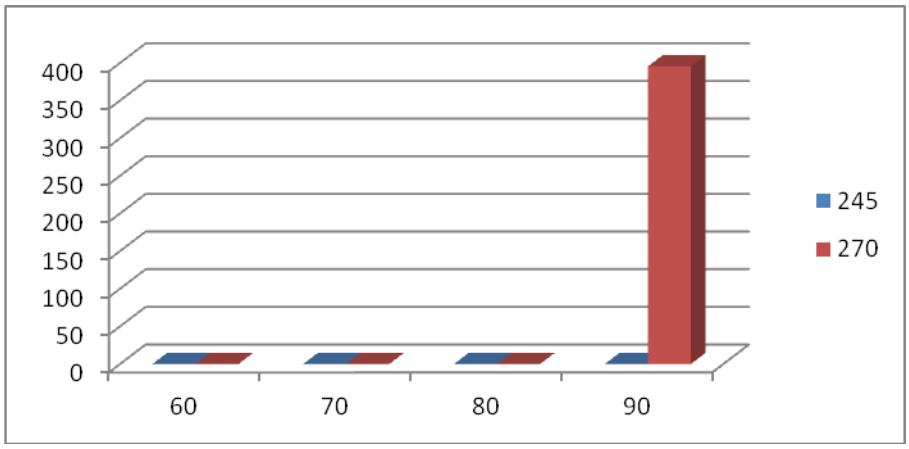


Figure IV.23 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_6 (t_r= 2.2 min) par rapport la température

On observe que l'apparition du produit inconnu (I_6) correspond tr= 2.2min que dans la température 90°C à $\lambda = 270nm$.

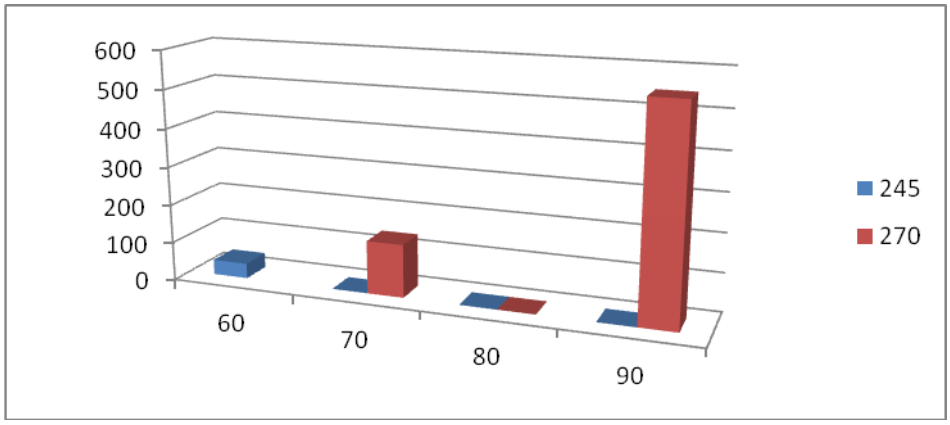


Figure IV.24 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_4 (t_r= 2.4 min) par rapport la température

On observe que l'apparition du produit inconnu (I_4) correspond tr= 2.4 min seulement dans la température de 90°C (grande quantité) et 70°C (faible quantité) a $\lambda = 270nm$.

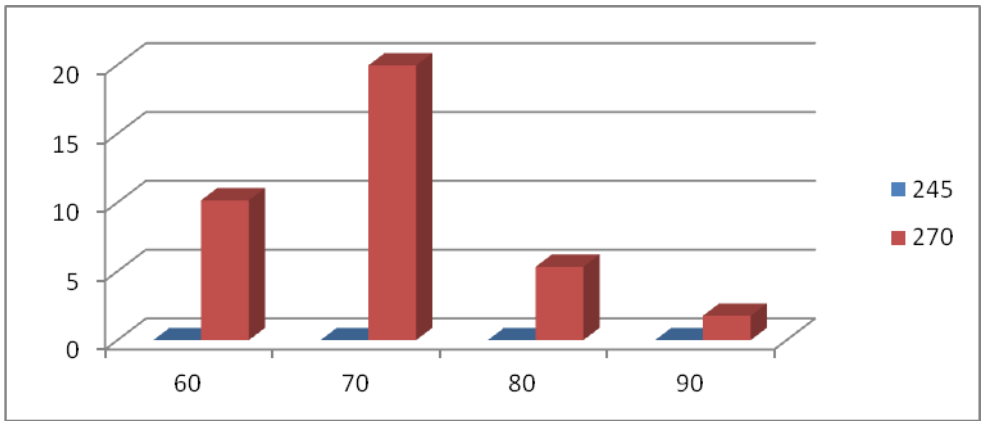


Figure IV.25 : La variation de l'aire du pic de hydroquinone (t_r= 2.8 min) par rapport la température

