

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 la dégradation du phénol par l'utilisation de l'oxyde d'Antimoine
de formule Sb_2O_3

Soutenu le :

Présenté par :

M^{elle} BOUALLALA Halima

M^{elle} BOUMEZRAG Henen

Membres de Jury

Président:

Mr, KALLOUM Slimane Univ ADRAR

Encadré par :

Mr, BERCHID Abdeselem Univ ADRAR

Examineur

Mr, YOUNSI Maamer Univ ADRAR

Année Universitaire 2016/2017

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail
À mes chers parents,
Que dieu les protège
À mes frères et sœurs
À tous mes amis et collègues.*

HALIMA

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail
À mes chers parents,
Que dieu les protège
À mes frères et sœurs
À tous mes amis et collègues.*

HENEN

Remerciement

Avant tous, nous remerciant DIEU qui m'a donné la force, le courage et la patience pour réaliser ce modeste travail. Ce travail a été réalisé au département de sciences matière L'Université Ahmed Draia Adrar. À ce titre, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

*Nous remercie mon encadreur * BERCHID Abdeselem * pour ses orientations constructives vers une vision appropriée de voir les choses ainsi que la façon de traiter et savoir surmonter les difficultés rencontrées par ses conseils riches et sa contribution durant les périodes de consultation.*

Nous tiens à exprimer mes profondes gratitudees à « Mr. KALLOUM Slimane » pour l'honneur qu'il nous fait en acceptons de présider le jury du ce mémoire et pour et ses conseils. Ainsi que « Mr. YOUNSI Maamer » qui a bien accepté de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre promoteur, Monsieur A. MOUMNI pour l'aide compétente qu'il nous a apportée, pour sa patience, sa confiance, son encouragement, et son oeil critique qui nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections de notre mémoire, nous le remercions vivement.

Sommaire

Sommaire

I.Introduction générale	01
I.1.Introduction	03
I.2. Définition de les oxydes.....	03
I.3. Classification chimique des oxydes	04
I.3.1. Les oxydes normaux	04
I.3.1.1.Les oxydes basiques	04
I.3.1.2. Les oxydes acides.....	04
I.3.1.3. Les oxydes salins	05
I.3.1.4. Les oxydes amphotères (indifferent.....	05
I.3.2. Les peroxide.....	06
I.3.3. Les sous oxydes	06
I.3.4.Les oxydes mixtes.....	07
I.4. Classification structural des oxydes	07
I.4.1. Les pérovskites :	07
I.4.2. Les spinelles	08
I.4.3. Les pyrochlores	09
I.5. Préparation des oxydes.....	10
I.6. caractéristique des oxydes.....	11
I.7.L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)	11
I.7.1. Généralités	11

I.7.2. Historique	12
I.7.3. Caractéristiques générales de Sb_2O_3	13
I.7.4. La structure d'oxyde d'antimoine	14
I.7.5. Spectre de diffraction aux rayons X de Sb_2O_3	15
I.8. Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde d'antimoine	15
I .8.1 Les propriétés physiques	15
I .8.2 Propriétés chimiques	16
I .9. Principes de production	16
I.10. Utilisations	17
Conclusion	18
Bibliographie	19
II.1 Introduction	20
II.2 Généralité sur les phénols	20
II.2.1 Historique	20
II.2.2 Définition	20
II.2.3 Classification des phénols	21
II.2.3.1 Les phénols simples	21
II.2.3.2 Les polyphénols	22
II.2.4 Propriétés du phénol	23
II.2.4.1 Propriétés physicochimiques	23
II.2.4.2 Propriétés oxydantes	24
II.2.4.3 Propriétés acido-basiques	24

II.2.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité	25
II.2.5.1 Impact sur les eaux	25
II.2.5.2 Impact sur le sol.....	26
II.2.5.4 Impact sur l'atmosphère	26
II.3.1 Procédés classiques.....	27
II.3 Les procédés de dégradation.....	27
II.3.1.1 Procédés biologiques	27
II.3.1.1.1 Biodégradabilité du phenol.....	27
II.3.1.1.2 Procédés de dégradation biologique	27
II.3.1.2 Procédés d'oxydation classique.....	28
II.3.1.2.1 Incinération	28
II.3.1.2.2 Oxydation par Voie Humide.....	29
II.3.1.2.3 Chloration et ozonation.....	29
II.3.2 Procédés d'oxydation avancés POA.....	30
II.3.2.2 Principaux procédés d'oxydation avances.....	31
II.4 Procédés photo-catalytiques hétérogènes	32
II.4.1 Catalyse.....	32
II.4.1.1 Catalyse homogène	32
II.4.1.2 Catalyse hétérogène	33
II.4.2 Concepts sur l'adsorption	33
II.4.2.1 Définition	33
II.4.2.2 Les différentes étapes de l'adsorption	34
II.4.2.3 Mode d'adsorption	34
II.4.2.3.1 La physisorption	34

II.4.2.3.2 La chimisorption.....	34
II.5 Conclusion	35
Bibliographique	36
III.1 Introduction	39
III.2 Techniques et méthodologies expérimentales	39
III.2.1 Molécule traitée(le polluant), catalyseurs et oxydant.....	39
III.2.1.1 Le polluant : le phenol.....	39
III.2.1.2 Le catalyseur : oxyde d'antimoine	39
III.2.2 mode opératoire.....	40
III.2.3 Analyse de solutions obtenues par la méthode chromatographie Haute..	
Performance en phase Liquide HPLC	41
III.2.3.1 Description de la technique d'analyse.....	41
III.2.3.2 Principe de l'HPLC	42
III.2.3.3 Les conditions d'analyse des HPLC utilisées	43
III.3 Résultats expérimentaux et Discussion	43
III.3.1 Courbe d'étalonnage	44
III.3.2 Dégradation du phenol	44
III.3.2.1 Dégradation de phénol sans catalyseur Sb_2O_3 en présence H_2O_2	45
III.3.2.3 Dégradation de phénol en présence l'oxydant H_2O_2 catalyseur et Sb_2O_3	45
III.3.3.3.1 Influence de temps de réactionnelle sur la dégradation du phenol.....	46
III.3.3.3.2 Influence du volume du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	47
III.3.3 Etude qualitatif et quantitatif des sous-produits connus.....	47
III.3.3.1 Hydroquinone.....	48
III.3.3.1.1 variation de surface de pic d'hydroquinone en fonction des volumes de H_2O_2	48
III.3.3.1.2 variation de la surface d'hydroquinone en fonction de temps	49
III.3.3.2 pyrocatechol	49

III.3.3.2.1 variation de surface pyrocatechol en fonction des volumes de H ₂ O ₂	49
III.3.3.2.2 variation de surface pyrocatechol en fonction des volumes de temps	50
III.3.4 Etude des surfaces de dégradation catalytique du sous produit inconnu	51
III.3.4.1 Les sous produit qui apparait dans le volume et le temps	51
III.3.4.2 Le sous-produit qui apparait seulement par la variation du volume de H ₂ O ₂	53
III.3.4.3 Les sous-produit qui apparait seulement par la variation de temps réactionnel	54
III.4 Conclusion	56
Bibliographie	57
Conclusion générale	58

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : formule structural d'un oxyde.....	04
Figure I.2. La structure idéal d'oxyde pérovskites	08
Figure I.3. La structure idéal d'oxyde spineless	08
Figure I.4. Structure de pyrochlore $A_2B_2O_7$	09
Figure I.5: La poudre d'antimoine Sb_2O_3	12
Figure I-6 : La structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite	14
Figure I-7 : Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite.....	15
Figure II-1 : Structure moléculaire du phenol.....	21
Figure II-2 : Effet oxydant de l'air sur le phenol	24
Figure II-3 : Stabilité de résonance de l'ion phénolate	24
Figure III-1 : Montage de synthèse	40
Figure III-2 : centrifugeuse	41
Figure III.3 : Schéma de principe de l'HPLC	42
Figure III.4. Courbe d'étalonnage.....	44
Figure III.5 variation du taux conversion de dégradation du phénol avec H_2O_2 sans Sb_2O_3 en fonction de temps.....	45
Figure III.6 variation de taux conversion de dégradation en fonction de temps.....	46
Figure III.7 variation du taux conversion de dégradation du phénol en fonction des volumes de H_2O_2	47
Figure III.8 variation de surface d'hydroquinone en fonction des volumes de H_2O_2	48
Figure III.9 : variation de la surface d'hydroquinone en fonction de temps.....	49
Figure III.10 variation de surface pyrocatechol en fonction desvolumes de H_2O_2	49

Figure III.11 : variation de surface pyrocatechol en fonction de temps	50
Figure. III.12 variation de surface Inconnu X1 en fonction de volume et de temps	51
Figure III.13 variation de surface Inconnu X2 en fonction de volume et de temps	51
Figure III.14 variation de surface Inconnu X3 (tr = 3.4 min) en fonction de volume et de temps	52
Figure III.15 variation de surface Inconnu Y1 en fonction des volumes de H ₂ O ₂	53
Figure III.16 variation de surface Inconnu Z1 en fonction de temps.....	54
Figure III.17 variation de surface Inconnu Z2 en fonction de temps.....	54
Figure III.18 variation de surface Inconnu Z3 en fonction de temps.....	55

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Constantes physiques des constituants inorganiques	13
Tableau II-1 : Propriétés physicochimiques du phenol.....	23
Tableau II-4 : Principaux procédés d'oxydation avancés	31
Tableau III-1 : Valeurs du temps de rétention t_r	43
Tableau III -2: le pH du mélange réactionnel	45

Liste des abbreviations

Liste des abréviations

Sb_2O_3 : l'oxyde antimoine

C_3O_2 : Sous-oxyde de carbone

B_6O : Sous-oxyde au bore

Rb_9O_2 :Sous-oxyde de rubidium

SiO_x :Sous-oxyde de silicium

Cov : composé organique volatil

DBO : demande biochimique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

OVH : L'oxydation par voie humide

HClO : l'acide hypochloreux

POA : Procédés d'oxydation avancés

OPH : Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène

H_2O_2 : peroxyde d'hydrogène

HO^\bullet : radicaux hydroxyles

HPLC : chromatographie Haute Performance en phase Liquide

mAU : masse absorbance unité

DRX : diffraction de rayon X

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les déchets industriels, suivant le type d'activité qui les produit, contiennent une très grande variété de polluants en concentrations suffisamment élevées pour constituer une source importante de pollution. Parmi les polluants les plus importants, on trouve les composés phénoliques, substances très toxiques qui se retrouvent fréquemment dans les eaux usées dû à leur grande variété. Ces composés sont difficilement biodégradables, ce qui empêche dans de nombreuses occasions, l'utilisation des méthodes conventionnelles de traitement d'eaux usées.

Cet état de fait entraîne l'utilisation d'autres traitements qui garantissent l'élimination effective du polluant sans influence appréciable sur le coût du processus. Ce processus se doit par ailleurs de garantir la réutilisation de l'eau traitée ou sa décharge dans la nature sans que cette dernière n'en soit affectée [1].

Plusieurs technologies sont utilisées pour l'élimination des polluants organiques industriels basés sur des traitements biologiques, physiques et chimiques. Les procédés biologiques sont longs et très coûteux. Les procédés physiques sont très peu utilisés vu le coût du matériel demandé pour ces techniques et les faibles rendements obtenus [2].

Les procédés d'oxydation catalytique en phase aqueuse semblent apporter une solution efficace et moins coûteuse. Sur ce principe les chercheurs ont étudié l'activité catalytique de divers types de catalyseurs dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux. Ils ont montré que le taux de conversion du phénol dépend des conditions opératoires, de l'agent oxydant et de la composition des catalyseurs utilisés lors de la réaction [1].

L'objectif de ce travail est l'étude de l'oxydation - oxydation d'avancée- du phénol par oxyde d'antimoine en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Cette étude est structurée en trois chapitres et une conclusion générale :

Le premier chapitre fait état des connaissances concernant les oxydes, description de la structure, en suite ont expliqué en détails l'oxyde antimoine (Sb_2O_3).

Le deuxième chapitre explique la généralité sur le phénol et ses dérivés et les différents procédés de la dégradation du phénol.

Le troisième chapitre est axé sur les performances catalytiques d'oxyde antimoine (Sb_2O_3) dans la réaction d'oxydation du phénol en présence le peroxyde d'hydrogène. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

Nous terminons cette étude par une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus.

Bibliographie

[1] Santiago Esplugas, Jaime Gimenez, Sandra Contreras, Esther Pascual, Miguel Rodriguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, Water Research 36 (2002) 1034–1042.

[2] Ben bouabdellah Salima, Abbas Malika, oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les polyoxométallates, mémoire de master Université AklimohandOulhadjBouira année 2015.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I :
Les oxydes et l'oxyde
d'antimoine

I.1.Introduction

Dans ce chapitre on parle premièrement sur les oxydes : définitions, description de la structure, les classifications chimique, structural, comment préparation avec quelque exemple et domaine d'application, en suite on a expliqué en détails l'oxyde antimoine (Sb_2O_3) utilisés dans le côté pratique.

I.2. Définition des oxydes

On désigne sous le nom d'oxyde simple, les combinaisons binaires de l'oxygène avec les corps simples, non-métaux et métaux ; les oxydes mixtes sont, le résultat d'une combinaison de l'oxygène avec deux ou plusieurs métaux.

Les oxydes interviennent sous forme de petites particules dans les suspensions colloïdales et les réactions superficielles qui se produisent au contact d'une solution d'acidité donnée contrôlent les interactions entre particules et donc la stabilité de la suspension.

Ils jouent le rôle fondamental dans les phénomènes de corrosion et déterminent les propriétés macroscopiques des surfaces réelles : frottement, lubrification...etc.

Ils sont aujourd'hui souvent utilisés comme supports membranaires dans diverses met les oxydes sont également de bons catalyseurs, largement utilisés en pétrochimie et servent de supports de couche minces métalliques de couche d'interaction dans les dispositifs électroniques, de supports de couches polymériques greffés, et dans de nombreux cas apparaissent comme l'un au moins des constituants d'une interface.

Modes de séparation telle la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration ou l'osmose inverse en raison de leur bonne porosité [1].

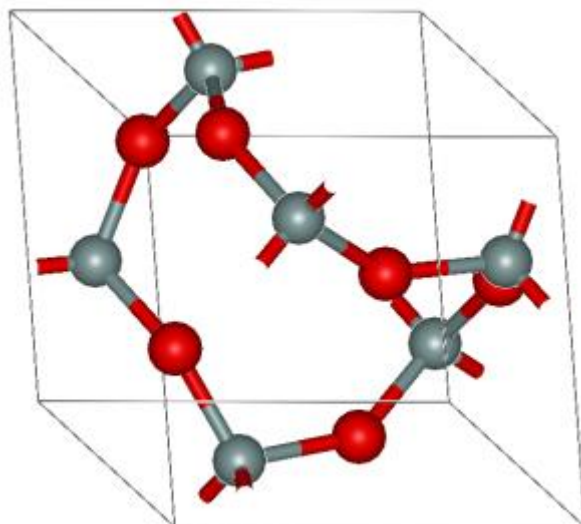


Figure I.1 : formule structural d'un oxyde [1].

I.3. Classification chimique des oxydes

I.3.1. Les oxydes normaux

L'étude des propriétés très variées des oxydes normaux (métalliques) a conduit à distinguer les grandes catégories :

I.3.1. 1. Les oxydes basiques

Sous l'action des acides, ils donnent des sels du métal ; ce sont les plus nombreux et on peut citer : les oxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux (Na_2O , CaO) qui, par action de l'eau, donnent les hydroxydes (NaOH , $\text{Ca}(\text{OH}_2)$) on les appelle oxydes suivis du nom du métal.

Propriétés :

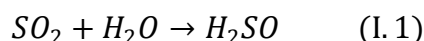
1. Ne réagissent pas avec les bases.
2. Réagir avec des acides pour former du sel et de l'eau.
3. Les oxydes de base sont habituellement insolubles dans l'eau. Ceux qui se dissolvent dans l'eau forment des solutions alcalines.

I.3.1. 2. Les oxydes acides

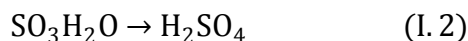
Ce sont généralement des oxydes de métaux ou la valence du métal est anormalement élevée, ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables, ils sont toujours des oxydants.

On peut citer des exemples suivants :

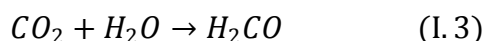
Acide sulfureux



Acide sulfurique



Acide carbonique

**Propriétés :**

1. Ne pas réagir avec les acides.
2. Réagir avec des bases et des alcalis pour former du sel et de l'eau.
3. Dissoudre dans de l'eau pour former des solutions acides.
4. Habituellement, les gaz à la température ambiante.

I.3.1. 3. Les oxydes salins

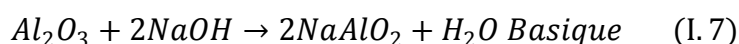
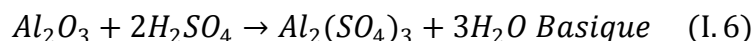
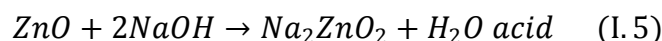
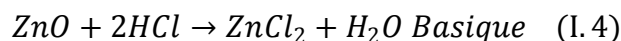
Plus nombreux, ils peuvent être considérés comme résultant de l'union de deux oxydes métalliques du même métal, l'un jouant le rôle d'anhydride et l'autre d'oxyde basique. Ainsi l'oxyde salin (Fe_2O_3 , FeO) et le minimum (Pb_3O_4) comme (PbO_2 , $2PbO$).

I.3.1. 4. Les oxydes amphotères (indifférents)

Quelquefois appelés amphotères, ils se comportent comme des oxydes basiques avec les acides vis-à-vis des alcalins.

Oxydes amphotères Lorsqu'ils réagissent avec un acide, ils produisent du sel et de l'eau, montrant des propriétés basiques. Tout en faisant réagir avec des alcalis, ils forment du sel et de l'eau présentant des propriétés acides,

Par exemple :

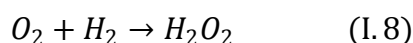


Propriétés :

1. Réagir avec les acides et les bases pour former du sel et de l'eau.

I.3.2. Les peroxyde

Ce sont des oxydes qui contiennent plus d'oxygène que ne l'exige le degré d'oxydation de l'élément ; sous l'action d'une solution acide, ils libèrent du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) et c'est pourquoi on leur attribue le groupement -O-O- (point péroxo) dans leur formule. Par exemple le peroxyde de sodium "Na-O-O-Na".



I.3.3. Les sous oxydes

Les sous-oxydes sont une classe d'oxydes dans laquelle l'élément électropositif est en excès par rapport aux oxydes "normaux". [1] Lorsque l'élément électropositif est un métal, les composés sont parfois appelés « riches en métal ». Ainsi, l'oxyde normal de césium est Cs₂O, qui est décrit comme un sel Cs + d'O⁻². Un sous-oxyde de césium est Cs₁₁O₃, où la charge sur Cs est clairement inférieure à +1, mais l'oxyde est encore décrit comme O⁻². Les sous-oxydes comportent généralement une liaison étendue entre l'élément électropositif, ce qui conduit souvent à des grappes.

Des exemples de sous-oxydes comprennent

Sous-oxyde de carbone, C₃O₂ ;

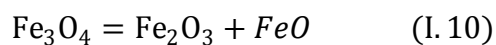
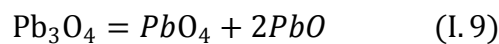
Sous-oxyde au bore, B_6O ;

Sous-oxyde de rubidium, Rb_9O_2 ;

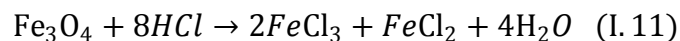
Sous-oxyde de silicium, SiO_x ($x < 2$) [2].

I.3.4. Les oxydes mixtes

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, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [3].



Lors d'un traitement avec un acide, les oxydes composés donnent un mélange de sels.



