

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2019

Département de Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

# ETUDE DE L'OXYDATION D'UN COLORANT TOXIQUE PAR LE SYSTEME HPA / $k_2S_2O_8$

Option :

**Génie chimique**

Présenté par :

LACHTER SALIMA

**DIRECTEUR DE MEMOIRE:** BECHIRI OUAHIBA MC-A

Université BM- Annaba

**Devant le jury :**

**Président :** GUECHI EL-Khamssa MC-A

Université Badji Mokhtar-Annaba

**Membre :** KERMICHE Messaoud MC-B

Université Badji Mokhtar-Annaba

**Membre :** HAMOUCHE Karima MA-B

Université Badji Mokhtar-Annaba

# Remerciements

*On premier lieu, Nous tenons à remercier notre dieu, qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail*

*Ce travail à réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) sous la direction monsieur OUALID HAMDAOUI.*

*Je voudrais exprimer toute ma gradtitude a mon encadreur Madame Dr.**BECHIRI OUAHIBA**, pour son encadrement chaleureux et ses remarques éclairées, pour et pour m'avoir motivé et soutenu, et permis de mener à bien ce travail dans de bonnes conditions.*

*J'adresse mes remerciements également à tous les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce travail.*

*Je remercie M<sup>lle</sup> : Medkour Amina Doctorante pour sa énergie, ses efficacités ainsi pour sa gentillesse et ses encouragement.*

*Je remercie et reste reconnaissante à toutes les personnes qui m'ont facilité la tâche pour la réalisation et l'accomplissement de ce mémoire.*

## *Résumé*

Ce travail a pour objet la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules, matériaux obtenus à partir d'hétéropolyanions mixtes saturés de type Dawson ainsi que leur applications dans le domaine d'oxydation de certaines substances toxiques. Notre choix s'est porté sur la dégradation catalytique des colorants textiles et nous avons choisi le Bleu Méthyle (Bleu Aniline) comme polluants modèles.

Un grand nombre de réactions radicalaires impliquent des ions radicaux inorganiques en vue de la décontamination des eaux polluées par des composés organiques en utilisant les méthodes d'oxydations avancées (POAs) comme générateurs de radicaux ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4\cdot^-$ ).

Divers hétéropolyanions de type Dawson, comprenant plusieurs métaux de transition sont synthétisés et leurs principales caractéristiques ont été déterminées. Les analyses par spectroscopies IR ont montré que tous les hétéropolyanions préparés à partir de l'espèce saturée de type Dawson présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. Par la suite, l'activité catalytique des complexes synthétisés a été évaluée par la dégradation de bleu méthyle, en présence de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , en phase homogène. Les résultats ont montré que  $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) peuvent effectivement activer  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  pour dégrader le bleu de méthyle.

La réutilisation de ces catalyseurs est réalisée et son performance est confirmée.

---

**Mots-clés** : Catalyse, Hétéropolyanions type Dawson, Caractérisation, Dégradation, Bleu Méthyle.

---

## ملخص

يهدف العمل الى تحضير وتوصيف طبيعة جزيئات جديدة مواد تم الحصول عليها انطلاقا من Hétéropolyanions مختلطة مشبعة من نوع داوسون Dawson وتطبيقاتها في مجال أكسدة بعض المواد السامة. وقع اختيارنا على التفكيك المحفز لأصبغ النسيج ولقد اخترنا أزرق الميثيل صنف من أصناف الملونات كنموذج.

يوجد عدد كبير من التفاعلات الجذرية التي تحتوي على أيونات راديكالية لا عضوية تهدف لمعالجة المياه الملوثة بالمركبات العضوية باستخدام أساليب الأكسدة المتقدمة المنتجة للجذور ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ).