On observe que l'apparition de la quantité maximale d'hydroquinone (tr = 2.8 min) dans la température 70°C et dans les températures 60, 80 et 90 faible quantité a $\lambda = 270nm$

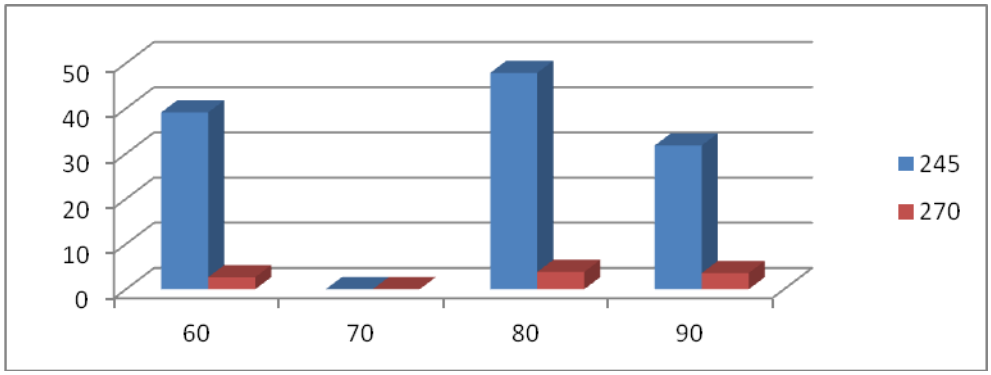


Figure IV.26 : La variation de l'aire du pic d'un produit inconnu I_1 (t_r= 3.4 min) par rapport la température

On observe que l'apparition de la quantité du produit inconnu (I_1) correspond tr= 2.7 min dans les températures 60, 80 et 90C° a $\lambda = 270nm$, et on a une faible quantité a T= 70C°.

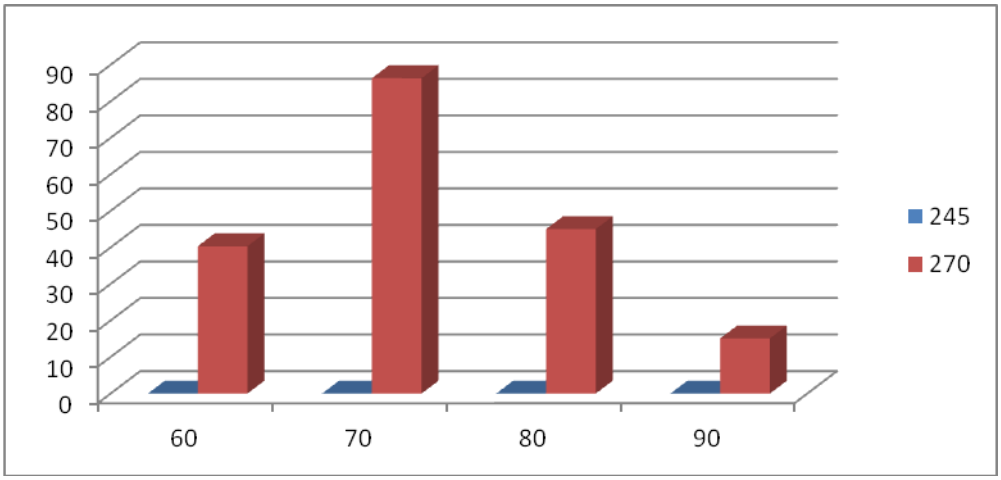


Figure IV.27: La variation de l'aire du pic d'un produit catéchol (t_r= 3.8 min) par rapport la température

D'après la figure IV.27 on observe que le catéchol est appariant à les défirent température, mais on remarque une quantité considérable a la température égale à $70C°$.

Tableau IV.2 : les temps de rétention de quelques sous-produits inconnu

Produit	Tempe de rétention
I_1	3.4
I_2	1.7
I_3	1.9
I_4	2.4
I_5	3.6
I_6	2.2

Conclusion

A partir les résultats précédents, on peut constater la possibilité d'utilisation de l'oxyde mixte de type pyrochlore de formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$, en présence de H_2O_2 (30%) dans la réaction de dégradation de phénol, qui donne un taux de conversion (79%) a la température 90C°, 210min , masse de catalyseur 0,01 g et 5ml de oxydant H_2O_2 .