I.4. Classification structural des oxydes

Les oxydes sont classés structurellement en trois familles :

I.4.1. 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 ...). La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue GUSTAVE ROSE, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précis, Titanate de calcium $CaTiO_3$ mais le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique. Les pérovskites sont les minéraux

les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro-céramiques), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques (où l'ensemble d'ions, plutôt que les électrons migrent dans le cristal), conductrices de type métallique et supraconductrices.

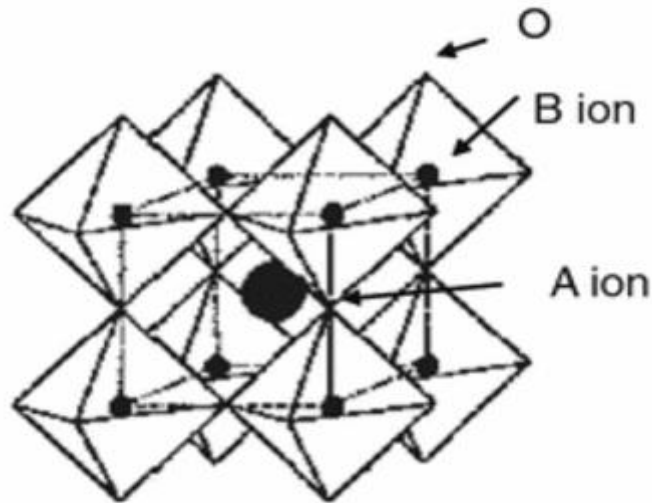


Figure I.2. La structure idéal d'oxyde pérovskites [4].

I.4.2. 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 formés 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 $MnCo_2O_4$).

Spinel AB_2O_4

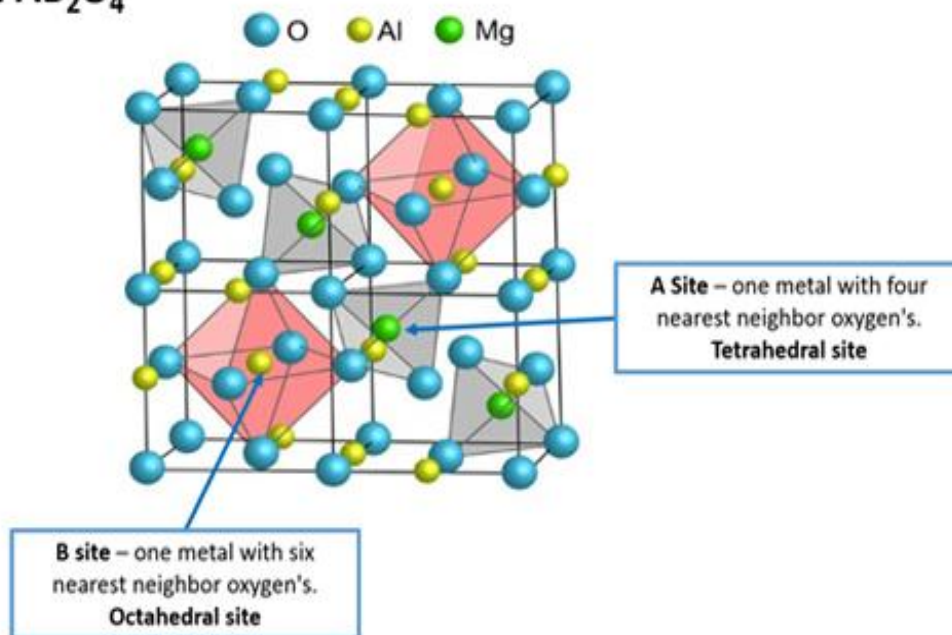


Figure I.3. La structure idéal d'oxyde spinelles [4].

I.4.3. 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 : $Bi_2 Ru_2 O_7$, $La_2 Zr_2 O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés a base de terres rares et de cations tétravalents [4].

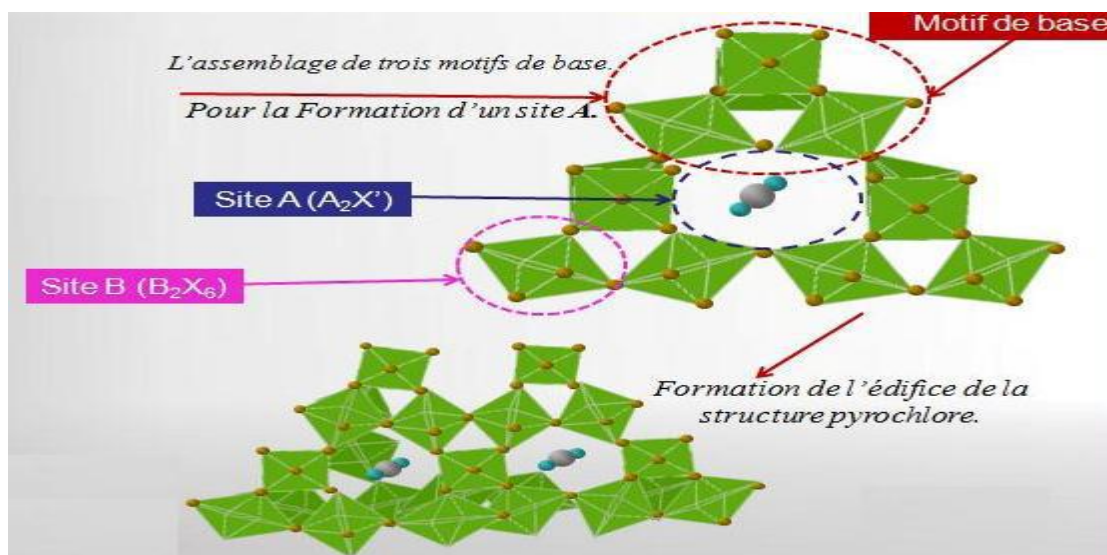


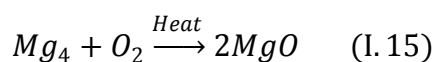
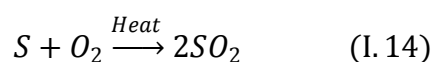
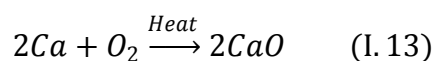
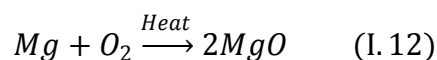
Figure I.4. Structure de pyrochlore $A_2B_2O_7$ [4].

I.5. Préparation des oxydes

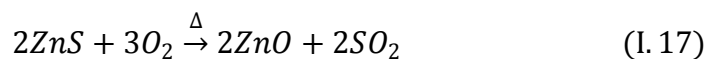
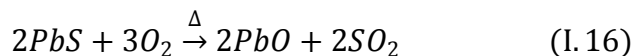
Les oxydes peuvent être générés par de multiples réactions.

- 1- Par chauffage direct d'un élément avec de l'oxygène :

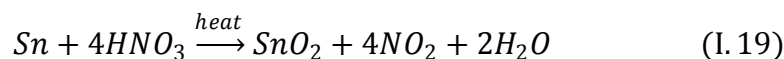
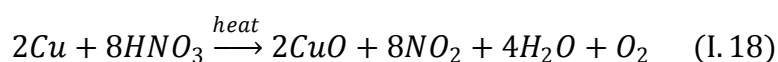
De nombreux métaux et non-métaux brûlent rapidement lorsqu'ils sont chauffés dans de l'oxygène ou de l'air, produisant leurs oxydes, par exemple,



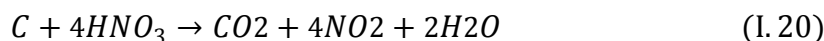
- 2- Par réaction d'oxygène avec des composés à des températures plus élevées : à des températures plus élevées, l'oxygène réagit également avec de nombreux composés formant des oxydes, par exemple,



- 3- Par oxydation de certains métaux avec de l'acide nitrique



- 4- Par oxydation de certains non-métaux à l'acide nitrique



- 5- Par décomposition thermique de certains composés comme les hydroxydes, les carbonates et les nitrates





I.6. Caractéristique des oxydes

Il existe certaines caractéristiques des oxydes

- ✓ Terne et fragile
- ✓ Forme des cristaux
- ✓ Insoluble (à l'exception des oxydes de potassium, de sodium, de lithium et d'ammonium).
- ✓ Les oxydes métalliques sont en grande partie basiques.

Les oxydes non métalliques sont acides [4].

I.7.L'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3)

I.7.1. Généralités

L'antimoine possède un teint gris argenté d'un éclat métallique. Il fut découvert probablement par l'alchimiste allemand Basil Valentine en 1450. On le trouve à l'état naturel sous forme de minerai, la stibine Sb_2O_3 et sous forme d'oxyde Sb_2O_3 . Au moyen âge, l'antimoine était apprécié comme remède miracle. Une série de techniques de préparations de l'antimoine et de ses composés est décrit dans « Currustriom phalisantimonii » (le triomphe de l'antimoine) un manuel publié vers 1470 par ce même Basil Valentine.

Cet élément, relativement peu connu, est principalement utilisé en alliage avec le plomb et l'étain. Pour la soudure, on utilise des alliages contenant de 75 à 84% de plomb, de 14 à 20% d'antimoine et de 2 à 5% d'étain. L'addition d'antimoine augmente la dureté tandis que le point de fusion reste suffisamment bas. De même, au plomb des plaques d'accumulateurs, on ajoute de l'antimoine en une quantité d'environ 4% pour augmenter la dureté et la résistance à la corrosion. L'antimoine rentre aussi dans la composition de différents semi-conducteurs. Les semi-conducteurs d'antimoine de galium et d'indium (GaSb , InSb), sensibles à la lumière sont utilisés comme détecteurs infrarouges. Certains composés organiques de l'antimoine sont des antiparasitaires. Le plus ancien est l'émétique, préparé par dissolution du trioxyde d'antimoine dans du tartrate de potassium, qui est également un

dépresseur du système nerveux central. Finalement, on trouve aussi des applications de l'antimoine dans les peintures et la fabrication de matériaux ignifugés [5].



Figure I.5: La poudre d'antimoine Sb₂O₃.

I.7.2. Historique :

En 1923, l'oxyde d'antimoine était encore utilisé pour la coloration des verres de silice et des borosilicates en l'introduisant à hauteur de 10 à 30% et comme opacifiant pour les émaux sur porcelaine et sur verre. Ce n'est qu'en 1951 que Coster *et al* font une étude sur le système Sb₂O₃-Sb₂S₃ et découvrent que ce système forme un eutectique et près de ce dernier se forme un verre solide de couleur rouge. A partir de cette découverte des verres transmetteurs dans l'infrarouge ont été synthétisés par King *et al* en 1958 avec le système ternaire K₂O-Sb₂O₃-Sb₂S₃. Dans la même année, d'autres verres composés de Sb₂O₃ comme formateur sont développés par la même équipe. Ont été préparés d'autres verres transmetteurs en IR à une température de fusion 2500°C avec de l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de l'aluminium et des alcalins tels que Na₂CO₃ et KNO₃. Ces verres formés contiennent Sb₂O₃ à une hauteur supérieure à 78% en masse. La transmission infrarouge atteint des longueurs d'ondes supérieures à 6,2 μm.

MnO₂, CO₃O₄, As₂O₃ pour l'utilisation comme dosimètre avec intégration de haut dosage de radiation γ. L'année suivante, ce furent Nielson *et al* qui étudient les verres transmetteurs dans le système GeO₂-PbO-Sb₂O₃.

L'oxyde d'antimoine a été ajouté comme additif à des verres d'oxydes pour améliorer la transparence dans l'infrarouge et aussi comme formateur pour des verres de types (Sb₂O₃-MmOn).

Les travaux de Hasegawa *et al* et de Cody. Concluent que la préparation de Sb_2O_3 vitreux -seul sans ajout- est impossible, alors que Bednarik *et al* ou Miller prétendent le contraire.

Ils remarquent que ces verres présentent des performances supérieures par rapport aux verres d'oxydes lourds : leur coupure infrarouge intervient à une longueur d'onde légèrement supérieure, et leur température de fusion plus faible mène à une élaboration et une mise en forme plus aisée en fibre [5].

I.7.3. Caractéristiques générales de Sb_2O_3 :

L'oxyde d'antimoine peut exister sous la forme de Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 . Il est de couleur blanche, il est largement utilisé comme retardateur synergique de flamme pour les produits d'usage courants, comme agent de finition dans les usines de verres et comme catalyseur dans les usines des différents types de polymères et plastiques. Un autre intérêt est qu'il permet de solubiliser les oxydes de terres rares dans les verres [6].

Le tableau 2 présente les variétés d'oxyde d'antimoine avec leurs caractéristiques physiques.

Le sesquioxyde d'antimoine Sb_2O_3 -improprement nommé trioxyde- est un oxyde très stable, il est insoluble dans l'eau, dans les acides nitrique et sulfurique [7].

Tableau I-1 : Constantes physiques des constituants inorganiques [7].

Nom	Formule	Masse Molaire	Propriétés de la forme cristalline et index de réfraction	Densité (g/cm ³)	Tf (°C)	Te (°C)
tétra oxyde	Cervantite, nat Sb_2O_4 ($Sb_2O_3.Sb_2O_5$)	307,5	Poudre blanche, 2,00	5,82	-0,930	-
tétra oxyde	Sénarmontite, nat Sb_2O_3 (ou Sb_4O_6)	291,5	Poudre blanche, 2,087	5,2	656	1550 subl
trioxyde	Valentinite, nat Sb_2O_3 (ou Sb_4O_6)	291,5	Coloré ; 2,18, 2,35, 2,35	5,67	656	1550

I.7.4. La structure d'oxyde d'antimoine :

Les études cristallographiques ont montré que l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , existe sous deux variétés cristallines : la sénarmontite, variété cubique qui est stable jusqu'à $570^\circ C$; et la valentinite, variété orthorhombique, qui est la phase de haute température avec un point de fusion de $650^\circ C$ [8] Ces deux structures sont schématisées sur la figure (7) :

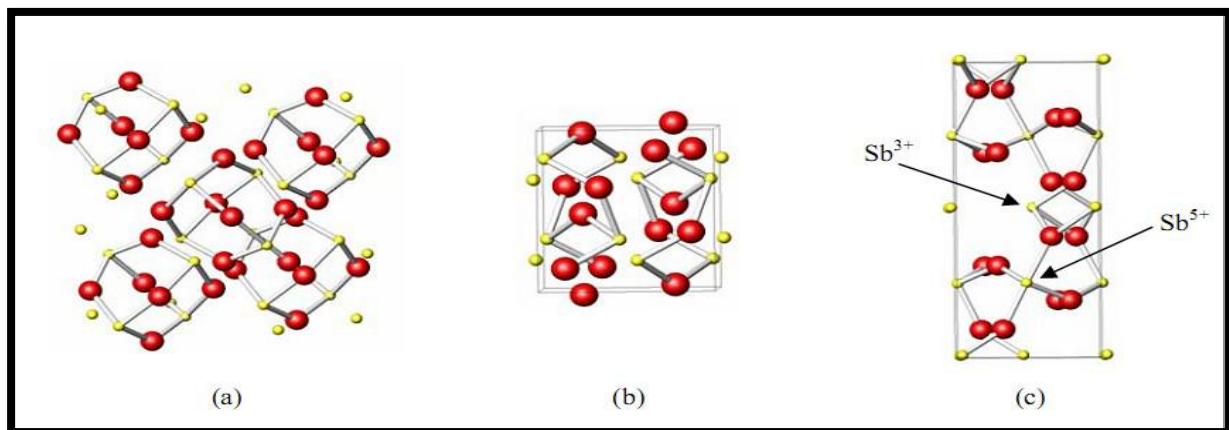
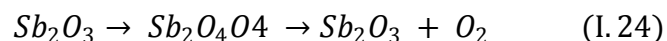


Figure I-5 : La structure de (a) sénarmontite, (b) valentinite, (c) cervantite.

La variété cubique cristallise sous forme d'octaèdre comme dans le cas de l'arsenic, le réseau est analogue à celui du diamant dans lequel les groupes, Sb_4O_6 occupent les positions habituelles des atomes de carbones [9]. La variété orthorhombique possède une structure en chaînes formées alternativement d'un atome d'antimoine et d'un atome d'oxygène. Ces chaînes sont pontées entre elles par des atomes d'oxygènes, situés entre deux atomes d'antimoine.

Par chauffage à l'air, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , est partiellement oxydé en donnant un oxyde mixte Sb_2O_4 qui peut être considéré comme un composé classique d'inter valence Sb [10]. Sb_2O_4 se décompose au-delà de $900^\circ C$ en redonnant Sb_2O_3 plus de l'oxyde. Cet oxygène sert d'agitateur gazeux permettant d'éliminer les bulles présentes dans le bain



Le Sb_2O_3 participe dans le réseau verre avec l'unité structurale Sb_2O_3 et peut être considéré comme des tétraèdres à trois oxygènes aux angles et une seule paire d'électrons d'antimoine (Sb^{+3}) dans le quatrième angle, localisée dans la troisième direction équatoriale de l'atome Sb. La déformation de cette paire peut amener probablement des verres à base de cet oxyde à présenter une susceptibilité optique non linéaire [11].

I.7.5. Spectre de diffraction aux rayons X de Sb_2O_3 :

Les diffractogrammes X obtenus pour la poudre d'antimoine commerciale et l'antimoine fusionné et refroidi sont représentés sur la figure III-6. La poudre commerciale se cristallise dans une structure appelée sénarmontite, tandis que la poudre ayant subi la fusion se cristallise dans une structure dite valentinite. De ce fait, la structure du verre de Sb_2O_3 étant similaire au verre cristallisé est similaire à la valentinite qui est constituée par une double chaîne infinie formant un empilement lamellaire bidimensionnelle [12].

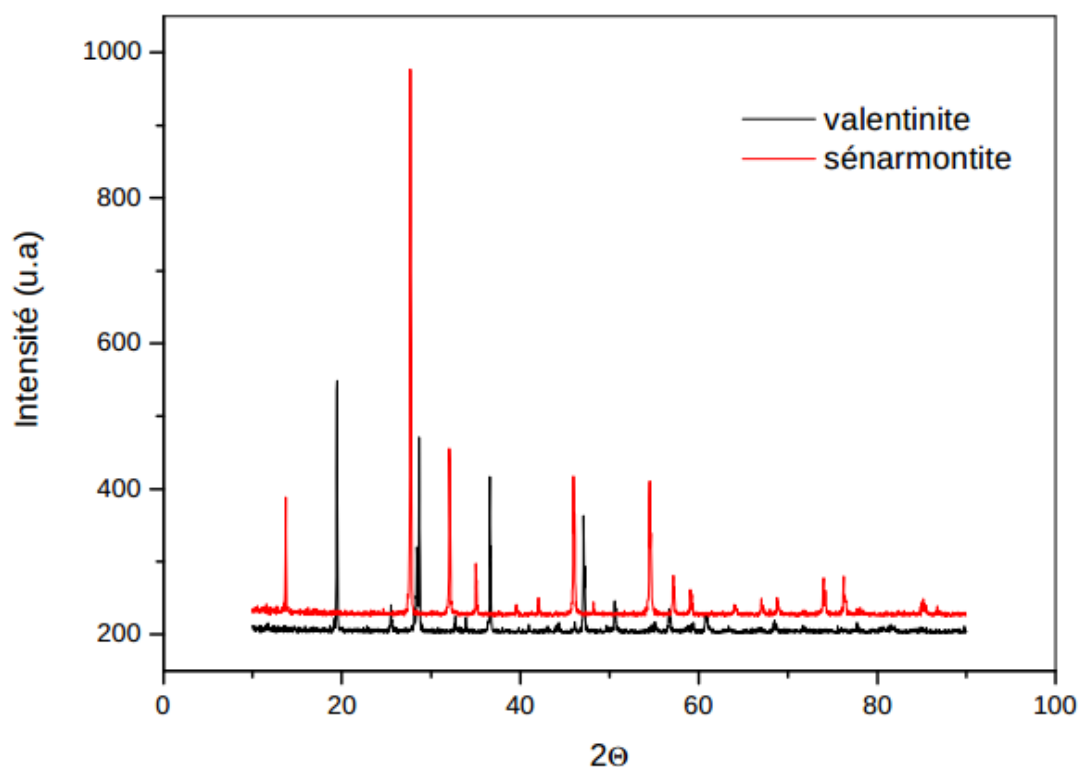


Figure I-6 : Spectre de diffraction de Sb_2O_3 sénarmontite et valentinite. [12]

I.8 Les propriétés physiques et chimiques d'oxyde d'antimoine :

I.8.1 Les propriétés physiques :

Le trioxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche très fine sans odeur. Le produit commercial contient comme impuretés des traces d'arsenic (moins de 1 %, pouvant être ramené à moins de 0,1 % dans certaines qualités). Le trioxyde d'antimoine est insoluble dans les solvants organiques et très faiblement soluble dans l'eau (0,014 g/l à 30 °C).