أنواع متنوعة من Hétéropolyanions من نوع داوسن تحتوي على المعادن الانتقالية تم تحضيرها وتم تحديد خصائصها الرئيسية. أظهر التحليل بواسطة الأشعة تحت الحمراء (IR) أن جميع ال hétéropolyanions التي أعدت انطلاق من الأنواع المشبعة من نوع داوسون تحتوي على روابط اهتزازية محددة لبنية أنيون داوسون.

في وقت لاحق ، تم تقييم النشاط الحفاز للمجمعات المصنعة من خلال تحلل أزرق الميثيل، في وجود  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ، في المرحلة المتجانسة. أظهرت النتائج أن  $(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X})$  ( $\text{X}=\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) يمكن أن ينشط بشكل فعال  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  لأكسدة أزرق الميثيل. وتم إعادة استخدام هذه المحفزات وتأكيد أدائها.

## *Abstract*

The aim of this work was the synthesis and characterization of a new materials obtained from saturated mixed heteropolyanions of the Dawson type as well as their applications in the oxidation of some toxic substances. Our choice fell on the catalytic degradation of textile dyes and we chose Aniline Blue (Methyl Blue) as a model pollutant.

A large number of radical reactions involve inorganic radical ions for the decontamination of waters polluted with organic compounds using advanced oxidation methods (POAs) as radical generators ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ).

Various Dawson-type heteropolyanions containing several transition metals are synthesized and their main characteristics have been determined. IR analysis showed that all the heteropolyanions prepared from Dawson-type saturated species present the characteristic vibration bands of the Dawson anion.

Subsequently, the catalytic activity of the synthesized complexes was evaluated by the degradation of methyl blue, in the presence of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , in homogeneous phase. The results showed that  $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) can effectively activate  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  to degrade methyl blue.

The reuse of these catalysts is carried out and their performance is confirmed.

---

**Keywords:** Catalysis, Heteropolyanions Dawson-type, Characterization, degradation, Aniline Blue,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

---

## Table de matière :

Liste de figure

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

### Etude bibliographique

#### Chapitre I : la pollution des eaux

I.1.introduction .....	3
I.2. Pollution des eaux.....	3
I.2.1.définition de la pollution des eaux.....	3
I.3.Types des pollutions des eau.....	3
- Pollution solide .....	3
- Pollution thermique .....	4
- Pollution radioactive.....	4
I.3.2. Pollution chimique .....	4
a) Pollution organique .....	4
a. Hydrocarbure .....	4
b. Phénols .....	4
c. Pesticide .....	5
b) Pollution minérale.....	5
a. Les métaux lourds.....	5
b. Cyanure.....	5
c. L'azote.....	6
d. Le phosphore.....	6
I.3.3.Pollution microbiologique .....	6
I.3.4.Pollution par les colorants.....	6
I.4.Différent méthodes de traitement des eaux polluées par les matières organiques.....	6

<b>I .4.1</b> Méthode physique .....	7
<b>a.</b> Filtration sur membrane .....	7
<b>b.</b> Adsorption sur charbon actif.....	7
<b>I .4.2.</b> Méthode physico-chimique .....	7
<b>a.</b> Coagulation-floculation .....	7
<b>I .4.3.</b> Méthode biologique .....	8
<b>a.</b> Traitement aérobie.....	8
<b>b.</b> Traitement anaérobie.....	9
<b>I .4.4.</b> Méthode chimique .....	9
Conclusion .....	9

## **Chapitre II : les procédés d'oxydation avancée**

<b>II.1.</b> introduction.....	10
<b>II.2.</b> Oxydation et réactif oxydant.....	10
<b>II.2.1.</b> chimie des oxydant.....	10
<b>a.</b> l'oxygène.....	10
<b>b.</b> l'ozone .....	10
<b>c.</b> l'ozone.....	11
<b>d.</b> le permanganate de potassium .....	11
<b>e.</b> le peroxyde d'hydrogène .....	11
<b>f.</b> le persulfate de potassium .....	11
<b>II.2.2.</b> procédés radicalaire et réactivité .....	12
<b>II.2.2.1.</b> PAO principe de basse.....	13
<b>II.2.2.2.</b> Utilisation des procédés d'oxydation avancée.....	14
<b>II.2.3.</b> Description et caractéristique d' °OH.....	15
<b>II.2.3.1.</b> Réactivité des radicaux °OH.....	15