En obtenant des quantités faible d'hydroquinone, catéchol, acides et un produit non identifiable où des analyses chimiques complémentaires sont nécessitent pour identifier ce produit inconnu.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail ont accompli l'effet catalytique d'oxyde mixte de type pyrochlore de formule $Bi_{1,5}Nb_{1,5}Zn_{0,5}Mn_{0,5}O_7$, leur utilisation comme catalyseur dans la dépollution des matières organiques des eaux telle que le phénol, en phase hétérogène et en présence du peroxyde d'hydrogène(H_2O_2).

Cet oxyde est synthétisé par Mr. Berchid avec la méthode céramique à 1000 °C, et caractérisé par les méthodes d'analyses par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction de rayon X et infrarouge (IR). Cet oxyde est pris toutes les caractéristiques d'un oxyde mixte de type pyrochlore.

Une étude de la littérature relative à la pollution de l'eau et aux techniques de traitements a été effectuée ; Il en résulte que le phénol est un des polluants qui altèrent la qualité des eaux et le plus toxique, les procédés d'oxydation catalytique de ce polluant permettent de transformer en produits moins toxique.

Les résultats de CLHP ont montré que l'ensemble de la solution solide obtenue se comporte comme catalyseurs solides pour la dégradation du phénol. Quelques paramètres ont été étudiés pour optimiser les conditions de dégradation comme la masse de catalyseur, la température, le temps de réaction et le volume de H_2O_2. Les paramètres étudiés ont montré qu'une dégradation avancée est accessible à 70°C et 0.01g de masse de catalyseur BNZM et donné les résultats suivants :

- 64% de taux de conversion par un volume de 5ml de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30%).
- concernant le temps réactionnel, la valeur optimum de taux de conversion (69,5 %) de phénol était trouvée à 210 min. on a aussi l'apparition des produits : acide oxalique de quantité considérable à 180 min, hydroquinone et catéchol et un produit inconnu (tr=3.4 min) à grande quantité à 120 min.

Pour l'optimisation de la masse de catalyseur BNZM on a atteignant 74,1 % de taux de conversion de phénol par 0.02g de la masse de catalyseur. On a également l'apparition des produits : acide oxalique de quantité considérable à 0.005 g, et des produits inconnu

Élévation de température a été influe sur la dégradation avec un taux de conversion de 79 % dans une température 90°. On note également l'apparition des produits : acide oxalique de quantité considérable, hydroquinone et catéchol à 70°C et des produits inconnu.

On note également l'apparition des sous-produits de dégradation à 5ml de peroxyde d'hydrogène 30% : hydroquinone, catéchol (grande quantité) et un produit inconnu (tr=3.4 min).

On noter également l'apparition des produits : acide oxalique de quantité considérable à 180 min, hydroquinone et catéchol et un produit inconnu (tr=3.4 min) acide oxalique de quantité considérable, hydroquinone et catéchol à 70°C et des produits inconnu

Bibliographies

Alejandra. E, (2013). Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO2-CeO2. Thèse doctorat, université poitiers Alpes, Français.

Adaika. K, (2015). Synthèse et caractérisation physicochimique des oxydes la cr1-xcuxo3. Thèse doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.

Arris. S, (2008). Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat**,** Université de Biskra.

Atkins. W & Depouer. P, 1998. Elément de chimie physique .P 201.

Ayral. C, (**2009**). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse doctorat, Université Toulouse.

B

Balaska . A, **(2015).** Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type. Diplôme de doctorat, Université badji mokhtar, annaba .

Belhadj. H, (2011). Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine.

Bellifa . A, (2009). Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_X/TiO_2 et MOx/Al_2O_3 (M=Cr, V). Essai de tests catalytiques, thèse Doctorat, Université aboublkr belkaid Tlmcen et de politiers .

Benbouabdellah. S & Abbas. M, (2015). Oxydation catalytique du phénol par le peroxide d'hydrogène sur les polyoxométallates. Mémoire de master, université akli mohand oulhadj ,Bouira.

Ben saad. L, (**2013**). Étude de la séparation fluroquinolones par HPLC : Application à l'étude de leur dégradation par rayonnement gamma. Mastère**,** Université Tunis El Manar, Tunis.

Benamraoui. F, (**2014**). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister**,** Université Farhat Abbas, Setif.