Il se dissout dans les solutions acides et les bases fortes. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- ✓ Masse molaire : 291,52.
- ✓ Point de fusion : 656 °C (en l'absence d'oxygène).
- ✓ Point d'ébullition : 1 425 °C (la substance se sublime partiellement avant d'atteindre Cette température)
- ✓ Densité : 5,2 (cubique) ; 5,67 (orthorhombique)
- ✓ Densité de vapeur (air = 1) : 19,8 à 1 560 °C [13].

I .8.2 Propriétés chimiques :

Le verre s'altère au contact d'une solution aqueuse. L'altération dépend de la composition du verre et de la solution altérante. Ce mécanisme est lent à température ambiante.

Le trioxyde d'antimoine est amphotère. Dans les solutions acides il se dissout en donnant des acides poly antimoniques complexes ; dans les solutions basiques, il se dissout avec formation d'antimoniates. C'est un réducteur, il est cependant facilement réductible en antimoine ; et en tri hydrure d'antimoine SbH_3 , gaz très toxique [14].

I .9. Principes de production

L'antimoine est un sous-produit de fabrication des minerais de plomb et de zinc notamment. Il est extrait principalement par des techniques pyrométallurgiques : conversion du sulfure d'antimoine présent dans le minerai en oxyde, puis réduction.

L'hydrure d'antimoine est formé soit par l'action d'acides sur des alliages d'antimoine, soit par réduction de composés d'antimoine, soit par électrolyse de solutions acides ou basiques en utilisant une cathode renfermant de l'antimoine.

Le trichlorure d'antimoine est obtenu par réaction du chlore avec l'antimoine métal ou par dissolution d'oxydes d'antimoine dans de l'acide chlorhydrique concentré, chaud.

Le tartrate de potassium et d'antimoine est fabriqué à partir de bi tartrate de potassium et d'antimoine métal, en présence d'acide nitrique ou d'oxyde d'antimoine.

Le trioxyde d'antimoine peut être produit par grillage de trisulfure d'antimoine, par Combustion d'antimoine dans l'air ou dans l'oxygène, par hydrolyse alcaline de composés halogénés d'antimoine (trichlorure, tribromure ou triiodure), ou par hydrolyse du trisulfure d'antimoine avec de la vapeur surchauffée.

Le trisulfure d'antimoine peut être préparé par traitement d'une solution de trichlorure d'antimoine avec du sulfure d'hydrogène ou du thiosulfate de sodium, ou en chauffant de l'antimoine métal ou du trioxyde d'antimoine en présence de soufre. [15]

I.10. Utilisations

L'antimoine est utilisé dans la fabrication d'alliages avec le plomb, l'étain et le cuivre (il augmente la durée du plomb). Avec l'étain, il est utilisé dans la fabrication du "métal anglais". Avec le plomb et l'étain, il est utilisé dans la fabrication d'alliages antifriktion.

Il est également employé dans la fabrication des plaques de plomb des batteries, des plombs de chasse, des semi-conducteurs, des piles thermoélectriques, pour le traitement de surface des métaux et pour le noircissement du fer.

Le tartrate de potassium et d'antimoine est utilisé comme mordant dans les industries des textiles et du cuir.

Il est également employé comme pesticide contre les limaces et les escargots, comme insecticide utilisée spray sur les agrumes et les glaieuls, et comme émétique en cas d'ingestion accidentelle de certains rodenticides.

Le trichlorure d'antimoine est employé comme catalyseur en synthèse organique, pour la fabrication d'autres sels d'antimoine, comme mordant pour les textiles et le cuir, et comme réactif de laboratoire. Il est également utilisé comme lubrifiant pour les matières plastiques.

En solution, il permet le bronzage de l'acier, le mordantage du cuir, le noircissement du zinc.

Il entre dans la fabrication des laques pour bois.

Le trioxyde d'antimoine est employé comme ignifugeant pour les textiles et les matières plastiques, comme opacifiant pour les verres, les céramiques et les maux, comme pigment pour les peintures et comme catalyseur chimique. Il est également utilisé dans la fabrication de sels d'antimoine.

Le trisulfure d'antimoine est utilisé dans la fabrication de feux de Bengale, d'explosifs, de bombes fumigènes, de balles traçantes, d'allumettes. Il est également employé dans la fabrication d'autres sels d'antimoine, de pigment vermillon ou jaune et de verre rouge rubis.

Il constitue le matériau de départ pour la production d'antimoine.

Les utilisations de l'antimoine et de ses dérivés sont requises dans différents domaines qui ne correspondent pas à des tonnages de production identique. L'HSDB (2005) donne une répartition type, de l'utilisation de l'antimoine, sur le marché des USA, pour l'année 1985 : les retardateurs de flamme représentent 85 % de la production, les transports (batteries incluses) 10 %, la fabrication des verres et céramiques 10%, la synth.se de produits chimiques 10 % et autres 10 %.

Remarque : les bases de données consultées ne fournissent pas d'indication sur les utilisations de l'hydruure et du penta-sulfure d'antimoine [15].

Bibliographie

- [1] H. Korichi Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solution solide de Type Pyrochlore de Formule générale $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$:application catalytique Mémoire de Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf
- [2]https://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Main_Group_Reactions/Compoundshttps://chem.libretexts.org/Core/Inorganic_Chemistry/Descriptive_Chemistry/Main_Group_Reactions/Compounds
- [3] R. DJENHI, F. CHOUIKH, Mémoire de Magister, Sciences, Jijel, Génie des Matériaux, Synthèse et Caractérisation des Oxydes Mixtes de type Ruddlesden-Popper « $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ » En vue de les Utiliser comme Electrocatalyseur , 2007.
- [4] Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type Ruddlesden-Popper $\text{La}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$ en vue de les utiliser comme electrocatalyseur
- [5] D. KERMICHE ; Elaboration et Caractérisation du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO}$; Mémoire de fin d'étude en Master 2012-2013.
- [6] R.E. Youngman, S. Sen, L.K. Cornelius, A.I.G. Ellison, Phys. Chem. Glasses 44.
- [7] F.A. COTTON, G. WILKINSON, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, J. Wiley Sons, 1999.
- [8] R. G. ORMAN, These Master de l'universite de Warwick. (2005).
- [9] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, (1957) 138.
- [10] A. AYADI « technologie de verre » P : 10-11.
- [11] J. ZARZYCKI, Le Verre et l'Etat Vitreux, Masson, Paris, (1982) 227.
- [12] W. Fertas Etude structurale des verres quaternaires à base de Sb_2O_3 mémoire de fin d'étude en master université Med Khider Biskra 2012-2013
- [13] J. Portier, Les matériaux non cristallins, pages WEB.
- [14] Gaelle UZU, These, Le 30 Octobre 2009,58.
- [15] A. PICHARD, M. BISSON, R. DIDERICH, G. LACROIX, J.P. LEFEVRE, S. LEVEQUE, H. MAGAUD et C. VILLEY, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : antimoine et ses dérivés, <http://www.ineris.fr>.

Chapitre II :
Généralité sur les phénols
et les procédés de
dégradation

II-1 Introduction

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Dans ce chapitre, nous commençons par une généralité sur le phénol et ses dérivés en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et ses toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à la dégradation du phénol.

II-2 Généralité sur les phénols

II-2.1 Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de « phénol », nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [1].

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés : sous-produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants, [2].

II-2.2 Définition

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure II-1). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment

utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire.

A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [3].

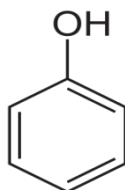


Figure II-1 : Structure moléculaire du phénol

II-2.3 Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [4]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

II-2.3.1 Les phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols... Dans la prochaine section nous expliquerons un exemple de ce type de phénols tels que les chlorophénols.

❖ Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lequel le noyau phénolique est substitué en différentes manières par un ou plusieurs atomes de chlore remplaçant l'hydrogène du cycle aromatique. Par conséquent nous comptons 19 congénères des chlorophénols qui sont: (2 ; 3 ; 4)-chlorophénol, 2,(3 ; 4 ; 5 ; 6)-dichlorophénol, 3,(4 ; 5)-dichlorophénol, 2,3,(4 ; 5 ; 6)-trichlorophénol, 2,4(5 ; 6)-trichlorophénol, 3,4,5-trichlorophénol, 2,3,4 (5 ; 6)-tétrachlorophénol, 2,3,5,6-tétrachlorophénol et penta-chlorophénol [5].

Les chlorophénols servent pour produire des intermédiaires dans la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols comme les herbicides, les colorants, les pigments et les résines phénoliques. Dans les stations d'épuration, les phénols peuvent se retrouver dans les eaux de surface destinées à la préparation d'eau potable. Après désinfection de cette eau par le chlore ou ses dérivés, les composés phénoliques peuvent générer des chlorophénols. Aussi, certains chlorophénols sont utilisés comme fongicides, antiseptiques, désinfectants et agents antigommage pour l'essence. D'une autre part, comme la plupart des composés phénoliques, les chlorophénols sont toxiques pour les milieux aquatiques. A certains seuils ils sont capables d'entraîner des changements histopathologiques mutagènes et cancérigènes [6].

II-2.3.2 Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [7]. Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles : sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc [8]. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol.

Au-delà de leur implication reconnue dans « l'effet-santé » de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatéchol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone

provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [9,10].

II-2.4 Propriétés du phénol

II-2.4.1 Propriétés physicochimiques

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 . Dans le tableau II-1 sont regroupées certaines propriétés du phénol.

Tableau II-1 : Propriétés physicochimiques du phénol

Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pKa à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible
Limite d'explosivité	1,3%-8,6% Vol

En plus, le phénol est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Il est miscible dans l'eau. Sa solubilité est limitée entre 80- 100g/L à 25°C. Il est aussi très soluble dans plusieurs solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle.

II-2.4.2 Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous O_2 . Elle conduit à la formation de radicaux phényles qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie (voir figure II-2). C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air.

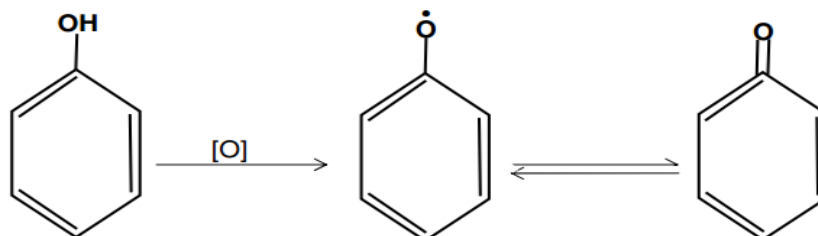


Figure II-2 : Effet oxydant de l'air sur le phénol

Parfois, le phénol attaque certains métaux contenus en solution comme le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques comme le polyéthylène.

II-2.4.3 Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton H^+ du groupement hydroxyle (OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la figure II-3. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique [11].

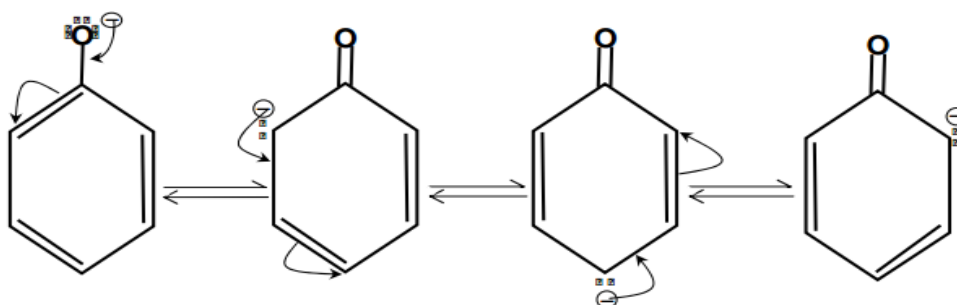


Figure II-3 : Stabilité de résonance de l'ion phénolate [11].

II-2.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Par conséquent, on le trouve dans les rejets des raffineries du pétrole, des industries de papetiers, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques, des industries pharmaceutiques,...etc. Il est trouvé même dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon. Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé [2].

II-2.5.1 Impact sur les eaux

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en phénol de 2 mg/L. Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons car ces derniers sont très sensibles. La concentration maximale en phénol admissible est de 35 mg/kg.

Les phénols chlorés aussi sont très toxiques pour les hommes et les animaux. En présence de chlore, le phénol forme des chlorophénols qui sont facilement absorbés par tractus gastro-intestinal provoquant une toxicité aiguë. Ils augmentent aussi la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même pour des concentrations aussi faibles de l'ordre de 0,1 mg /L, les chlorophénols produisent un goût désagréable lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau potable [2]. La toxicité augmente avec le degré de chloration qui pourrait générer des composés de chlorophénols mutagènes et cancérigènes [3].

II-2.5.2 Impact sur le sol

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

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobie autant qu'anaérobie peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobie soit plus rapide. Dans les plantes, malgré que le phénol est absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais joue un rôle dans la résistance aux dommages des plantes causées par les insectes. Ce phénomène peut être justifié par la métabolisation *in vivo* du phénol en composés moins mobiles [3].

Une étude d'environnement au Canada (1995) a révélé que l'émergence des semis de radis n'est pas affectée par un sol artificiellement traité avec 79 mg de phénol/kg de sol. A 125, 158, et 170 mg de phénol/kg de sol, l'émergence des semis de radis fut réduite de 25%, 41% et 50%, respectivement. Une expérience semblable portant sur l'émergence des semis de laitue n'a révélé aucun effet à 40 mg de phénol/kg de sol. Toutefois, l'émergence des semis fut réduite de 23%, 25% et 50% respectivement à 79, 83 et 131 mg/kg [12].

II-2.5.4 Impact sur l'atmosphère

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel. Une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique. Une étude a consisté à déposer du phénol à des concentrations égales à 2,5-5-10 g/l sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à $0,08 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. L'application du phénol concentré sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles [2].

II-3 Les procédés de dégradation

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel. Comme le phénol est un produit toxique et qu'il n'est pas fortement biodégradable, il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs et toxique même à faible concentration. Plusieurs procédés destructifs ont été étudiés.

II-3.1 Procédés classiques

II-3.1.1 Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines [13]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de la toxicité, de la très faible biodégradabilité et des fortes concentrations de polluants. Le phénol peut inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès 400 mg/L [14].

II-3.1.1.1 Biodégradabilité du phénol

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport de $DBO_5/DCO > 0,5$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 1/5. Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro [13].

La biodégradation des phénols naturels est en générale très bonne par contre la biodégradabilité des phénols synthétiques est très faible, avec une cinétique trop lente, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Malgré ces inconvénients, ces procédés ont aussi quelques avantages comme la simplicité de la méthode, le faible coût de traitements.

II.3.1.1.2. Procédés de dégradation biologique

L'utilisation de boues activées apparaît comme une solution plus attrayante en raison de ses divers avantages. Ce procédé consiste essentiellement en un traitement aérobie qui oxyde les matières organiques et autres contaminants des eaux usées en dioxyde de carbone, eau et biomasse. L'air est fourni par l'aération par diffusion ou mécanique. Les cellules microbiennes forment des boues activées qui sont traitées dans un clarificateur secondaire.

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique [2].

Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol.

Ce sont les *Alcaligenessp* et *Acromobactersp*, *Rhodococcus*sp, *erythropolisRhodococcus*, *Acinetobactersp*, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, thermophile *Bacillus*, et des champignons tels que *Fusariumsp*, *Aspergiliussp*, *Penicilliumsp* et *Graphiumsp*.

Une étude de solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 mg/L, montre qu'un ensemencé avec une culture d'halophile permet d'éliminer 99,5% de phénol [2].

Des problèmes apparaissent lors du traitement de solutions phénolées ayant un taux élevé de charge organique. En effet, pour des charges élevées en phénol, les systèmes de réacteurs discontinus séquentiels classiques ont une faible efficacité et conduisent à des problèmes opérationnels, tels que la production de boues en excès, besoins énergétiques importants, nécessitent des grands bassins d'aération.

II.3.1.2. Procédés d'oxydation classique

II.3.1.2.1. Incinération

Le mot incinérer signifie « réduire en cendres » ou, dit autrement, qu'on brûle complètement les matières à incinérer. L'incinération donc est une technique de transformation par l'action du feu. Elle est appliquée sur des eaux non biodégradables ou très lentement biodégradables. Cette technique est rarement utilisée pour traiter les effluents phénoliques liquides que comme un procédé complémentaire (incinération des boues), car elle n'est pas pratique dans le cas de grands volumes. Aussi, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de composés provenant des fumées d'incinération [13]. La réaction de combustion est totale mais requiert une énergie

importante et un traitement des fumées afin de limiter l'émission des poussières et des gaz de fumées, par conséquent, implique des coûts de fonctionnement importants [15].

II.3.1.2.2. Oxydation par Voie Humide

L'oxydation par voie humide (OVH) consiste à chauffer une solution aqueuse à haute température et sous pression élevée avec une mise en contact d'un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité d'effluent. Le traitement de chauffage à haute température (250° à 300°C) a pour but de dégrader rapidement les matières organiques réfractaires contenues dans l'effluent aqueux. La pression élevée (de 20 à 250 bars) est pour maintenir l'eau à l'état liquide et augmenter la solubilité de l'oxygène. Si, l'oxydation est complète, les produits de la dégradation sont : l'eau, le dioxyde de carbone et des résidus minéraux.

Cette oxydation est connue depuis les années 1950, avec les travaux de Zimmermann qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro d'oxydation par l'oxygène de polluants organiques en phase liquide, dans les domaines suivants de température : $150 < T < 325^{\circ}\text{C}$, et de pression : $2 < P < 20 \text{ MPa}$ [15].

Un avantage de l'OVH est que la majorité des contaminants reste dans la phase aqueuse. Les effluents de l'OVH sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités d'OVH installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'OVH a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles. Cependant, les fortes températures et pressions posent un problème de coût non seulement du côté énergétique mais aussi les installations des équipements nécessaires et leur maintenance augmentent le prix du procédé [15]. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors de procédé d'oxydation catalytique.

II.3.1.2.3. Chloration et ozonation

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Les oxydants couramment utilisés sont : le chlore, l'acide chlorhydrique, le dioxyde de chlore et l'ozone. Le chlore et l'ozone sont généralement utilisés pour la désinfection de l'eau, mais comme ils agissent sur les métaux et inactivent les bactéries, ils dégradent aussi les matières organiques. Dans l'eau, le chlore libre est présent sous plusieurs formes selon les propriétés acido-basiques du milieu. En Milieu acide, l'acide hypochloreux (HClO) est majoritaire et

possède l'action biocide la plus efficace. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques. Par contre l'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles. Ces derniers, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés organiques [16].