<b>II.2.3.2 Mécanisme de dégradation par les radicaux °OH</b> .....	16
a- Arrachement d'un atome d'hydrogène.....	16
b- Addition électrophile sur la double liaison.....	17
c- Transfert électronique .....	17
<b>II.3. Description et caractéristique de SO<sup>o</sup>4<sup>-</sup></b> .....	17
<b>II.3.1. Avantage du persulfate par rapport au peroxyde d'hydrogène</b> .....	18
<b>II.3.2. Oxydation de différentes classes de composés par les radicaux sulfate</b> .....	18
<b>II.4. Les différents procédés d'oxydation avancée</b> .....	19
<b>II.4.1. L'ozonation simple O<sub>3</sub></b> .....	19
<b>II.4.2. La peroxydation</b> .....	19
<b>II.4.3. Les procédés photochimiques</b> .....	19
<b>II.4.4. Photolyse directe</b> .....	19
<b>II.4.5. Photolyse de l'ozone</b> .....	20
<b>II.4.6. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b> .....	20
<b>II.4.7. Procédée photo-Fenton</b> .....	21
<b>II.4.8. Photocatalyse hétérogène avec TiO<sub>2</sub></b> .....	21
<b>II.4.9. Procédée électrochimique</b> .....	21
<b>II.4.10. Procédée Fenton</b> .....	22
<b>II.4.11. Système (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)</b> .....	22
<b>II.4.12. Procédée Fenton-like</b> .....	23
<b>II.5. Conclusion</b> .....	24

### **Chapitre III : Les colorants organiques**

<b>III.1. Introduction</b> .....	25
<b>III.2. Historique des colorants</b> .....	25
<b>III.3. Définition</b> .....	25
<b>III.4. Nature des principaux colorants</b> .....	26



<b>III.4.1.</b> Colorants naturel .....	26
<b>III.4.2.</b> Colorants synthétique.....	27
<b>III .5.</b> Classification des colorants.....	27
<b>III .5.1.</b> Classification chimique .....	27
<b>III.5.2.</b> Classification tinctoriale .....	28
- Les colorants acides ou anioniques .....	28
- Les colorants basiques ou cationiques.....	28
- Les colorants développés ou azoïque.....	29
- Les colorants de la cuve .....	30
- Les colorants directs.....	30
- Les colorants à mordants .....	31
- Les colorants dispersés.....	31
<b>III.6.</b> Application des colorants .....	31
<b>III.6.1.</b> Impact des colorants sur l'environnement.....	32
<b>III.7.</b> Toxicité des colorants .....	32
<b>III.8.</b> Procédée de traitement des colorants.....	33
<b>III.9.</b> Propriété des colorants étudiée.....	34
<b>III.10</b> Conclusion .....	35

## **Chapitre IV : Les hétéropolyanions**

<b>IV.1.</b> Introduction .....	36
<b>IV.2 .</b> Historique.....	36
<b>IV.3.</b> Définition .....	36
<b>IV.4.</b> Les différent groupes des polyoxométallates .....	36
<b>IV.4.1.</b> Les isopolyanion (IPAs).....	36
<b>IV.4.2.</b> Les Hétéropolyanion .....	37
<b>IV.5.</b> Structure des principaux hétéropolyanions (HPAs).....	37

IV.5.1. Hétéropolyanions de Keggin.....	38
IV.5.2. Hétéropolyanions de Dawson .....	39
IV.5.3. Hétéropolyanions d'Anderson .....	39
IV.5.4. Hétéropolyoxomallates types Sandwichs .....	40
IV.7. Les hétéropolyanions dans l'industrie des colorants, pigments et encres.....	40
IV.8. Conclusion.....	41