برشيد عبد السلام.(2014). تركيب ومعايرة محلول صلب جديد من نوع البيروكلور ذو الصيغة $Bi_{1.5}Nb_{1.5}Zn_{1-x}Mn_xO_7$ الماجستير, جامعة محمد بوضياف ,وهران.

Besson. M & Descorme. C, (2007). Oxydation catalytique pour le traitement des polluants organiques. France.

Bonnard. N et al, (2016). "Phénol" Fiche toxicologique n°15 p

Bouacherine. S, (**2013**). Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Magister**,** Université Mohamed Chérif Messaadia , Souk-Ahras.

Bouaziz . K (2014). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse doctorat, université de Toulouse.

Bouazza. F, **(2012).** Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Université Mohamed Boudiaf, Oran.

Bouziane. N, (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine.

C

Chater. E, (2013). Synthèse par voie sol gel et céramique d'oxydes mixtes et applications. Diplôme de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

Choufa . N, (2013). Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de magister, Université Mohammed Cherif essaadia, Souk Ahras.

Claire mollard, (2003). Réussio somdéug de scences. P 124

D

Daffri. A, (2008). Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine. Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine.

Diafi. M, (2013). Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium. Université Mohamed Khider, Biskra.

E

Ehtash. M, (**2011**). Puri cation des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants. Diplôme de doctorat, Université de Rouen, Français. et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradies par des photons de lumière

F

Faradji. A & Blal. N, (2016). Synthèses et caractérisation des oxydes mixtes de type prochlore $Bi_{1,5}Sb_{1,5}Mn_{1-x}Zn_xO_7$ (x=0 ; 0,25 ; 0,5) : Applications catalytiques. Mémoire de Magister, Université Ahmed Daria, Adrar.

H

Haddou. M, (2010). Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Doctorat, Université de Toutouse.

Hadj Salah. N, (2013). Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en litxe. Université Grenoble.

Helali. S, (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques (UV-A /UV-B). Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, Français.

Henache. Z, (2011). Reformage sec du méthane sur des catalyseurs a base de nickel supportes par TiO2, CeO2 et par l'oxyde mixte CeO2, TiO2, Mémoire de magister, Uiversité Mouloud Mammeri ,Tizi-Ouzou.

Henni Koudri. F, (2013). Synthèse et Caractérisation de Composés de Type Pyrochlore naturelle ou artérielle de Formule Bi1.5Sb1.5-xNbxCuO7. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

Huchon. R, (2007). Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs deposes sur dierents supports ("medias") Application a la conception d'un photoreacteur pilote, Diplôme de doctorat, Université Claude Bernard ,Lyon .

I (innsi, 2010)

Idiri. N, (2011). Elaboration d'électrodes modifiées à bas des nanoparticules Ni0.3Co2.7O4 dans une matrice de polyprrole. Application en électrochimie, Mémoire de Magister, université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

Intissar Limam , Angéline Guenne, Mohamed Ridha Driss, Laurent Mazeas. Journal de la Société Chimique de Tunisie, (2010), *12*, 63-70.

K

Kadi Allah. I, (2015). Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation des solutions solides de type pyrochlore (Bi,X)1.5 Sb1.5 (Cu,Y)O 7 ±δ avec X,Y : Cation mono-bi-tri-tétravalent. Mémoire de magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

Kanouri .R & LABIDE. A, (2013). Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université kasdi merbah , Ouargla

Khalfaoui.a (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Mémoire doctorat, université Mentouri de Constantine.

Korichi. H, (2014). Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de type pyrochlore de formule Bi1.5Nb1.5Cu1-x ZnxO7 : application catalytique. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

L

Lebid. M, (2016). Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium. Diplôme de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.

Leboukh . S. Etude comparative entre la cinétique d'oxydation du phénol par la tyrosinase libre et immobilisée dans le gel d'alginate de calcium. Doctorate, Avenue Hassen Badi, El-Harrach, Alger.

M

Messrouk. M, (2001). Contribution à l'évaluation et au traitement du eaux usées dans la région de Ouargla: Cas des composés phénoliques. Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah, Ouargla .

Mokrani. O, (2012). Elaboration et caractérisation d'un matériau a base de zircone . Mémoire de Magister**,** université mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

P

Phuong Thu Le, (2013). Oxydation en voie humide des effluents des distilleries d'alcool à partir de canne à sucre en présence de catalyseurs Ru et Pt supportés es sur TiO2 ou ZrO2 Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, Français.