II.3.2. Procédés d'oxydation avancés POA

Le traitement biologique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques persistants, non biodégradables et/ou bactéricides. Les oxydations par chloration et ozonation demeurent souvent partielles à cause de la faible réactivité des oxydants avec certains polluants organiques [16]. Aussi, les fortes températures et pressions, et la difficulté à récupérer directement l'énergie, font que le procédé d'OVH et l'incinération ne sont pas rentables économiquement. Pour toutes ces raisons, les chercheurs dans le domaine de dépollution des eaux ont concentré leurs études sur d'autres procédés plus efficaces et moins coûteux que ceux adoptés dans les procédés conventionnels pour la dégradation des matières organiques réfractaires.

Ces technologies innovatrices du traitement sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau.

Par rapport aux procédés classiques, les POA offrent de nombreux avantages tels que :

- ✓ Efficacité de traitement ;
- ✓ Simple à manipuler ;
- ✓ Les radicaux hydroxyles générés ne sont pas corrosifs pour les équipements de procédé ;
- ✓ Minéralisation des polluants organiques est totale par plusieurs POA ;
- ✓ Pas de production d'autres composés toxiques dans la majorité des cas ;
- ✓ Aucune accumulation de boues à la fin du traitement ;
- ✓ Capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables [15].

II.3.2.2. Principaux procédés d'oxydation avancés

Les processus de génération du $\bullet\text{OH}$, leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques. Les principaux POA fréquemment cités dans la littérature sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau II-4 : Principaux procédés d'oxydation avancés

	Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Phase Homogène	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Catalyseur/ H_2O_2 Catalyseur/ O_3 Oxydation anodique	O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solaire
Phase Hétérogène	Sonolyse Support catalytique/ H_2O_2 $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ solaire $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$

Selon cette classification, les procédés générant des radicaux hydroxyles peuvent être regroupés en six catégories :

1. **Les procédés d'oxydation homogène** : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$;
2. **Les procédés d'oxydation hétérogène** : les radicaux sont générés par la réaction de l' O_2 ou H_2O_2 sur des supports catalytiques comme le charbon actif, Ni-silice, ...etc.
3. **La photolyse homogène** : en solution homogène, ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 ou l'oxygène moléculaire pour générer les radicaux $\bullet\text{OH}$;
4. **La photo-catalyse hétérogène** : une source lumineuse induit des réactions Photo-électrochimiques à la surface du photo-catalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 ;
5. **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés directement par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) ou bien indirectement en présence d'un catalyseur (électro-Fenton) ;
6. **Les procédés couplés** : aujourd'hui, plusieurs chercheurs ont couplé ces procédés dans le but d'améliorer le processus de génération des $\bullet\text{OH}$. Dans ce cas, d'autres

procédés peuvent être distingués tels que électrolytiques, électrophotocatalytique, sono photochimiques, ...etc.

En plus dans le procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$) d'autres catalyseurs sont utilisés en phase homogène tels que les métaux de transition (Cu^{+2} , Ni^{+} , ...etc.) et d'autres catalyseurs synthétiques (ligands, complexes, HPA, ...etc.). Dans les systèmes hétérogènes, le dioxyde de titane est le plus utilisé en présence des rayons UV. Aussi d'autres supports catalytiques ont été testés, à savoir le charbon actif, Ni-silice, ...etc [17].

II.4. Procédés photo-catalytiques hétérogènes

II.4.1. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final.

En règle générale, les catalyseurs en poudre sont plus efficaces car leur surface de contact avec l'effluent à traiter est supérieure à celle de catalyseurs supportés, ce qui favorise le transfert de matière de la solution vers le catalyseur. [18].

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction [19].

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse, homogène ou de catalyse hétérogène [20].

II-4.1.1. Catalyse homogène

Tous les mécanismes chimiques, les mécanismes catalytiques peuvent être affinés ou changés par de nouvelles informations expérimentales. Il faut aussi se rappeler que les mécanismes de la catalyse homogène se prêtent mieux à une investigation approfondie que ceux

de la catalyse hétérogène, parce que l'interprétation des données cinétiques est souvent plus facile. De plus, il est en général plus facile de caractériser des espèces en solution que des espèces déposées sur une surface.

La catalyse homogène est séduisante parce qu'elle est souvent très sélective pour la formation du produit désiré. Dans les processus industriels à grande échelle, on préfère les catalyseurs homogènes pour les réactions exothermiques, parce qu'il est plus facile de dissiper la chaleur d'une solution que celle du lit catalytique solide d'un catalyseur hétérogène [21].

II-4.1.2. Catalyse hétérogène

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction.

L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [22].

II-4.2. Concepts sur l'adsorption

Comme il a été montré précédemment, l'étape d'adsorption du micropolluant sur le semi-conducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétique et de transfert de masse du colorant sur le TiO_2 (Boulinguez et al. 2008). L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Quelques notions théoriques sur l'adsorption sont présentées dans le paragraphe suivant.

II-4.2.1. Définition

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables.

II.4.2.2. Les différentes étapes de l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide [23].

II-4.2.3. Mode d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

II-4.2.3.1. La physisorption

Est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique.

II-4.2.3.2. La chimisorption

Est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption [24].

II-5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'établir un généralité sur les phénols, la méthode pour dégrader ce type de polluants organiques. On a choisi le phénol comme polluant modèle en raison de ses propriétés suivantes :

- Peut représenter la majorité des types des phénols ;
- Toxicité élevée ;
- Bonne solubilité dans l'eau,
- Bonne stabilité ;
- Volatilité trop faible ;
- Grande réactivité vis-à-vis de la photolyse UV ;
- Analyse aisée par chromatographie liquide.

Les procédés d'oxydation avancés basés sur la génération d'espèces plus actives (radicaux hydroxyle généralement) sont plus favorables et plus performants [17].

Bibliographie

- [1]- Z. Rappoport, “The Chemistry of Phenols”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2003).
- [2]- M. Ehtash, “Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011)
- [3]- Ineris, “ Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des riSques INERIS–DRC- 01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
- [4] -B. Charriere, “Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt”, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).
- [5]. Organisation mondiale de la santé, “Environmental health criteria for chlorophenols”, (1987).
- [6]. O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrón and F. Javier Rivas, “Phenol and substituted phenols AOP remediation”, Journal of Hazardous Materials B 119 (2005) 99-108.
- [7]- L.A. Pacheco Palencia, “Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)”, PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).
- [8]- L. Layton, “Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA”, Washington Post, U.S.A (2010).
- [9]- D. Podlipna, M. Cichna-Marki, “Determination of bisphenol A in canned fish by sol–gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection”, European Food Research Technology 224 (2007) 629-634.
- [10]- J. Moreira del Rio, “Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water:

irradiation and kinetic modeling”, PhD thesis, University of Western Ontario, Canada (2011).

[11]-Phenol, <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol> mars (2015).

[12]- INRS. “Fiche Toxicologique”, Institut National de Recherche et de Sécurité, (2008).

[13]- A. Kesraoui-Abdeselem, “Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée”, Thèse de doctorat, Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

[14]- B. MARROT, A. Barrios-Martinez, P. Moulin and N. Roche, “Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor”. *Biochemical Engineering Journal* 30 (2006) 174-183.

[15]- C. Manole Creangă, “Procédé AD-OX d'élimination de polluants, organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)”, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).

[16]- M. HADDOU, “Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).

[17] Balaska Adel, Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type dawson, présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat Année 2015.

[18] Raphaël Huchon ,diplome de doctorat ,activitephotocatalytique de catalyseurs deposees sur differents supports (« medias ») application a la conception d'un photoreacteur pilote, 21 Décembre 2006.

[19] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).

[20] M. Besson et P. Gallezot, Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions, *Catal. Today*, 81, 547-559, 2003.

Chapitre II : Généralité sur les phénols et les procédés de dégradation

[21] chimie inorganique shriver ,atkins, traduction de la 3^e édition américaine par André Pousse ,Université de Strasbourg 1, page 588.

[22] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils dans l'environnement. , Lavoisier, Tec et Doc, Paris (1998).

[23] Hadj salah Nadjet, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Pour obtenir le grade de docteur de l'université de grenoble docteur en sciences de l'université mentouri de constantine ,25 juin 2012

[24] P. Le Cloirec, G. Martin, J. Gallier, Carbon, Volume 26, Issue 3,(1988), 275-282.

PARTIE PRATIQUE

Chapitre III

*Etude de la dégradation
résultants et discussions*

III.1 Introduction

L'objectif de la réaction d'oxydation du phénol est l'étude de sa dégradation en sous-produit. Cependant, une oxydation totale est très difficile à atteindre même dans les conditions opératoires les plus sévères. Il s'agit donc de trouver un catalyseur qui soit très actif, stable et sélectif pour cette réaction. Pour cela, nous avons testé les propriétés catalytiques de matériau Sb_2O_3 en oxydation du phénol en présence le peroxyde d'hydrogène. C'est un des procédés d'Oxydation Avancée appelé OPH (Oxydation par le Peroxyde d'Hydrogène).

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est choisi pour son pouvoir oxydant important. Sa décomposition entraîne la formation des radicaux hydroxyles HO^\bullet qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. Le choix de cet oxydant écologique nous permet également de travailler dans des réacteurs simples et dans des conditions douces de pression et de température [1].

III.2 Techniques et méthodologies expérimentales

III.2.1 Molécule traitée (le polluant), catalyseur et oxydant

III.2.1.1 Le polluant : le phénol

La solution du phénol(C_6H_6O) a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre) fourni de pureté 99% et de masse molaire 94.11 g /mol.

III.2.1.2 L'oxydant : le peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène(H_2O_2) Chemopharma30% volume, de masse moléculaire 34.02 g/mol.

III.2.1.3 Le catalyseur : oxyde d'antimoine

Le catalyseur utilisé est un oxyde simple d'antimoine, de formule chimique Sb_2O_3 (poudre blanche).

III.2.2 Mode opératoire

La réaction d'oxydation du phénol a été effectuée selon le mode opératoire décrit dans la littérature (Wang & al, 2005). Dans un ballon tri-col, muni d'un dispositif de réfrigération, on introduit 0,01 g de catalyseur, en présence de 15 ml d'une solution de phénol de concentration 0,01 M; au bout de 15 minutes, on ajoute l'oxydant H_2O_2 .

L'ensemble est vigoureusement agité à la température constante de $70^\circ C$ pendant 240 min.

Un thermomètre a été utilisé pour vérifier et maintenir la température de l'enceinte constante, ainsi qu'un pH mètre pour mesurer le pH de la solution en début et en fin de la réaction.

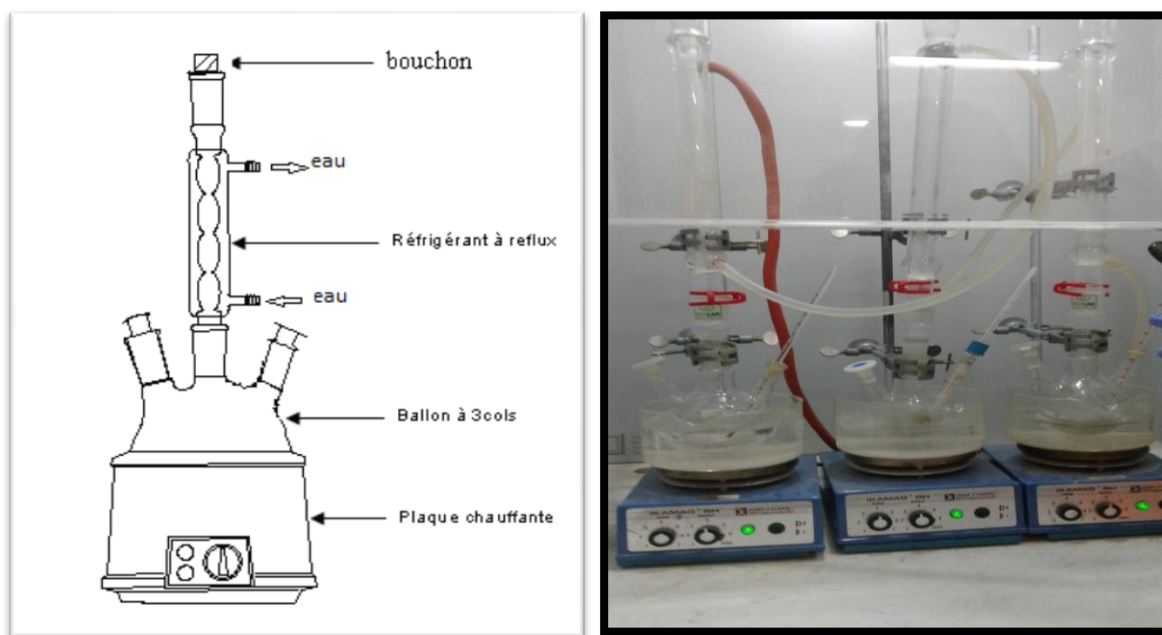


Figure III.1 : Montage de synthèse

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à 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 matière 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.

Le mélange obtenu est placé dans le centrifugeur pendant 30 min.



Figure III.2 : centrifugeuse

III.2.3 Analyse de solutions obtenues par la méthode chromatographie à Haute Performance en phase Liquide HPLC

III.2.3.1 Description de la technique d'analyse

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard des deux phases ; l'une stationnaire, l'autre mobile. La chromatographie en phase liquide à haute performance CLHP, mais dont on trouve plus fréquemment l'abréviation anglaise HPLC ; utilise une phase mobile liquide constituée d'un solvant unique ou plus souvent par un mélange de solvants.

Suivant la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile s'opère selon différents mécanismes : partage, adsorption, échange d'ions et 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 chaînes alkyles à 18 carbones et qui engendre des interactions de type apolaires. L'hydrophobicité des molécules joue donc un rôle déterminant.

Les interactions mises en jeu font appel à trois équilibres : celui entre le soluté et la phase mobile, celui entre le soluté et la phase stationnaire, mais aussi celui entre les phases stationnaire et mobile. Lors d'une analyse, un composé présentant une certaine affinité pour la phase stationnaire établira successivement des équilibres entre la phase mobile et la phase

stationnaire. Ainsi à un instant t , le soluté est à la concentration C_m dans la phase mobile et à la concentration C_s dans la phase stationnaire. Leur rapport à l'équilibre est appelé coefficient de partage K ($K=C_s/C_m$). Plus K est petit et moins le soluté a d'affinité avec la phase stationnaire.

Enfin, le temps de rétention t_r d'un soluté est fonction de l'ensemble des interactions lors d'une analyse [2].

III.2.3.2 Principe de l'HPLC

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique.

Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme [3].

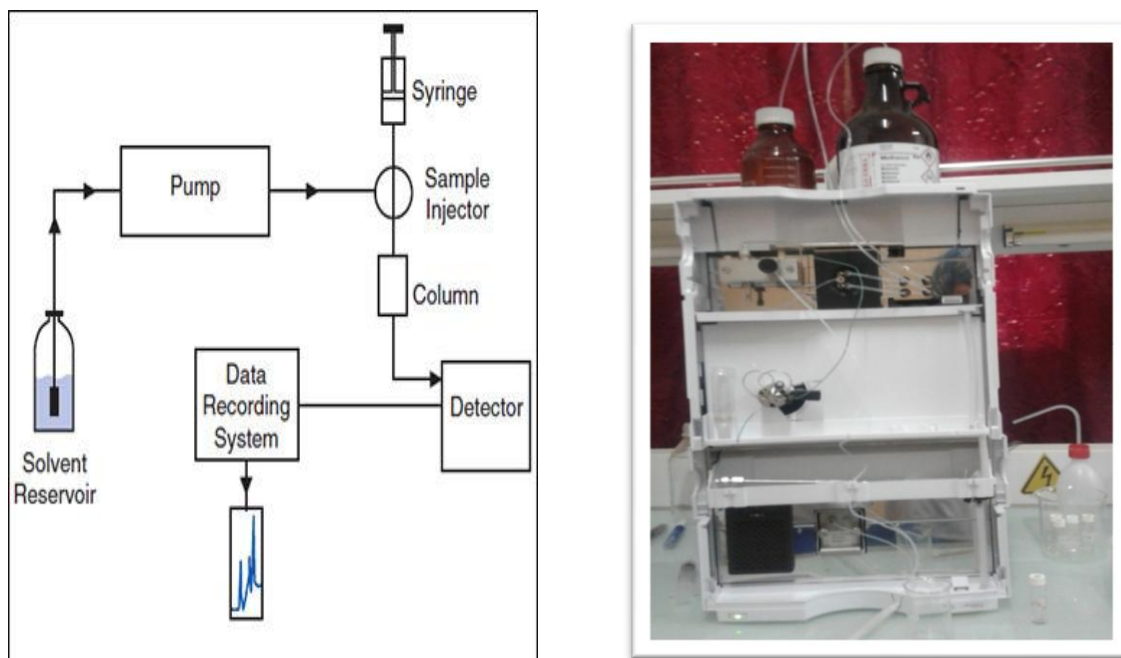


Figure III.3 : Schéma de principe de l'HPLC

III.2.3.3 Les conditions d'analyse des HPLC utilisées

- Type AGILENT LC 1220,
- Colonne ZorbaxEclips Plus C₁₈ de longueur $l = 250\text{mm}$, de diamètre 4.6mm, de porosité 5 μm , température ambiante.
- phase mobile polaire, l'eau, dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile. Composition volumique (Methanol/eau):50/50.
- Débit : 1ml/min.
- Longueur d'onde $\lambda=245, 270\text{nm}$.

III.3 Résultats expérimentaux et Discussion

Les résultats obtenus sont analysés par chromatographie en phase liquide haute pression HPLC.

Le phénol, l'hydroquinone et le Pyrocatechol, acide acétique, acide Formique, acide oxalique ont été analysés par HPLC dans les mêmes conditions (voir annexe, figures : 3, 4, 5, 6, 7,8), pour être identifiés par comparaison de leurs temps de rétention t_r avec celui des composés obtenus (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Valeurs du temps de rétention t_r

Molécules aromatiques	t_r (min)
Phénol	5.881
Hydroquinone	2.826
Pyrocatechol	3.858
Acide acétique	2.736
Acide formique	2.568
Acide oxalique	2.299

III.3.1 Courbe d'étalonnage

La concentration du phénol dans le mélange réactionnel a été suivie par Chromatographie Haute Performance en phase Liquide HPLC (UV-1601PC-SHIMADZU, $\lambda = 270$ nm).

Expérimentalement, on a établi une courbe d'étalonnage qui relie la surface des pics avec la concentration ($S=f(C)$) à partir de solutions mer de phénol de concentrations connues de 0.01 mol/l (Figure III.4).

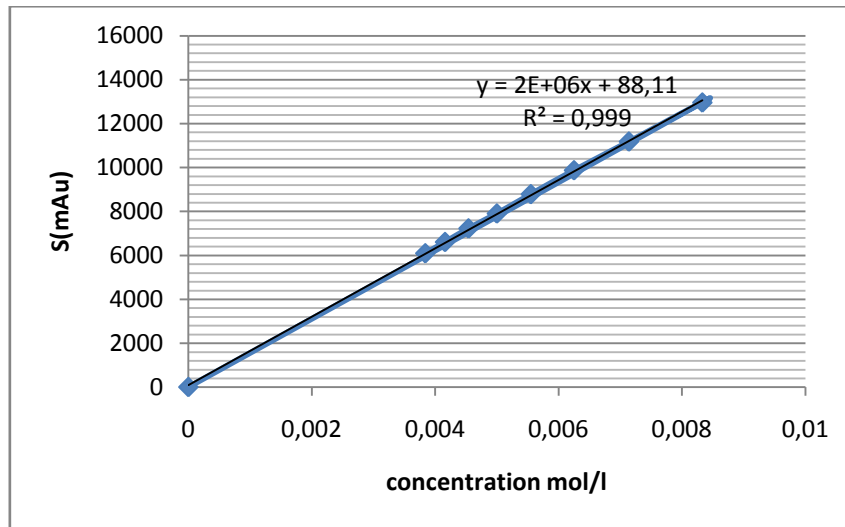


Figure III.4. Courbe d'étalonnage.

En tenant compte de cette droite d'étalonnage, nous calculons la concentration de phénol qui reste dans le mélange réactionnelle du prélèvement.