## Etude expérimentale

### Chapitre V : Synthèse et caractérisation des catalyseurs

V.1.Introduction.....	42
V.2. Préparation du catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{FeO}_{62}$ , n H <sub>2</sub> O .....	42
V.2.1. Les étapes de préparation de $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61})^{10-}$ .....	43
V.2.1.1 Préparation de $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})^{6-}$ .....	43
V.2.1.2 Préparation du composé $(\text{H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})^{12-}$ .....	43
V.2.1.3. Préparations du composé saturé mixte $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62})$ .....	44
V.2.1.4. Préparation du composé lacunaire $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61})^{10-}$ .....	45
V.2.2. Préparation des catalyseurs $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$ .....	45
V.2.2.1. Préparation de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Cr}$ .....	46
V.3.Caractérisation par spectroscopie de vibration infra rouge .....	46
V.4.Conclusion .....	48

### Chapitre VI : ETUDE DE L'oxydation de bleu méthyle

VI.1.Introduction .....	49
VI.1.Détermination de la courbe d'étalonnage .....	49
VI.1.2 Établissement de la courbe d'étalonnage .....	49
VI.1.3 Procédure Expérimentale .....	50

VI.1.4. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de BM.....	51
VI.2.5. Effet de Catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ .....	51
VI.2.5.1 Effet de masse de catalyseur .....	51
VI.2.5.2 Effet de concentration de $K_2SO_8^{-4}$ .....	52
VI.2.5.3 Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle.....	53
VI.2.5.4 Effet de la concentration en $H_2O_2$ .....	54
VI.2.5.5 Effet de nature de l'oxydant .....	55
VI.2.5.5 Effet de PH de la solution.....	56
VI.2.5.6 vérification de la stabilité du catalyseur après réaction .....	57
VI.2.6.Effet Catalyseur Chrome $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr$ .....	57
VI.2.6.1 Effet de masse de catalyseur .....	57
VI.2.6.2 Effet de concentration en persulfate.....	58
VI.2.6.3 vérification de la stabilité du catalyseur après réaction .....	59
VI.2.7. Effet de différents catalyseurs (Chrome, cuivre, zinc, fer, nickel) .....	60
VI.3. Conclusion.....	62
Conclusion Générale.....	63
Référence bibliographique.....	64

Annexe

## *LISTE DES FIGURES*

Figure N°	Titre de figure	Page
II.1	principaux processus d'oxydation avancés	14
II.2	Description et caractéristique d'°OH	16
III.1	Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27).	27
III.2	Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)	27
III.3	Structure d'un colorant azoïque insoluble.	30
III.4	Structure d'un colorant de cuve.	30
III.5	Structure d'un colorant direct.	31
III.6	Structure d'un colorant mordant.	31
III.7	Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	32
III.8	Structure de l'aniline bleue (méthyle bleu)	33
IV.1	Différentes structures des Isopolyoxomallates	38
IV.2	Différentes structures des hétéropolyanions	38
IV.3	Structure de l'HPA de Keggin	38
IV.4	Les isomères ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ ) de la structure de l'HPA de Keggin.	39
IV.5	Structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$	40
IV.6	Structure de l'HPA d'Anderson	40
IV.7	Structure de $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}[(NaOH_2)Co_3(H_2O)(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$	41

	et $[(\text{NaOH})_2\text{CO}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$	
<b>V.1</b>	Structure de $\alpha \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$	44
<b>V.2</b>	Structure de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$	45
<b>V.3</b>	Les spectres IR des différents hétéropolyanions de type Dawson.	47
<b>VI.1</b>	préparation des solutions étalons.	50
<b>VI.2</b>	courbe d'étalonnage.	50
<b>VI.3</b>	Protocole expérimental	50
<b>VI.4</b>	Variation de ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe}$ , ( $C_0=30\text{mg/L}$ )	52
<b>VI.5</b>	Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{-4}$	53
<b>VI.6</b>	Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ du colorants $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe}$ ( $\text{pH}=6$ , $C_0=30 \text{ mg/L}$ ).	54
<b>VI.7</b>	Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $\text{H}_2\text{O}_2$	54
<b>VI.8</b>	Variation d'ED en fonction de la nature De l'oxydants.	56
<b>VI.9</b>	Variation d'ED, en fonction du temps, à différents pH : ( $C_0=10\text{mg/L}$ , $m(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe})=1\text{g}$ )	56
<b>VI.10</b>	Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.	57