Pizzaro. K, (2011). Lettre d'intormation innovation fluides supercritiques. N° 7.

R

Radji. G, (2015). Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde : application en catalyse. Mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf, Oran.

T

Terki Hassaine. F, (2013). Influence de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques du composé pyrochlore de formule Bi1.56 Sb1.48 Co0.96 O7. Mémoire de Magister, université Mohamed Boudiaf, Oran.

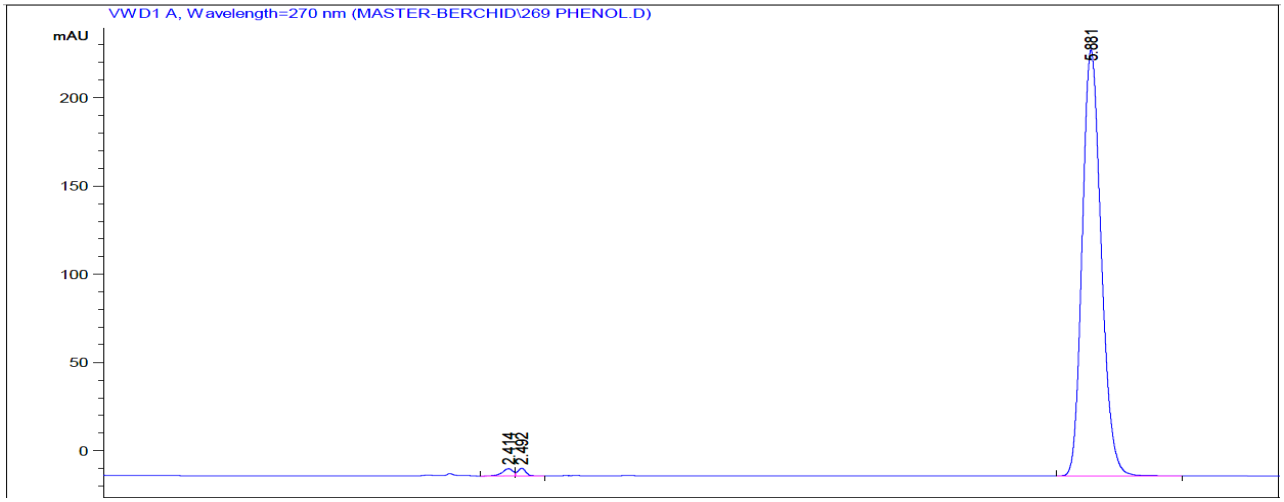
Z

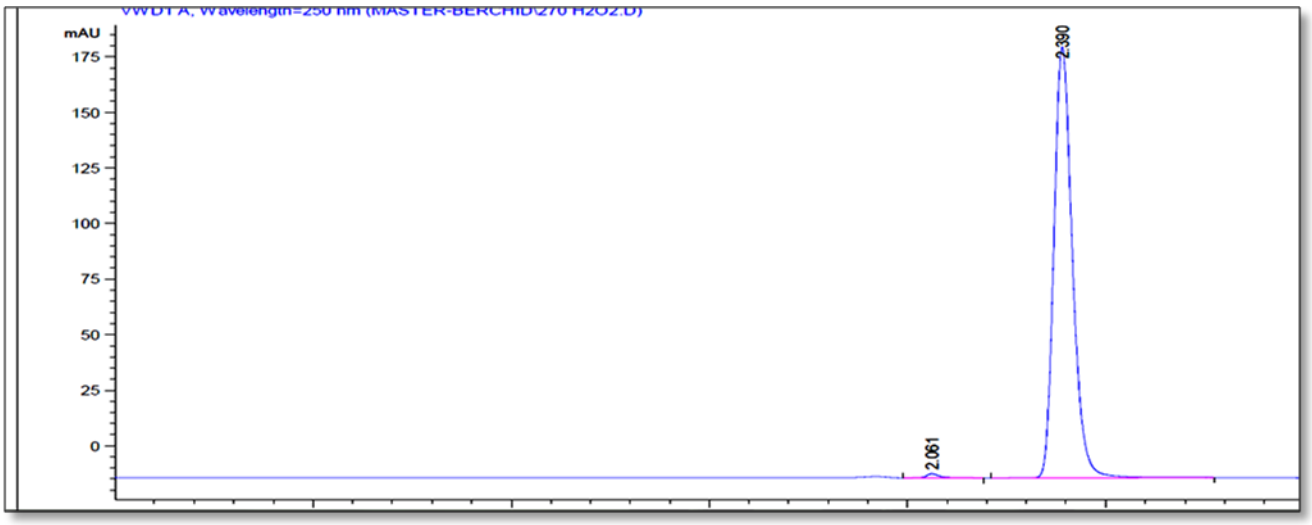
Zemmouri. S, (2012) .Etude d'une variété de solutions solides binaires traitées par la méthode des sous réseaux de Hillert. Mémoire de Magister**,** Université El-Hadj Lakhdar, Batna.