III.3.2 Dégradation du phénol

L'étude de la dégradation en fonction de quelques paramètres tels que le temps réactionnelle et le volume de H_2O_2 , et on calcule le taux de conversion qui donner par la relation suivante :

$$\text{Taux de conversion} = (C_0 - C_i / C_0)100 \quad \text{eq III-1}$$

- ✓ C_0 : concentration initial de phénol
- ✓ C_i : concentration de phénol à fin de chaque réaction

III.3.2.1 Dégradation de phénol sans catalyseur Sb_2O_3 en présence H_2O_2

La cinétique de la dégradation rapportée sur la figure III-7

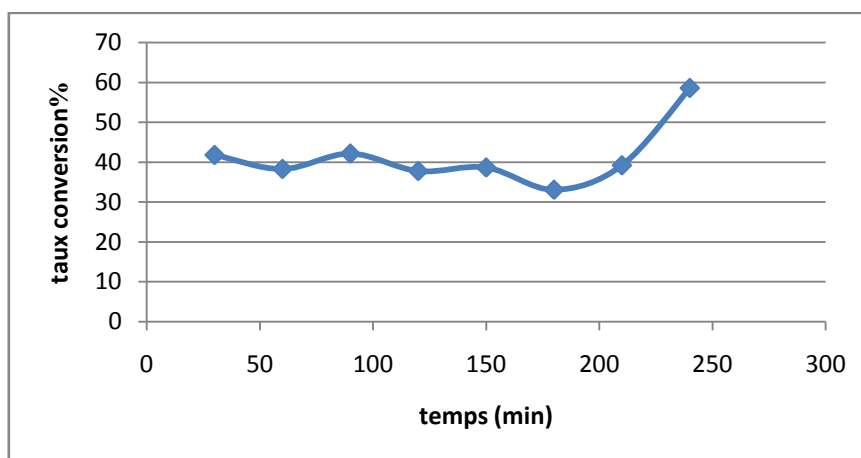


Figure III.5 variation du taux conversion de dégradation du phénol avec H_2O_2 sans Sb_2O_3 en fonction de temps.

Les résultats indiquent que le taux de conversion maximum de dégradation du phénol atteint 58,58% à 240 min et on a quelques sous-produits apparait par cette dégradation déterminée par HPLC (Voir annexe figures : 2)

III.3.2.2 Dégradation de phénol en présence l'oxydant H_2O_2 et le catalyseur Sb_2O_3

Les mesures du pH effectuées en début et en fin de chaque réaction sont illustrées dans le tableau (tableau III.2). Les mesures de pH des solutions montrent qu'il est acidifié (pH = 2.69 – 4.03).

Tableau III.2 : le pH du mélange réactionnel.

Volume de H_2O_2 (ml)	pH initial	pH finale
1	4.03	2.91
2	3.71	2.97
3	3.57	2.98
4	3.47	2.87
5	3.41	2.69

III.3.2.2.1 Influence de temps de réactionnelle sur la dégradation du phénol :

La dégradation du phénol a été testée dans des durées de réaction comprise entre 30 et 240 min. Les résultats des surfaces sont illustrés (voir annexe par les figures 9,10, 11, 12, 13, 14, 15,16).

Les résultats ont montré que l'évolution des réactions de dégradation à température 70 °C et 5ml de volume de H₂O₂ au cours de réaction.

Pour connaître l'effet de temps réactionnelle sur le déroulement de la réaction, a été introduit dans cette étude ; huit temps différents et la cinétique de la dégradation rapportée sur la figure III.5, montre que le taux de conversion de la dégradation dépend de la durée de réaction.

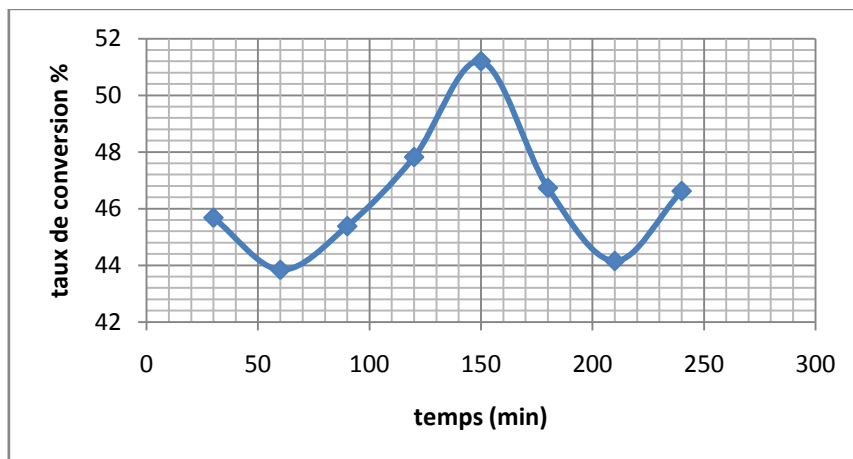


Figure III.6 variation de taux conversion de dégradation en fonction de temps

Les résultats présents sur la figure III-6 montrent que les taux de conversion de phénol abaissent pendant les 60 min (43,84%) et de même pour 210 min (44,15%) puis sur la gamme de temps entre 60 et 150 min le taux de conversion de phénol augmente et prend une valeur maximale à 150 min; après cette dernière valeur; on observe une diminution de taux de conversion jusqu'à 210 min ; où il est augmenté. Il s'avère que le temps de réaction est un facteur essentiel pour l'opération de la dégradation.

III.3.2.2.2 Influence du volume du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) :

Les figures (17, 18, 19, 20,21) sont présentés dans l'annexe, illustrent les variations du surfaces des pics à l'issu de son dégradation dans différents volumes de H₂O₂.

Les résultats ont montré que l'avancement de la réaction de dégradation est beaucoup influencé par la quantité de volume du peroxyde d'hydrogène initialement ajouté.

Pour connaître l'effet du volume H₂O₂ sur le déroulement de la réaction, nous avons introduit dans cette étude cinq volumes différents, la cinétique de la dégradation rapportée sur la figure III-7, montré que le taux conversion de la dégradation dépend du volume de H₂O₂ ajouté à une température 70 °C et à un temps 240min.

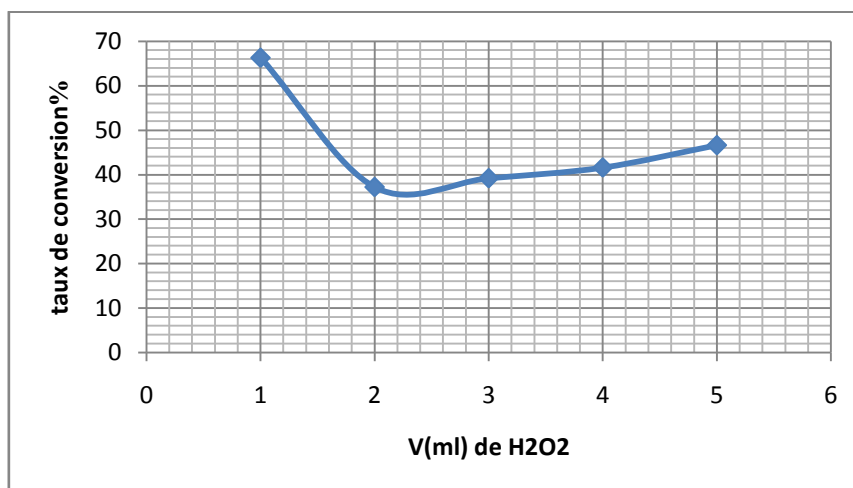


Figure III.7 variation du taux conversion de dégradation du phénol en fonction des volumes de H₂O₂.

D'après les résultats présentés sur la figure III-7, on a un taux de conversion maximal correspond le volume 1 ml (66.28%). A 2 ml on a une faible valeur de taux de conversion (37.21%). puis sur la gamme de volumes entre 3 et 5 ml le taux de conversion de phénol augmente jusqu'à (46.62%) donc la concentration du phénol est diminuée.

III.3.3 Etude qualitatif et quantitatif des sous-produits connus

Les analyses par HPLC des produits d'oxydation de phénol ont été permises d'obtention les surfaces de pics de sous-produits suivant :

III.3.3.1 Hydroquinone

III.3.3.1.1 variation de surface de pic d'hydroquinone en fonction des volumes de H_2O_2 :

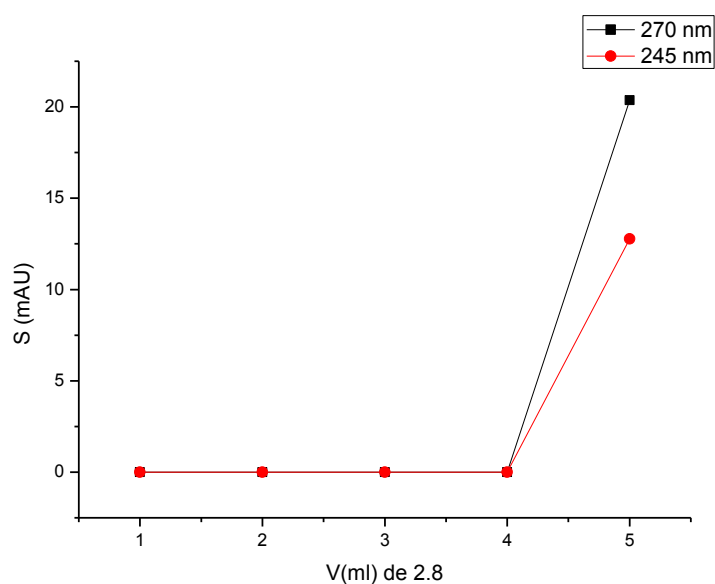


Figure III.8 variation de surface d'hydroquinone en fonction de volume de H_2O_2 .

La figure III.8 présente la variation de la surface d'hydroquinone en fonction de volume de H_2O_2 utilisé. Nous avons observé que l'hydroquinone est absent a des volumes variés de 1-4 ml de H_2O_2 , Mais il existe à 5ml de volume de peroxyde d'hydrogène pour les deux longueurs d'onde 245 et 270 nm avec des surfaces différentes de 12.77 et 20.36 mAU respectivement.

III.3.3.1.2 variation de la surface d'hydroquinone en fonction de temps

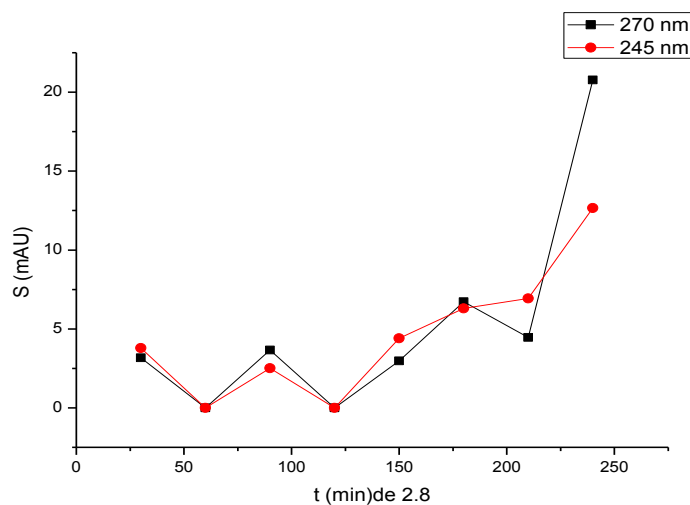


Figure III.9 : variation de la surface d'hydroquinone en fonction de temps

La figure III.9 donne la variation de surface d'hydroquinone en fonction de temps tel que le volume été fixé à 5ml. on remarque que la quantité d'hydroquinone augmente de façon générale par rapport l'augmentation de volume de H_2O_2 jusqu'à une valeur maximale enregistrée à 240 min atteint 20.77 et 12 mAu pour les deux longueurs d'onde 270 et 245 nm respectivement. On a également deux valeurs minimales situées à 60 et 120 min.

III.3.3.2 pyrocatechol

III.3.3.2.1 variation de surface pyrocatechol en fonction des volumes de H_2O_2

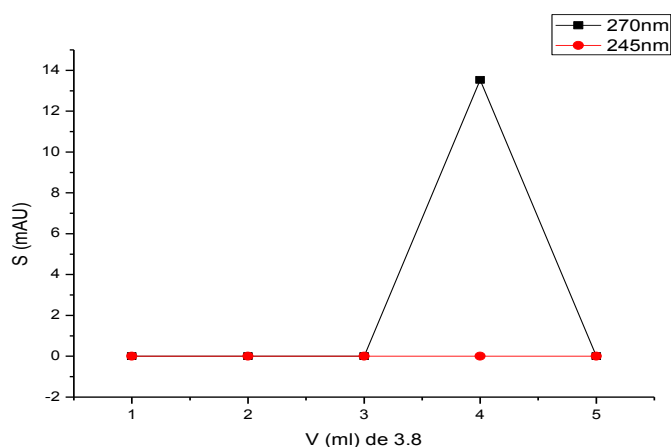


Figure III.10 variation de surface pyrocatechol en fonction des volumes de H_2O_2 .

Ces résultats montrent l'apparition de ce produit seulement à 270 nm correspond 4 ml de peroxyde d'hydrogène.

III.3.3.2.2 variation de surface pyrocatechol en fonction des volumes de temps :

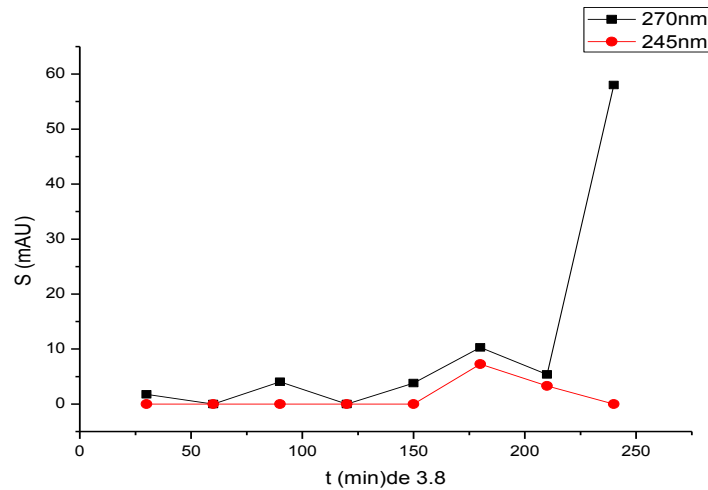


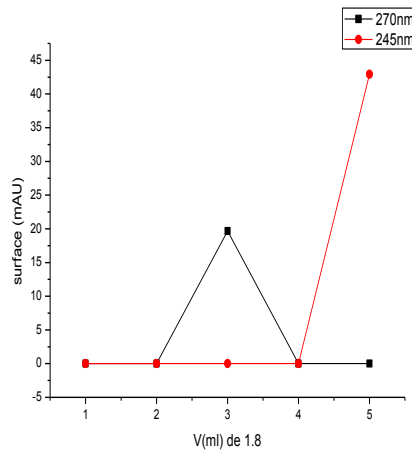
Figure III.11 : variation de surface pyrocatechol en fonction de temps.

Figure III.11 illustre la variation de surface pyrocatechol en fonction du temps nous observons aussi l'absence de pyrocatechol dans toutes les variations du temps (à 245 nm) sauf pour 150 et 240 min on remarque des petites surfaces.

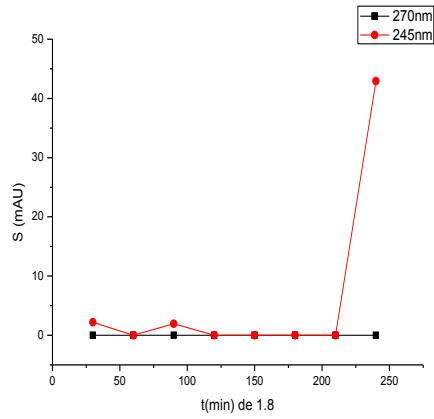
A 270 nm nous observons l'apparition de pyrocatechol à de petites surfaces au cours de variation du temps et prenons une valeur maximale à 240 min équivalente de 58mAU.

III.3.4 Etude des surfaces de dégradation catalytique du sous-produit inconnu

III.3.4.1 Les sous-produit qui apparait dans le volume et le temps

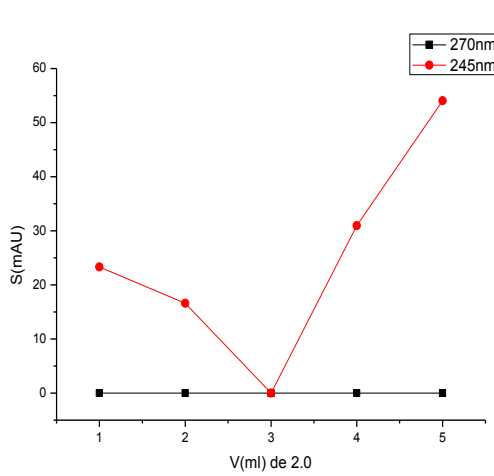


(a)

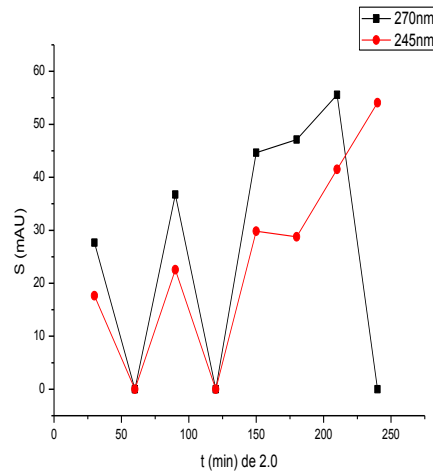


(b)

Figure III.12 variation de surface Inconnu X1 (tr = 1.8 min) en fonction de volume et de temps.



(a)



(b)

Figure III.13 variation de surface Inconnu X2 (tr = 2.0 min) en fonction de volume et de temps.

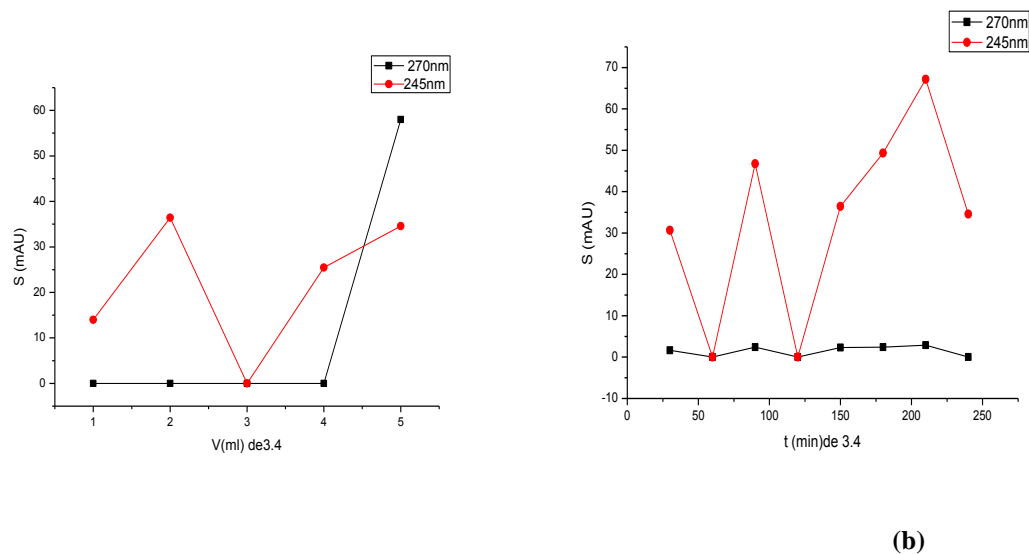


Figure III.14 variation de surface Inconnu X3 ($t_r = 3.4$ min) en fonction de volume et de temps.

Ces résultats montrent que les sous-produits du phénol étudié ne sont pas identifiés à n'importe quel volume de H_2O_2 ou bien de temps donnée.