<b>VI.11</b>	Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Cr$ (pH=6, $C_0=10$ mg/L).	58
<b>VI.12</b>	Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $S_2O_8^{2-}$ $P_2W_{12}Mo_5Cr$ (pH=6, $C_0=10$ mg/L).	59
<b>VI.13</b>	Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.	60
<b>VI.14</b>	Variation d'ED en fonction de différent Catalyseur.	61

## ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau</b>	<b>Titre de tableau</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	Le potentiel redox	11
<b>II.2</b>	Différents procédé d'oxydation avancé	13
<b>II.3</b>	Mécanisme de réaction du persulfate	16
<b>II.4</b>	Les avantages et les inconvénients de procédé de Fenton	23
<b>III.1</b>	Principaux groupements chromophores et auxochrome	26
<b>III.2</b>	Classification chimique des colorants	27
<b>III.3</b>	Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	33
<b>III.4</b>	Caractéristique physico-chimiques de méthyle bleu	34

## *Liste de symboles et abréviations*

<b>HAP</b>	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques
<b>PCB</b>	Les polychlorobiphényles
<b>COT</b>	Carbone organique total
<b>POPs</b>	Polluants organique persistant
<b>POAs</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène (mg L <sup>-1</sup> )
<b>DBO5</b>	Demande chimique en oxygène pendant cinq jours (mg L <sup>-1</sup> )
<b>HPAs</b>	Hétéropolyanion
<b>IPAs</b>	Isopolyanion
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration initiale du méthyle bleu (mg L <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentration finale du méthyle bleu (mg L <sup>-1</sup> )
<b>ED</b>	Efficacité de décoloration
<b>λ</b>	Longueur d'onde (nm)
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>E°</b>	Potentiel standard redox (V)
<b>CI</b>	Couleur index
<b>POM</b>	Polyoxométallates



## *Introduction général*

L'eau représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre, il est disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants [1]. La présence de matière colorante dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement, Plusieurs travaux ont été élaborés en vue de déterminer un rendement important de décoloration de ces colorants [2].

Il existe différentes techniques d'élimination des polluants organiques, telles que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, précipitation, adsorption des polluants sur le charbon actif), incinération, ou la voie biologique.

L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût, soit source de pollution secondaire (formation de boue).

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques [3].

Les (POA)s incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , etc.), des procédés photochimiques (UV seul,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$ , photo-Fenton,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ , etc.), des procédés électrochimiques directs (oxydation anodique) et indirects (électro-Fenton) des procédés électriques (sonolyse). Toutes ces techniques sont basées sur l'attaque de la matière organique par des entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis de la matière organique. Ces radicaux sont générés par le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), qui a fait l'objet de nombreuses études, dans la dépollution de la matière organique.

Pour contourner ce problème, de nombreuses études se sont penchées sur l'utilisation du procédé fenton modifié (fenton like) pour traiter la matière organique. Ce procédé repose sur l'utilisation des métaux de transition incorporé dans un solide recyclable.

A cet effet, la présence des métaux de transitions dans une matrice polytungstique ou polytungstomolybdique s'est avérée très performante dans ce type d'application. Pour cette raison, le choix du catalyseur a porté sur les composés substitués au fer, chrome, cuivre, zinc  $[\alpha_2K_7P_2W_{12}Mo_5X_yH_2O]$  ( $X = Fe, Cr, Cu, Zn$ ).