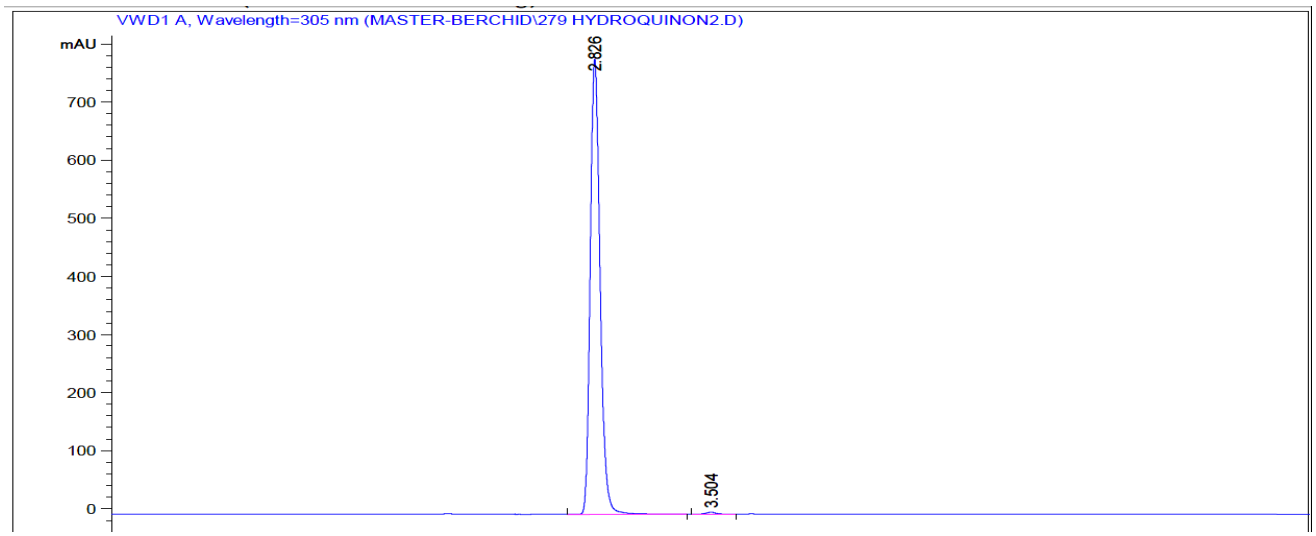
Zouaoui. K, (2014). Synthèse et caractérisation physique et chimique de Composés de Type Pyrochlore de Formule générale Bi1.5Sb1.5Zn1-xCuxO7. Mémoire de Magister, Université Mohamed Boudiaf, Oran.