Dans les figures III.12.13 et 14 nous représentons la variation de surface des inconnus X1, X2 et X3 respectivement en fonction des volumes de H_2O_2 . A 245 nm, nous observons l'apparition de composé inconnu X1 à un temps de 1,8 min à un volume de 5 ml avec une surface de 42,92 mAU. L'inconnu X2 est apparu au temps de rétention 2,0 min avec des surfaces de 23,33 ; 16,61 ; 30,95 et 54,05 mAU au volume de 1 ; 2 ; 4 et 5 ml respectivement. Au $t=3,4$ min, nous observons l'apparition d'inconnu X3 aux quatre reprises ($v= 1 ; 2 ; 4$ et 5 ml) avec des surfaces ($S= 13,97 ; 36,41 ; 25,45$ et 34,57 mAU) respectivement.

Par contre à 270 nm au $t_r=8,1$ min l'inconnu X1 apparaît à un volume de 3 ml avec une surface de 19,67 mAU ; X2 (temps de rétention 2,0 min) est absent dans tous les volumes de H_2O_2 . Au temps de rétention de 3,4 min d'inconnu X3 ; nous observons une seule surface à 58 mAU au volume de 5 ml de H_2O_2 .

Dans les mêmes figures nous représentons la variation de surface des inconnus X1, X2, X3 respectivement en fonction des temps de réaction.

En effet, à 245 nm X1 a été identifié dans le temps 240 min la surface de 42,92 mAU (figure III.11). X2, et X3 a été identifié dans les temps 30 ; 90 ; 150 ; 180 ; 210 et 240 min mais à différentes surfaces 17,63 ; 22,53 ; 29,80 ; 28,78 ; 41,49 ; 54,05 et 30,66 ; 46,74 ; 36,44 ; 49,31 ; 67,16 ; 34,57 mAU respectivement (figure III.13, figure III.14).

En plus, les figures III.12,13,14. Nous a montré qu'à 270 nm ; X1 a été identifié dans seulement un temps 240 min avec une surface 42,92 mAU (figure III.12). Pius X2 a été identifié dans les temps 30 ; 90 ; 150 ; 180 et 210 min mais à différentes surfaces 27,66 ; 36,75 ; 44,65 ; 47,12 et 55,58 mAU (figure III.13). Tandis que X3 a été identifié dans les temps 30 ; 90 ; 150 ; 180 et 210 min avec une petite surface varient entre 1,63 à 2,88 (figure III.14).

III.3.4.2 Le sous-produit qui apparait seulement par la variation du volume de H₂O₂:

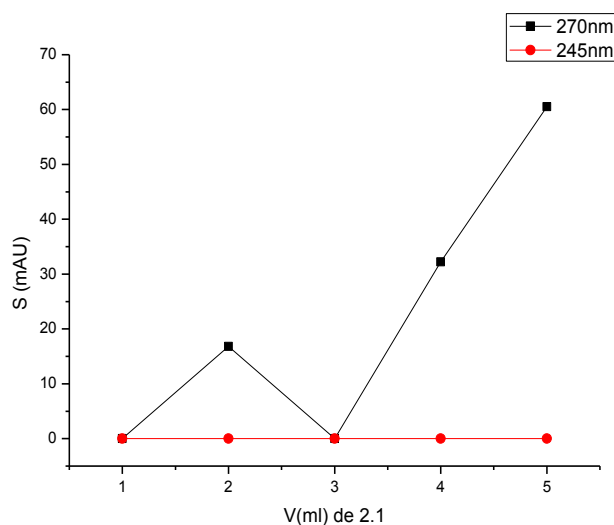


Figure III.15 variation de surface Inconnu Y1 (tr = 2.1 min) en fonction des volumes de H₂O₂.

Les résultats présents sur la figure III.15 montrent que L'inconnu Y1 est absent dans tous les volumes de H₂O₂ à 245min.

Dans la longueur d'onde 270 nm, on a la présence de ce produit inconnu avec les surfaces suivantes 16,76 ; 32,22 et 60,52 mAU qui correspond les volumes de 2 ,4 et 5ml respectivement.

III.3.4.3 Les sous-produit qui apparait seulement par la variation de temps réactionnel :

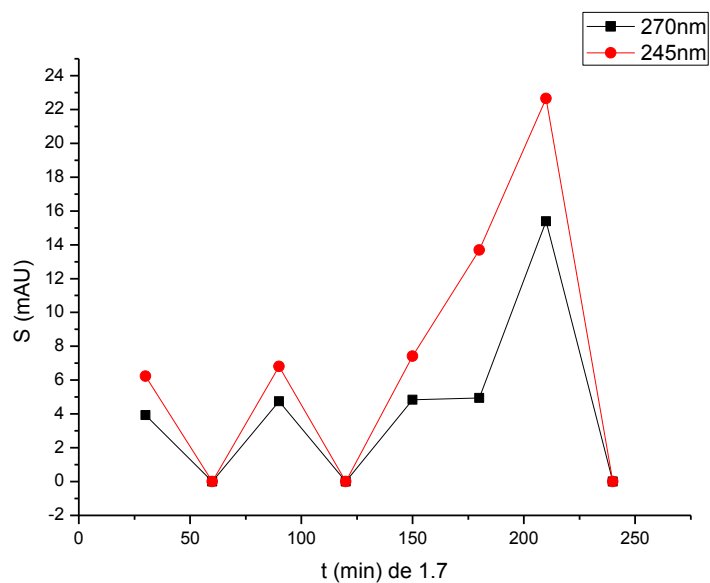


Figure III.16 variation de surface Z1 (tr = 1.7 min) en fonction de temps.

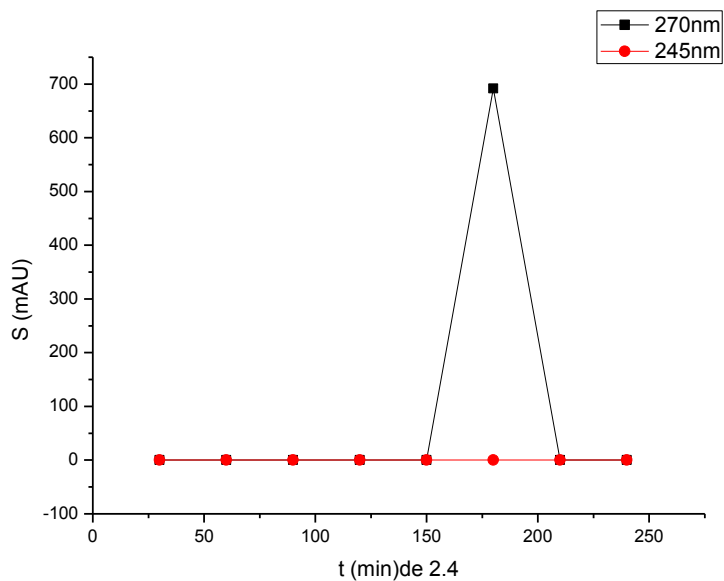


Figure III.17 variation de surface Inconnu Z2 (tr = 2.4 min) en fonction de temps.

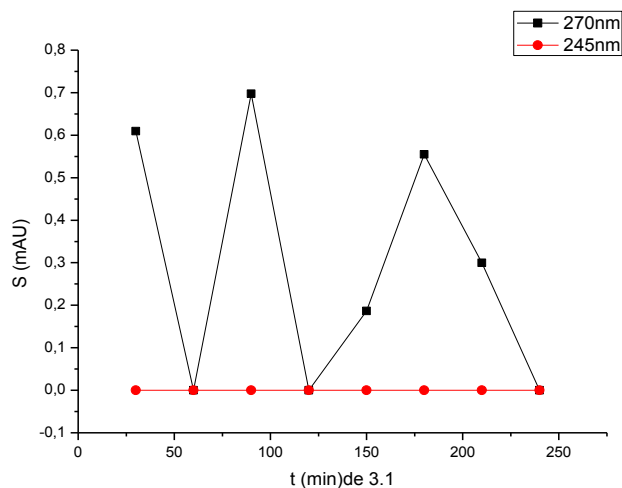


Figure III.18 variation de surface Inconnu Z3 ($t_r = 3.1$ min) en fonction de temps.

Dans les figures III. 16.17 et 18 nous représentons la variation de surface des inconnus Z1. Z2 et Z3 respectivement en fonction des temps de réaction. En effet, à 245 nm Z1 a été identifié dans les temps 30 ; 90 ; 150 ; 180 et 210 min mais à différentes surfaces 6,22 ; 6,80 ; 7,41 ; 13,68 et 22,65 (figure III.16). Concernant Z2 et Z3 a été absence dans tous les temps de réaction (figure III.17 figures III.18).

Par contre à 270 nm Z1 et Z3 a été identifié dans cinq temps différent 30 ; 90 ; 150 ; 180 et 210 min mais aussi à différentes surfaces 3,92 ; 4,75 ; 4,83 ; 4,94 ; 15,39 mAU et de Z3 on remarque une petite surface 0,60 ; 0,69 ; 0,18 ; 0,55 ; 0,29 mAU (figure III.16 et figure III.18).

Enfin, Z2 a été identifié dans seulement un temps 180min avec une grande surface 691,80 mAU (figure III .17).

III.4 Conclusion

Les résultats de HPLC ont montré que l'antimoine se comporte comme un catalyseur pour la dégradation du phénol. En effet, le phénol a été dégradé avec un pourcentage atteignant 66,28%. Quelques paramètres ont été étudiés pour optimiser les conditions de dégradation comme le temps de réaction et le volume de H₂O₂.

Cette l'analyse des produits d'oxydation montre que le phénol est dégradé en obtenant des quantités de sous-produit comme hydroquinone et pyrocatechol et des produits non identifiables où de analyse chimique complémentaire sont nécessaire pour identifier ce produit inconnu, et on n'obtient pas les acides carboxyliques comme acide acétique, acide formique, acide oxalique.

Cette étude a montré que l'antimoine peut être utilisé comme catalyseur pour dégradation du phénol.

Bibliographie

[1] S.BEN BOUABDELLAH, M. ABBAS, Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les polyoxométallatesmemoire de master Universite Akli Mohand Oulhadj bouira 2015.

[2] F. TERKI HASSAINE influence de la substitution du cobalt par le fer sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques du composé pyrochlore de formule $bi_{1.56} sb_{1.48} co_{0.96} o_7$ magistère université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 15/ 01/ 2013.

[3] Extract of Biotechnologie & Biologie et Physiopathologie humaine - Académie de Rouen HPLC Principe et appareillage <http://biotech.spip.ac-rouen.fr/spip.php?article9>

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux de rejets industriels riches en composés organiques toxiques. Ils ont pour but d'étudier et d'évaluer la performance de Sb_2O_3 comme catalyseur pour la dégradation des polluants organiques. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle.

La dégradation du phénol en présence du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans un réacteur simple au niveau du laboratoire.

Les résultats obtenus ont démontré que la formation des OH^\bullet dans le milieu réactionnel favorise la dégradation du phénol, il est important de rendre efficace par l'utilisation de catalyseur Sb_2O_3 dans des conditions adéquates.

D'après ces résultats il ressort que : Les procédés de dégradation sont faits qu'à des pH nettement acides ;

Les résultats de la chromatographie en phase liquide haute pression HPLC ont montré que l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) se comporte comme un catalyseur solide pour la dégradation du phénol. Quelques paramètres ont été étudiés pour optimiser les conditions de dégradation comme le temps de réaction et le volume de H_2O_2 . Les paramètres étudiés ont montré qu'une dégradation est accessible à 70°C et 0.01g de masse de catalyseur Sb_2O_3 et donner les résultats suivants :

-concernant le temps réactionnel, la valeur optimum de taux de conversion (51,2%) le phénol était trouvé à 150 min. on a aussi l'apparition du produit hydroquinone et pyrocatecholé de quantité considérable et les produits inconnus X_2 (tr=2.0) et X_3 (tr=3.4) à grande quantité

(66.28%) de taux de conversion par un volume de 1 ml de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (30%).

On a aussi l'apparition du produit hydroquinone et les produits inconnus X_1 (tr=1.8), X_2 (tr=2.0), X_3 (tr=3.4), Y_1 (tr=2.1) de grandes quantités à 5ml de H_2O_2 .

Cette étude a montré que l'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) peut être utilisé comme catalyseur pour dégrader du phénol.

1 Dégradation de phénol sans H₂O₂ en présence Sb₂O₃

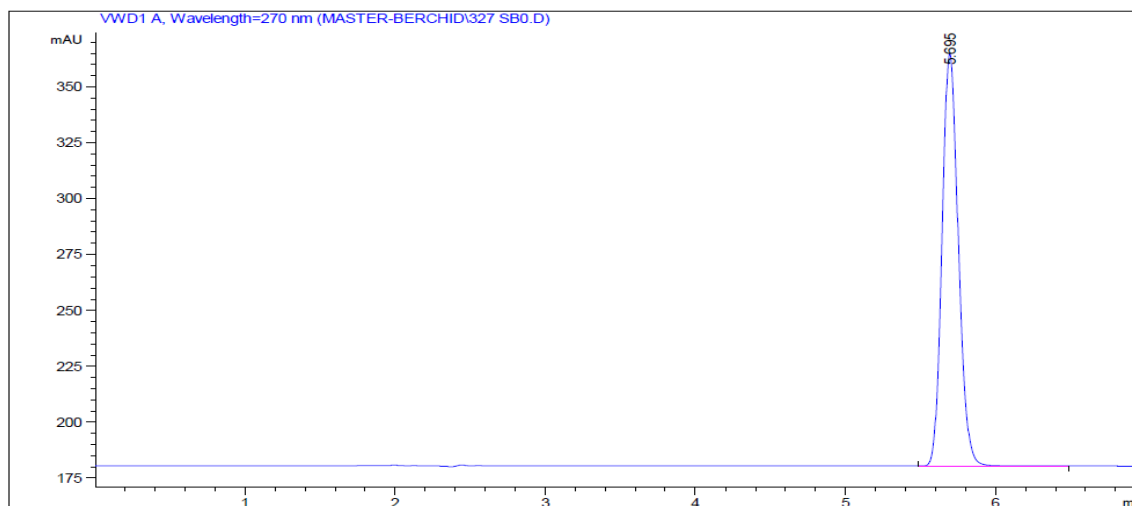


Figure 1: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence Sb₂O₃ sans H₂O₂

2 Dégradation de phénol en présence H₂O₂ sans Sb₂O₃

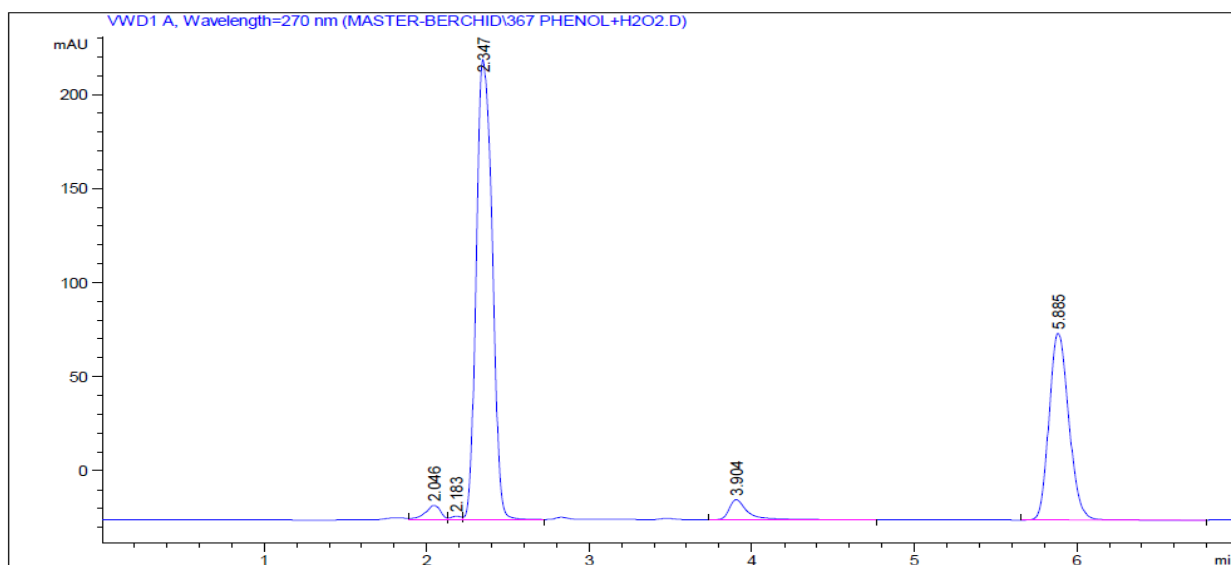


Figure 2: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence H₂O₂ sans Sb₂O₃

ANNEXE

Les figures de phénol et les sous produit :

Figure 3 Le phénol:

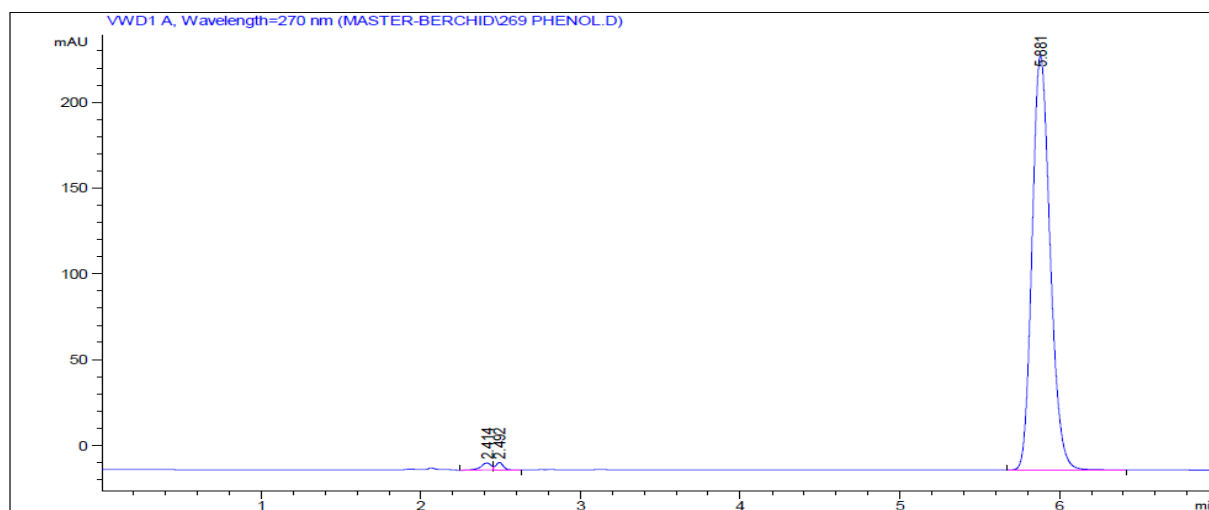


Figure 3: Chromatogramme HPLC du phénol pur

Figure : 4 l'hydroquinone

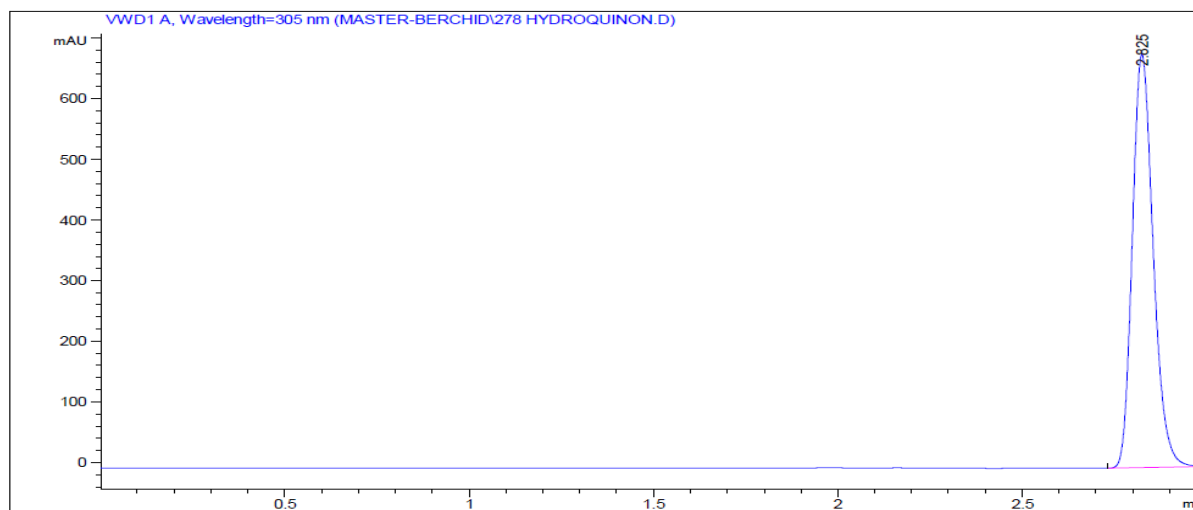


Figure 4: Chromatogramme HPLC de l'hydroquinone pur

Figure 5 le Pyrocatechol

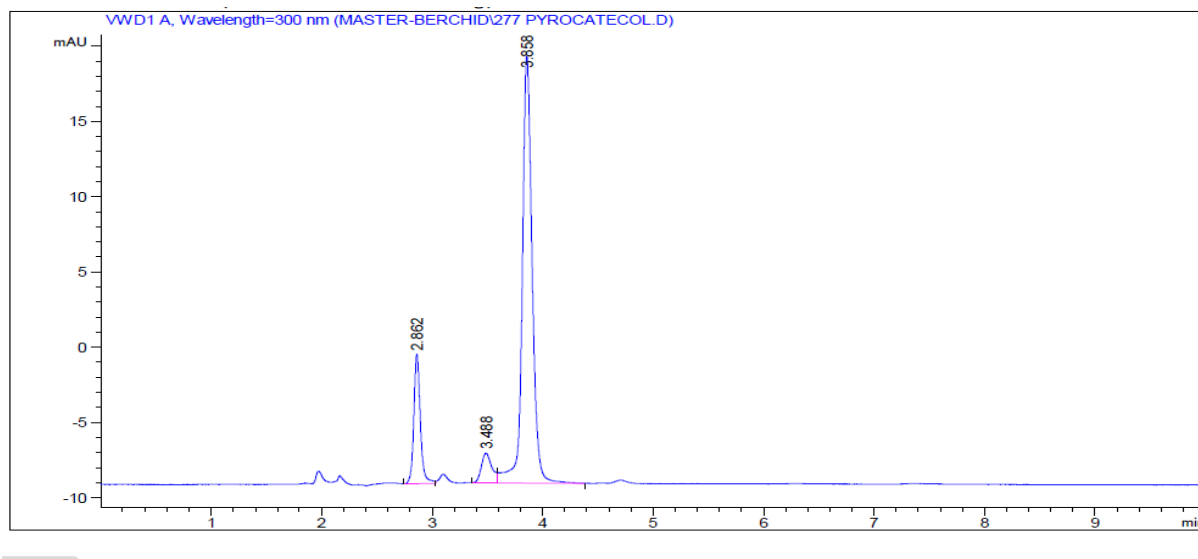


Figure 5: Chromatogramme HPLC du pyrocatechol pur

Figure 6 A. acétique



Figure 6: Chromatogramme HPLC du acide acétique pur

Figure 7 A. Formique

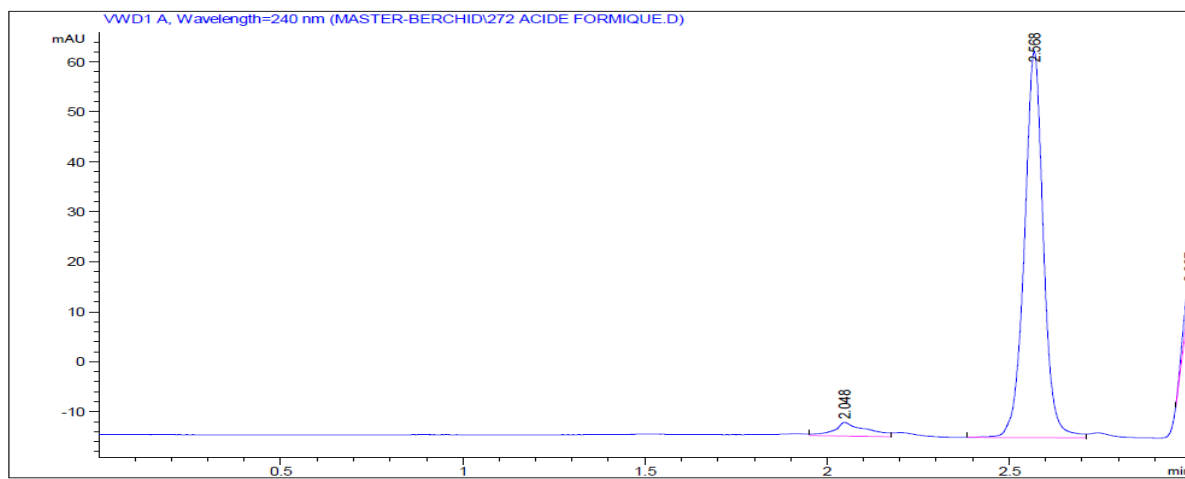


Figure 7: Chromatogramme HPLC du acide formique pur

Figure 8 A. Oxalique

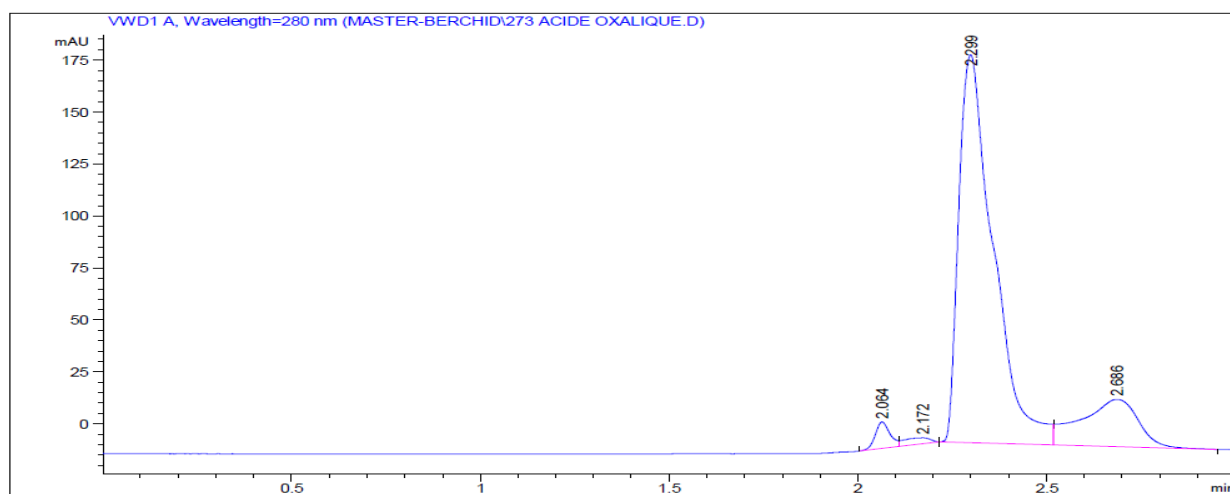


Figure 8: Chromatogramme HPLC du acide Oxalique pur

ANNEXE

Dégradation du phénol:

Les figures Influence de temps réactionnelle sur la dégradation du phénol :

Figure9 :30min

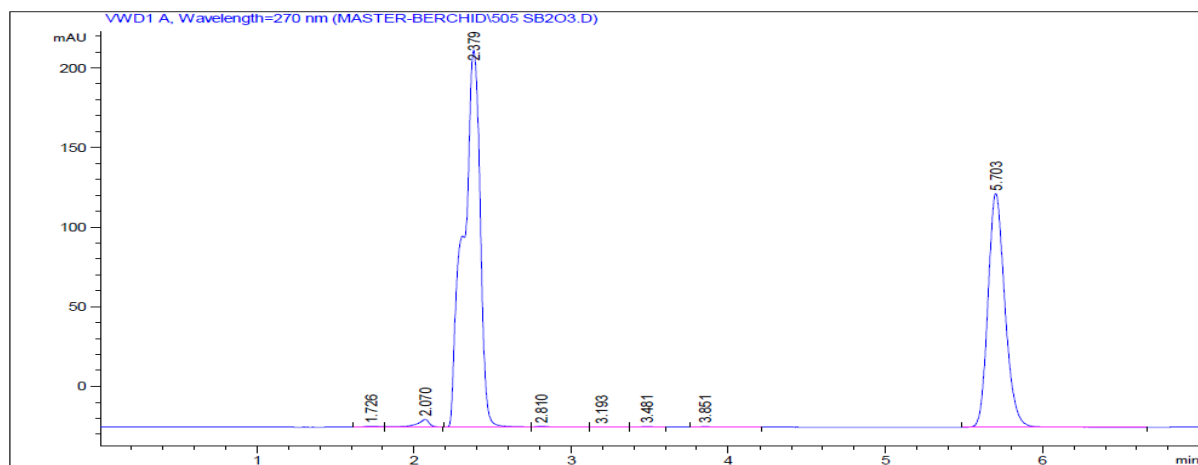


Figure 9: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=30$ min)

Figure10 :60min

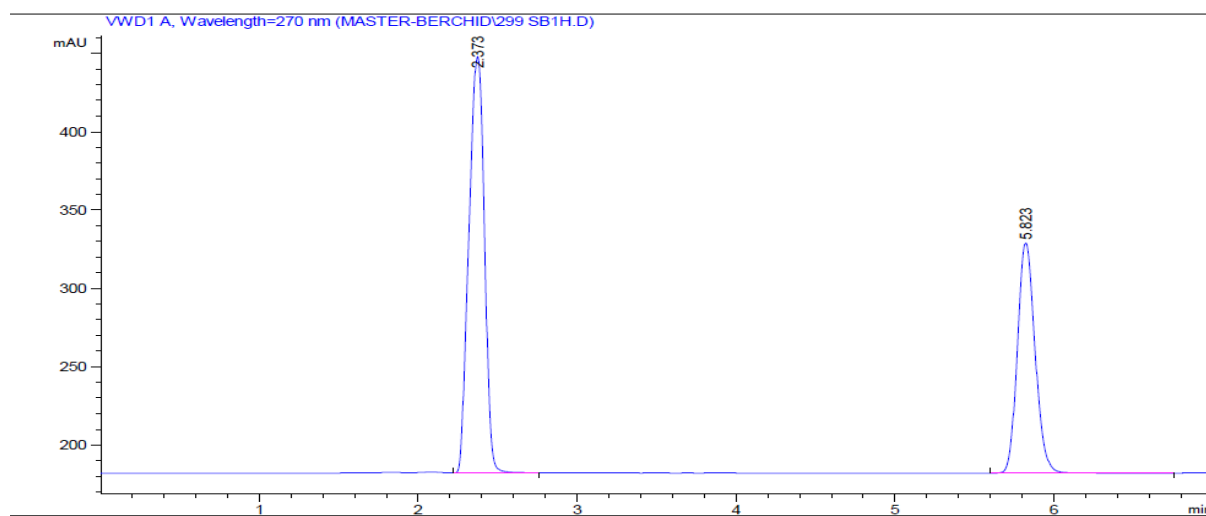


Figure 10: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=60$ min)

Figure11 :90min

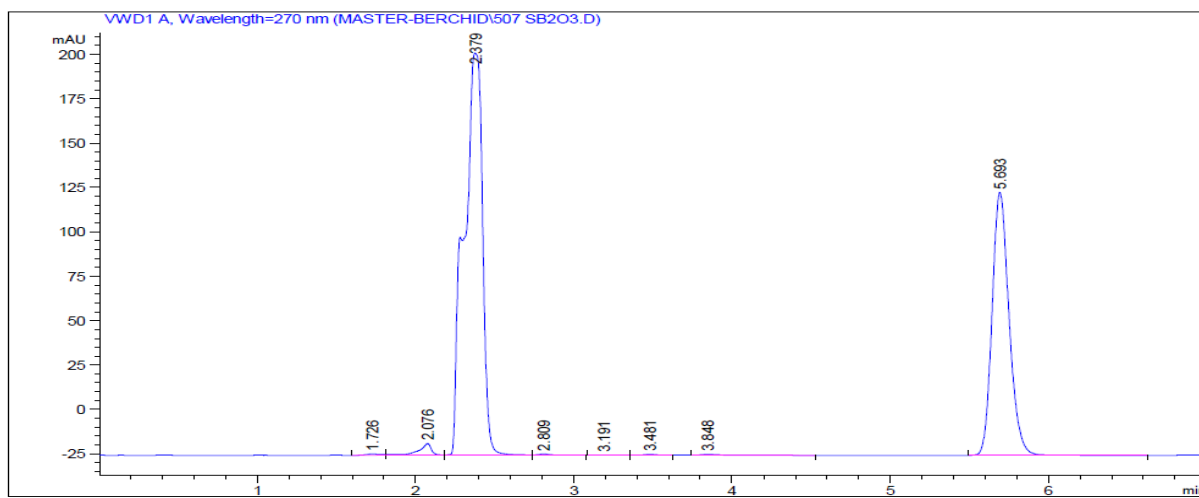


Figure 11: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=90$ min)

Figure12 :120min

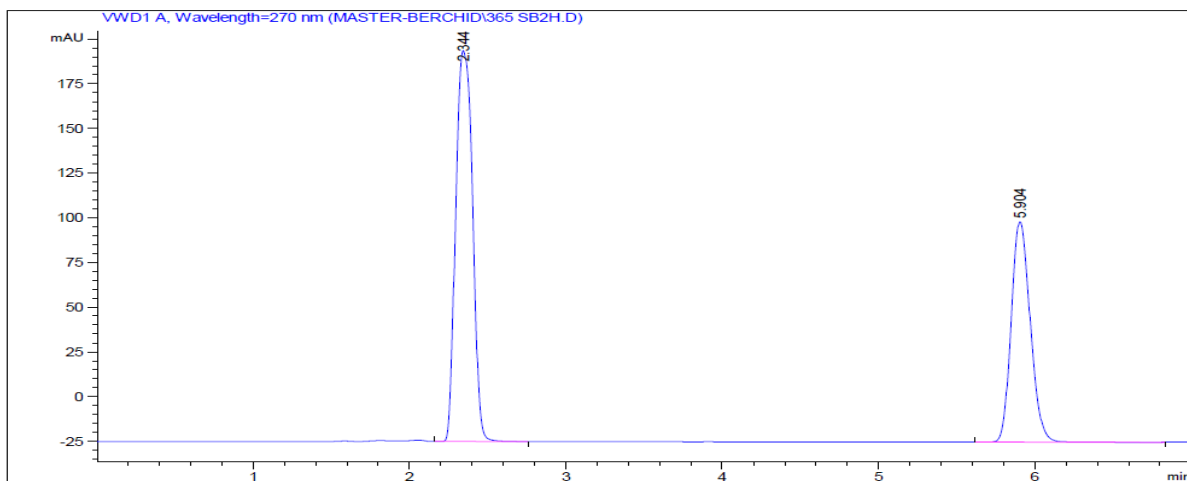


Figure 12: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=120$ min)

Figure13 :150min

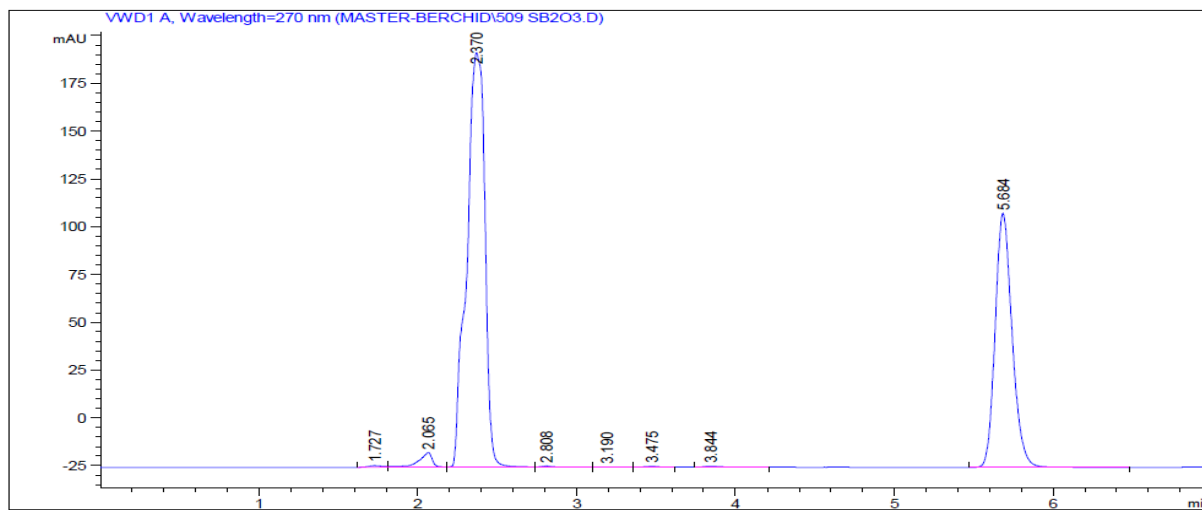


Figure 13: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=150$ min)

Figure14 : 180min

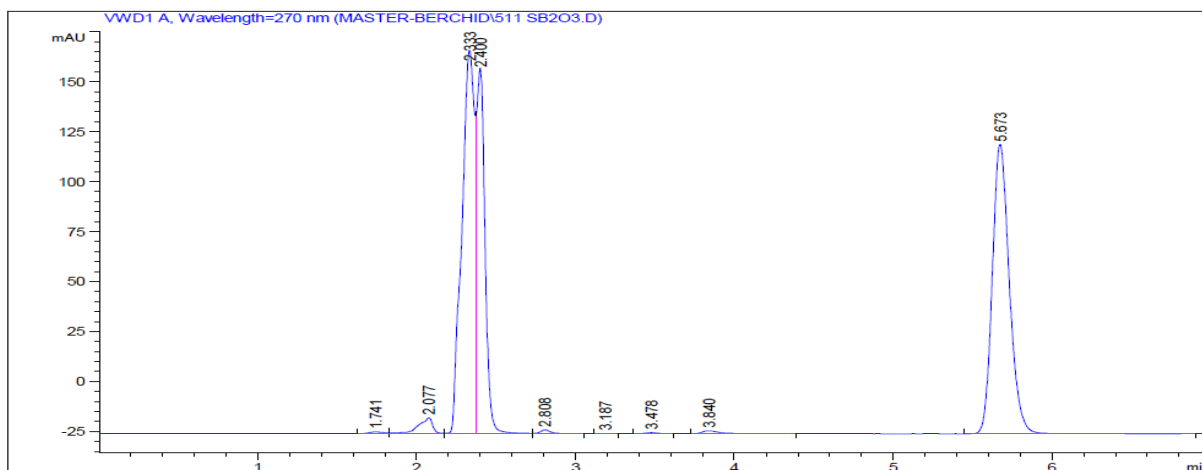


Figure 14: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=180$ min)