Durant ces dernières décennies, les hétéropolyanions de type Dawson ont trouvé une large application dans divers domaines, notamment dans la catalyse et l'électrocatalyse. Ces composés se prêtent à des réactions de dégradation alcaline stéréospécifiques, conduisant à des composés lacunaires, mono et multi-vacants.

L'incorporation de métaux de transition, dans ces matrices hétéropolyanioniques, confère aux différents composés, des propriétés physico-chimiques nettement différentes des substrats de départ. Les performances catalytiques de ces composés mixtes, sont exploitées dans différents domaines, particulièrement dans l'oxydation de composés organiques. C'est dans la perspective de dépolluer les eaux de rejets industriels, contaminées par des colorants organiques, qu'il est envisagé d'exploiter cette propriété.

L'objectif de ce travail nous avons étudiée l'oxydation d'un colorant organique qui est le bleu méthyle en présence des hétéropolyanion synthétisés comme catalyseur.

En catalyse homogène, la récupération et le recyclage des catalyseurs après réaction, constituent un problème majeur. A cet effet, l'utilisation de la méthode de précipitation, comme moyen de récupération du catalyseur, a été vérifiée [3].

Le manuscrite sera organisé en six grands chapitres structuré comme suit :

- Le premier chapitre comporte une recherche bibliographique divisée en quatre parties
  - La première partie est une généralité sur la pollution des eaux.
  - La seconde partie porte sur les méthodes de traitement des eaux polluées.
- Le deuxième chapitre contient :
  - Les procédés d'oxydation avancée.
- Le troisième chapitre présente les colorants et leurs différentes classifications.
- Le quatrième chapitre présente l'hétéropolyanion et leurs différentes caractérisations.
- Le cinquième chapitre présente une partie expérimental de la synthèse et la caractérisation des HPAs.
- Le sixième chapitre présente l'oxydation de bleu méthyle et les résultats obtenus et discussions de ces résultats.
- Une conclusion générale qui récapitule des perspectives.

# **Etude bibliographique**

# **Chapitre I :**

## **Pollution et traitement des eaux**




# I. POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX

## I.1.Introduction

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Actuellement, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) sont liés à la potabilité de l'eau. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi pour son traitement [5].

## I.2. Définition de la pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant des propriétés physique, chimique et biologique par des déversements, rejets, dépôts direct ou indirects de corps étrangers ou de matière indésirables telles que les microorganismes les produits toxiques, les déchets industriels. Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines :

-  Urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout ....etc.)
-  Agricole (engrais, pesticides)
-  Industrielle (chimique-pharmacie, pétrochimie, raffinage...) [6].

## I.3. Types des pollutions des eaux

### I.3.1. Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels, On distingue :

- **Pollution solide**

Elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.

- **Pollution thermique**

Causé généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

- **Pollution radioactive**

Liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs.

### **I.3.2. Pollution chimique**

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd...) les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) les polychlorobiphényles (PCB) les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc. [7].

#### **a) Pollution organique**

Ce type de pollution constitue une partie importante de la pollution hydrique parmi les polluants chimiques d'origine organique figurant les hydrocarbures, les pesticides, les phénols, les matières organiques banales (protides, lipides.....) et les détergents [6].

- **Hydrocarbures**

La pollution par les hydrocarbures résulte de plusieurs activités à l'extraction du pétrole, à son transport et en aval à l'utilisation des produits finis (carburants et lubrifiants) ainsi qu'aux rejets effectués par les navires (marées noires). Les effets des hydrocarbures dans le milieu marin sont considérables. Il dépend largement de leur composition [6].