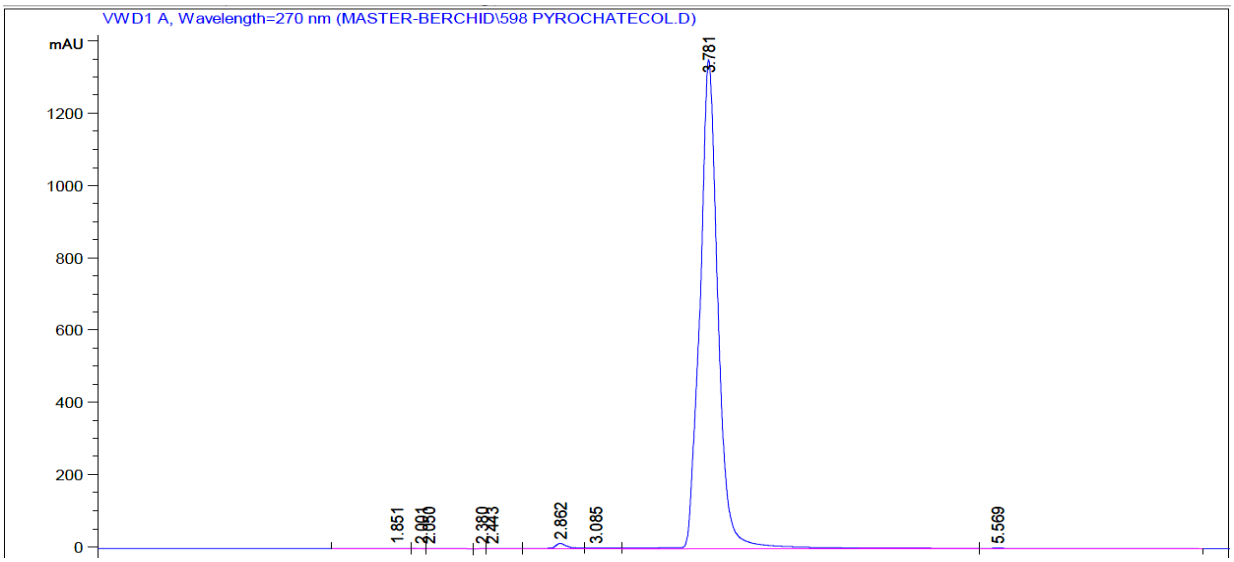
Annexes

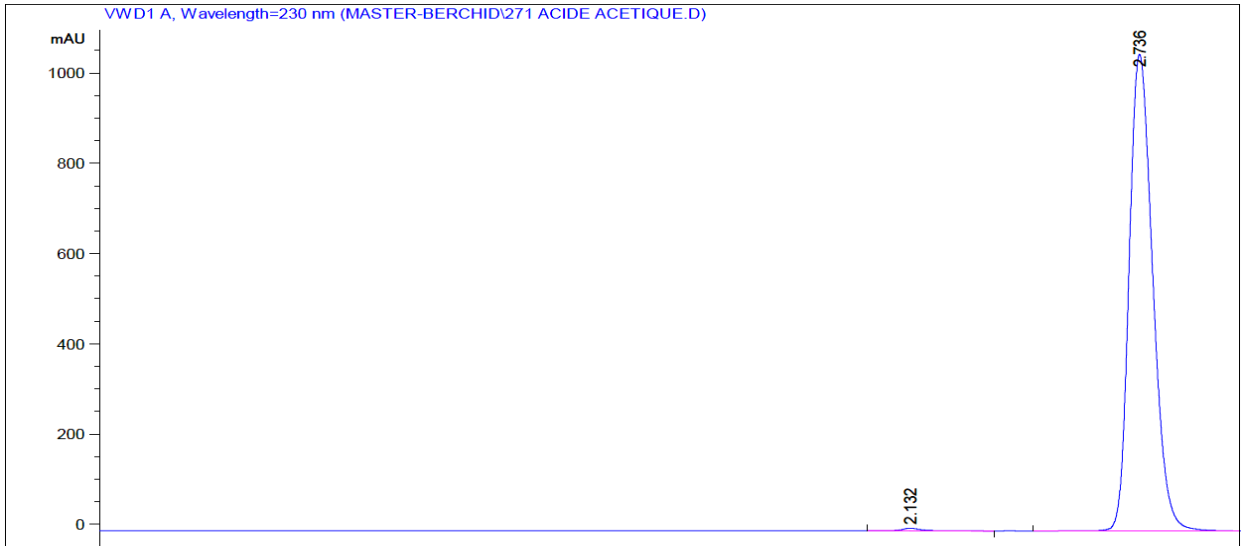
Les chromatogrammes des étalonnes (phénol ;H_2O_2; hydroquinone ; catéchol ; acide acétique ; acide oxalique ; acide formique) sont respectivement :