Figure15 :210min

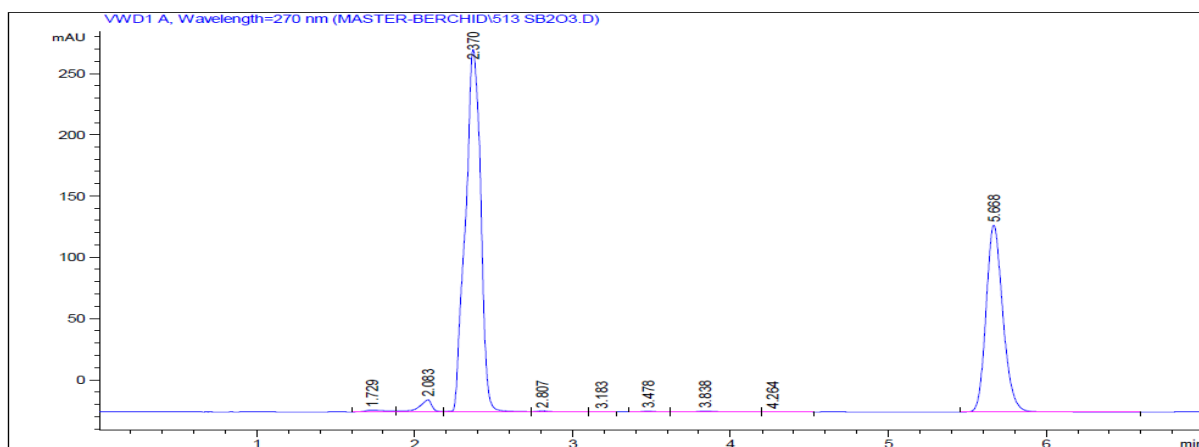


Figure 15: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=210$ min)

Figure16 :240min

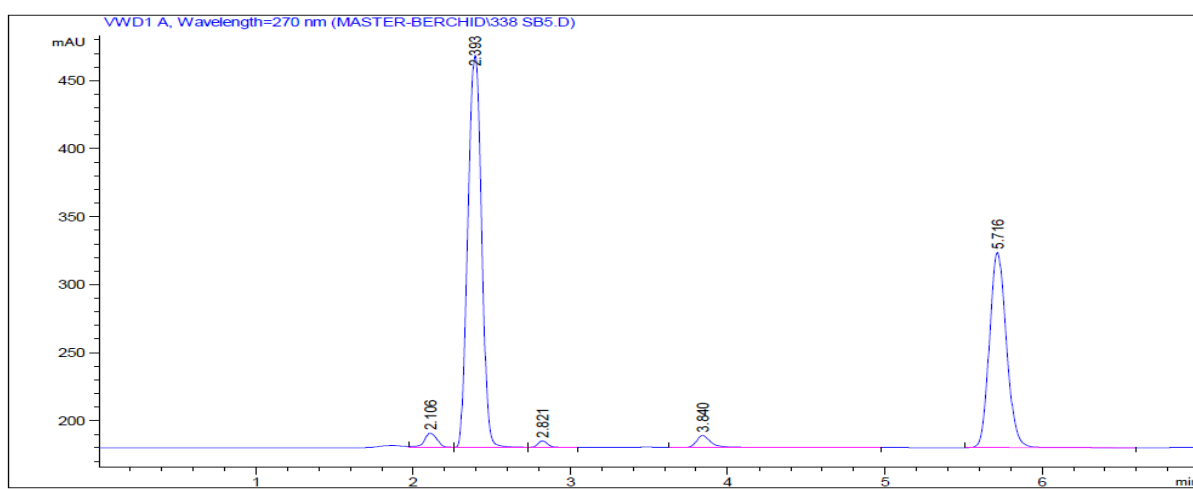


Figure 16: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence de H_2O_2 /catalyseur Sb_2O_3 ($t=240$ min)

Les figures influence du volume du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) :

Figure17 :1ml

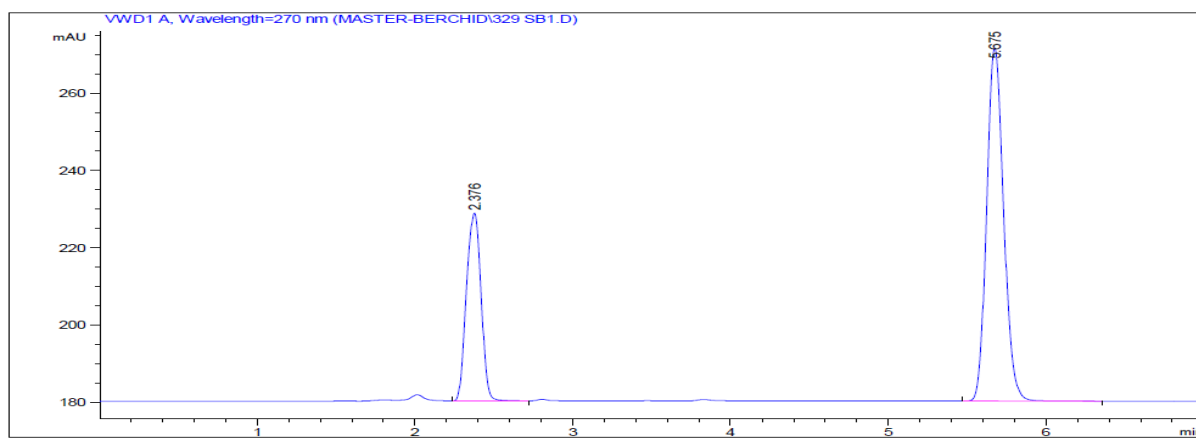


Figure 17: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence catalyseur Sb₂O₃/ H₂O₂ (V_{H₂O₂}=1ml)

Figure18 :2ml

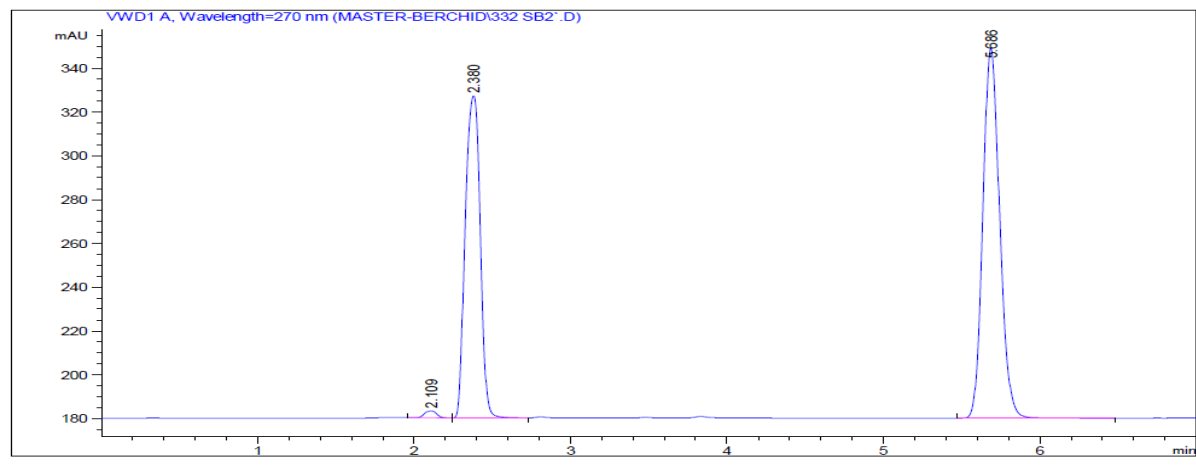


Figure 18: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence catalyseur Sb₂O₃/ H₂O₂ (V_{H₂O₂}=2ml)

Figure19 :3ml

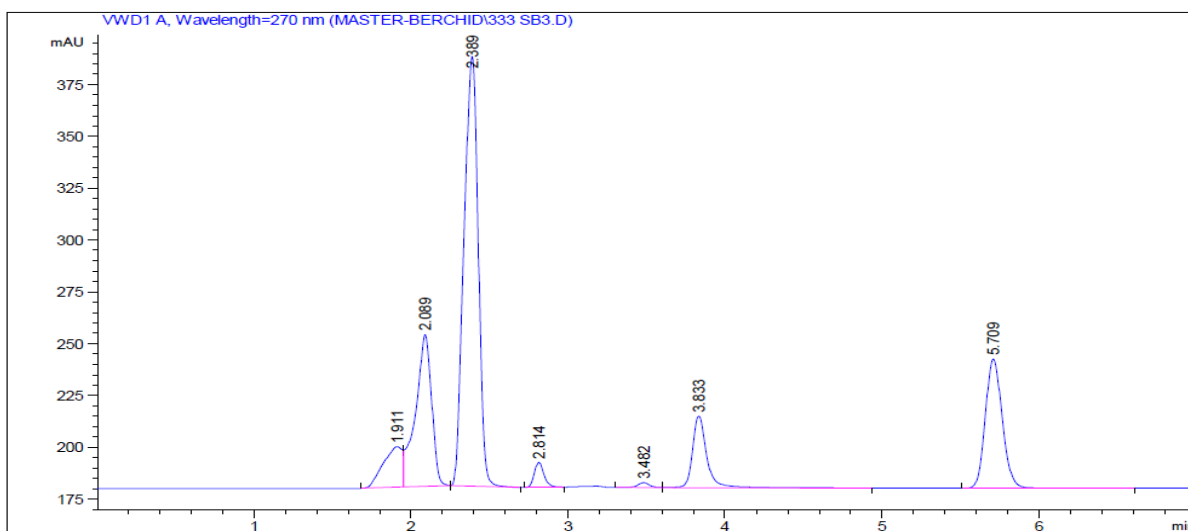


Figure 19: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence catalyseur Sb_2O_3 / H_2O_2 ($V_{H_2O_2}=3ml$)

Figure20 :4ml

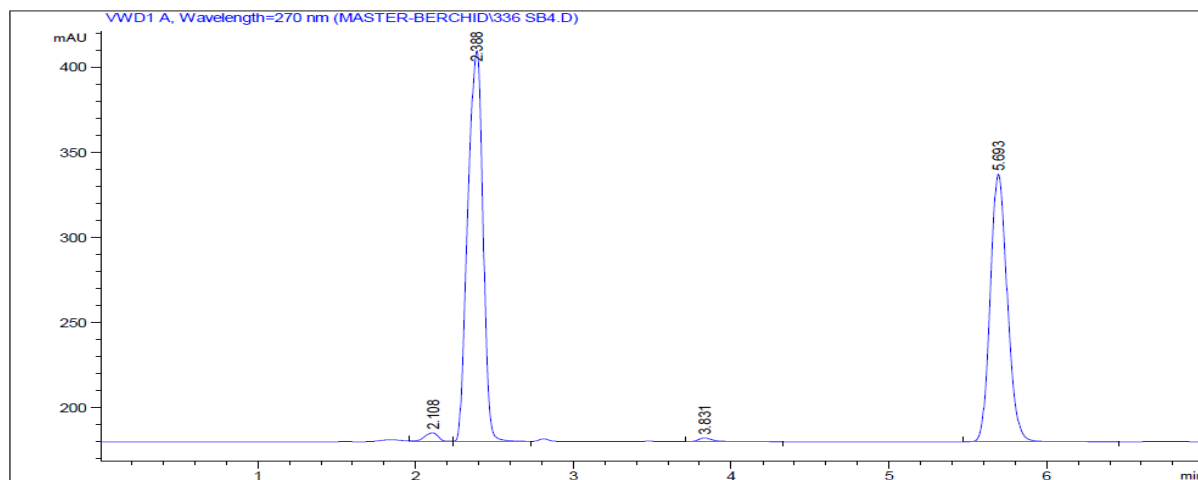


Figure 20: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence catalyseur Sb_2O_3 / H_2O_2 ($V_{H_2O_2}=4ml$)

Figure 21 : 5ml

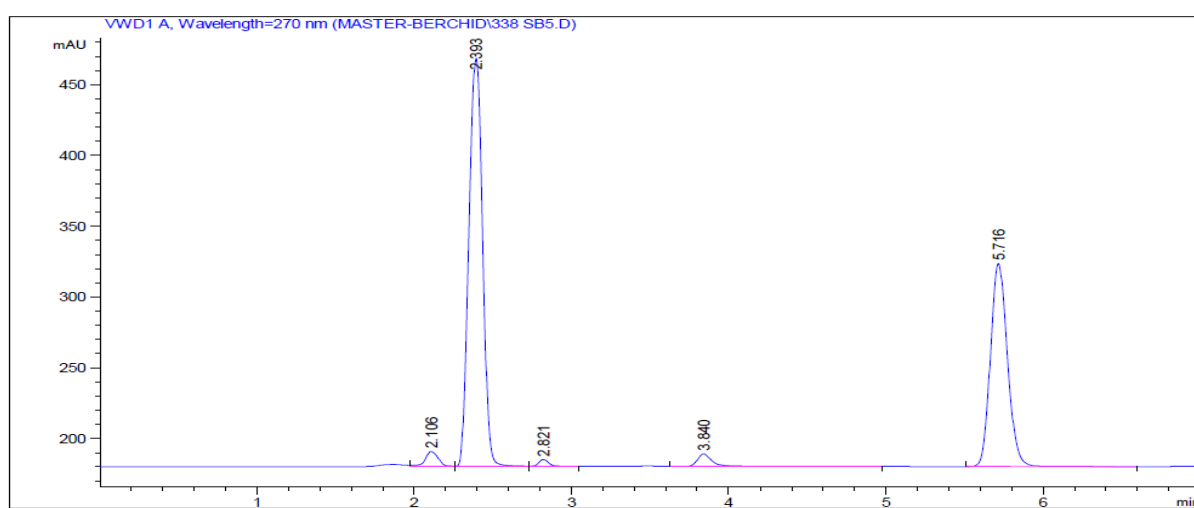


Figure 21: Chromatogramme HPLC de la dégradation du phénol en présence catalyseur Sb_2O_3/H_2O_2 ($V_{H_2O_2}=5ml$)

TECHNIQUES D'ANALYSE

1. TECHNIQUES D'ANALYSE UV :

On obtient les longueurs d'ondes du phénol et sous produit par la méthode UV

Tableau III-1 : Valeurs de temps de rétention t_r du phénol, hydroquinone et catéchol.

Molécules aromatiques	λ (nm)
Phénol	250-270
Hydroquinone	260-350
Pyrocatechol	244-300
Acide acétique	< 230
Acide formique	<240
Acide oxalique	230-280

2.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE IR À TRANSFORMÉE DE FOURIER

Nos échantillons ont été analysés par spectroscopie infra-rouge en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier Agilent technologies Cary 660 FTIR. Les échantillons à analyser sont obtenus par mélange de 1 mg de catalyseur avec 100 mg de KBr. Ce mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles. L'acquisition des interférogrammes et leur transformation en spectres sont assurées par un microordinateur incorporé au spectromètre.



Figure 3 : Sb₂O₃ pur

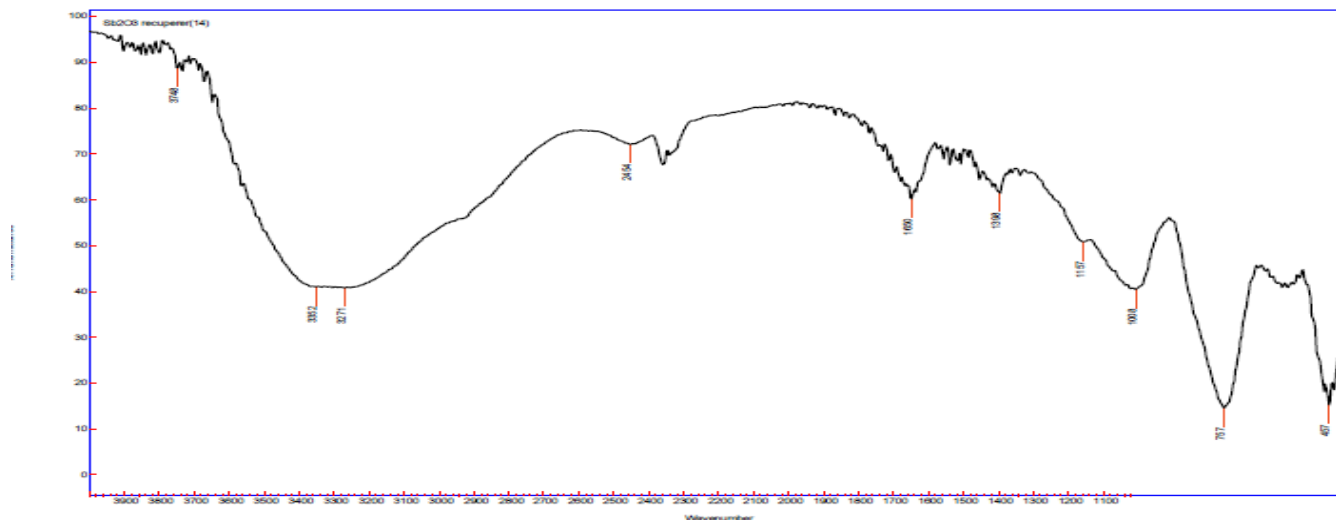


Figure 2 Sb₂O₃ recuperer

ANNEXE

III-4 Etude des surfaces de dégradation catalytique du sous produit

P de d Volume (ml)	Hydroquinone (Tr=2 .8)	Pyrocatechol (tr=3.8)	Acides tr=2.7 tr=2.5 tr=2.2	Produit inconnu			
				tr=1.8	tr=2.0	tr=2.1	tr=3.4
1	0	0	0	0	0	0	13.97144
2	0	0	0	0	0	16.79612	0
3	0	0	0	19.67579	0	0	0
4	0	13.53142	0	0	0	32.22753	0
5	20.77185	0	0	0	0	60.52915	58.00822

P de d T(min)	Hydroquinone (Tr=2 .8)	Pyrocatechol (tr=3.8)	Acides tr=2.7 tr=2.5 tr=2.2	Produit inconnu			
				tr=1.8	tr=2.0	tr=2.4	tr=3.4
30	3,1658	1,767	0	2,19399	27,66619	0	30,66792
60	0	0	0	0	0	0	0
90	3.6553	4,0456	0	1,93378	36,75729	0	46,74269
120	0	0	0	0	0	0	0
150	2.9679	3,7881	0	0	44,65804	0	36,44497
180	6.7283	10,28001	0	0	47,12568	691,80084	49,31837
210	4.4570	5,37993	0	0	55,58318	0	67,16187
240	20.7718	58,00822	0	42,92888	0	0	34,5762

ملخص

أكسيد الانتيمون هو مركب معروف بالصيغة الكيميائية العامة التالية Sb_2O_3 وهي واحدة من أهم أنواع الأكسيد. وكان الهدف من هذا العمل لدراسة الآثار التحفيزية لأكسيد الانتيمون ذو الصيغة Sb_2O_3 وذلك باستخدامه كمحفز في أكسدة الفينول بوجود الماء الاكسجيني H_2O_2 . تمت دراسة بعض العوامل المؤثرة على رد فعل تدهور الفينول: حجم التداول بيروكسيد الهيدروجين، وفترة رد الفعل وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من قبل HPLC أن العامل المحفز نشاط الحفاز متوسط Sb_2O_3

النواتج المتحصل عليها هي الهيدروكينون H_2O_2 عندما يتأكسد الفينول بواسطة 66.28 يعطي معدل التحويل

والبيروكاتيكول وبعض المنتجات الثانوية غير معروفة

Résumé

L'oxyde d'antimoine est un composé connu par sa formule chimique générale Sb_2O_3 est l'un des types les plus importants d'oxyde.

L'objectif de ce travail est d'étudier les effets catalytiques d'oxyde d'antimoine de formule Sb_2O_3 utilisé comme catalyseur 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.

Les résultats obtenus par HPLC ont montré que le catalyseur Sb_2O_3 d'une activité catalytique moyenne, donne

Un taux de conversion qui égale à 66.28 % où le phénol pourrait être oxydé par le H_2O_2 sous-produits comme l'hydroquinone et le pyrocatechol, et quelques sous-produits inconnus.

Abstract:

Antimony oxide is a compound known by its general chemical formula Sb_2O_3 is one of the most important types of oxide.

The objective of this work is to study the catalytic effects of antimony oxide of formula Sb_2O_3 used as catalyst in the oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide.

Some factors influencing the phenol degradation reaction have been studied: as the volume of hydrogen peroxide, the reaction time.

The results obtained by HPLC showed that the Sb_2O_3 catalyst of average catalytic activity gives a conversion of 66.28% in which the phenol could be oxidized by the H_2O_2 by-products such as hydroquinone and pyrocatechol and a few Unknown by-products.