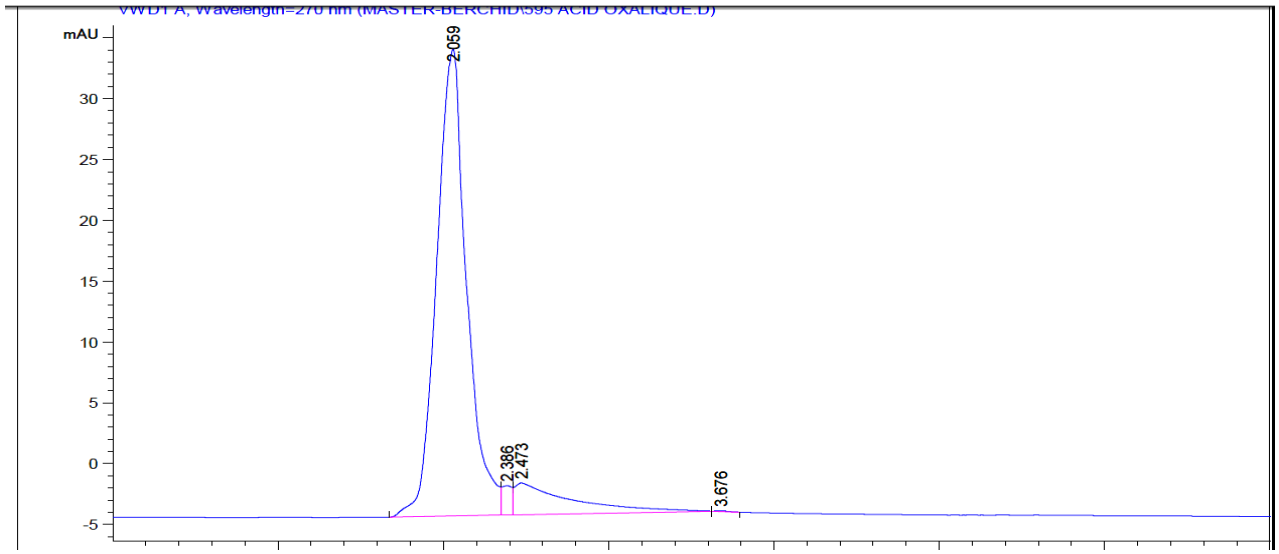


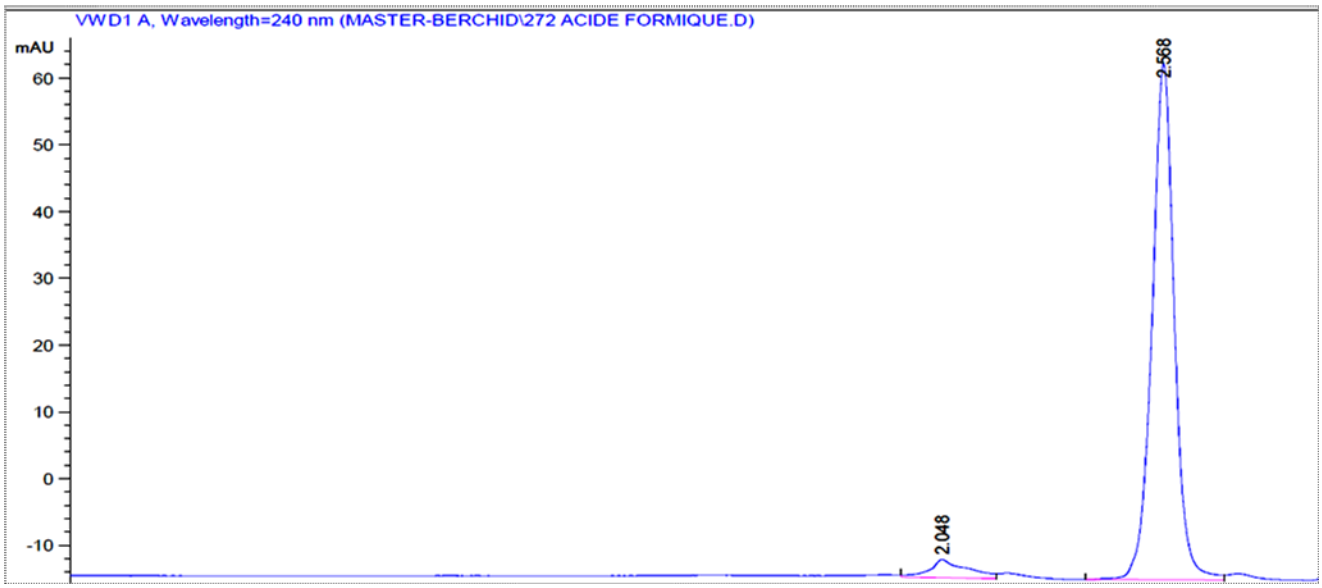





VWD1 A, Wavelength=270 nm (MASTER-BERCHID\598 PYROCHATECOL.D)
mAU
1200
1000
800
600
400
200
0
3.781
1.851
2.862
3.085
5.569


VWD1 A, Wavelength=230 nm (MASTER-BERCHID\271 ACIDE ACETIQUE.D)
mAU
1000
800
600
400
200
0
2.736
2.132


mAU
30
25
20
15
10
5
0
-5
2.059
2.386
2.473
3.676


VWD1 A, Wavelength=240 nm (MASTER-BERCHID\272 ACIDE FORMIQUE.D)
mAU
60
50
40
30
20
10
0
-10
2.048
2.568