- **Phénol**

Ils désignent un ensemble de composés hydroxylés du benzène. La présence du phénol dans l'eau a pour origine les polluants industriels (usine chimique, cokeries industries pétrochimique, raffineries ....) , ainsi que les revêtements bitumeux des canalisations et des réservoirs, la décomposition des produits végétaux et la dégradation des pesticides. Ces produits s'oxydent faiblement, se fixent peu, se filtrent facilement et ils sont souvent biodégradables ; alors ils ne se trouvent qu'en faible quantité. Leur inconvénient principal est

qu'ils donnent à l'eau un goût extrêmement désirable et très persistant marqué de chlorophénol lorsqu'ils sont en présence de chlore. Les poissons, accumulent les phénols jusqu'à 30 mg /kg, ils sont alors impropres à la consommation. Les phénols peuvent être séparés des eaux résiduaires par extraction liquide- liquide ; oxydé par le chlore ou l'ozone ou bien détruits par un traitement biologique [6].

- **Pesticides**

Comportent un grand nombre de composés chimiques qui pénètrent dans l'eau due aux activités agricoles directement (par pulvérisation sur de grandes surfaces) ou indirectement par le ruissellement agricole. L'effet des pesticides sur la santé humaine peut entraîner des risques de toxicité aigüe suite à l'ingestion des grandes quantités des résidus de pesticides et d'une toxicité chronique dans le cas de la faible concentration [8].

**b) Pollution minérale**

**a- les métaux lourds**

La présence des métaux lourds dans l'eau ; l'atmosphère et par conséquent la chaîne alimentaire est le cas le plus intéressant parmi les problèmes posés à la pollution. Par ordre décroissant de toxicité spécifique. Les métaux sont classés comme suit : Hg < Ti < Cu < Co < Ni < Pb < Zn. Les métaux lourds sont susceptibles d'être métabolisés et concentrés par les organismes vivants et mis en circulation dans la chaîne alimentaire ou leur toxicité augmente [6].

**b- Cyanure**

Les cyanures, c'est un poison à action rapide qui peut se rencontrer sous plusieurs formes, y compris les formes gazeuses, liquides et solides. Bien que les cyanures se rencontrent naturellement dans beaucoup d'aliments et de plantes. L'industrie rejette d'autres composées cyanogènes (installation de cyanuration, galvanoplastie, traitement de minerais...). L'ion CN<sup>-</sup> est toxique en raison de l'acide cyanuration qui se produit en présence d'eau selon l'équilibre :



**c- L'azote**

les activités industrielles, peuvent être à l'origine des rejets plus ou moins riche en azote (élément nutritif) issu des fabrications d'engrais, des cokeries, et des industrie chimiques et agroalimentaire . l'azote existe sous deux forme réduite qui regroupe l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$  OU  $\text{NH}^{+4}$ ) et l'azote organique ( protéine , créatine , acide urique ) . Plus une forme oxydée en ions nitrites ( $\text{NO}^{-2}$ ) et nitrates ( $\text{NO}^{-3}$ ).

**d- Le phosphore**

Le phosphore a pour origine les industries du traitement de surface des métaux, les laveries industrielles des fabrications, d'engrais agroalimentaire. Comme l'azote, le phosphore est un élément nutritif, il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est -à dire la prolifération excessive d'algues dans les milieux aquatiques [6].

**I.3.3. Pollution microbiologie**

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées .l'eau se charge alors de microorganismes photogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [7].




**I.3.4. Pollution par les colorants**

Au cours de différent domaine d'utilisation de colorant (textile, peinture, papier..). Des quantités plus moins importantes de ces colorant sont perdues manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, ces rejets organiques sont très nuisibles à la santé de l'homme et l'envirennement.ces colorants nécessitent une technique de dépollution adaptée [2].

**I.4. Méthode de traitement des eaux polluées par les matières organique**

L'industrie textile est parmi les industries qui générant beaucoup des déchets organique, parmi ces dernier, les colorants et certaines dérivés tensioactif. Donc l'effluent issu de l'industrie textile ne peut, dans la plus part des cas, être rejeté en milieu naturel [9].

Les différentes méthodes de dépollution se divisent en trois types :

-  Méthode physique ;
-  Méthode chimique ;
-  Méthode biologique.



### **I.4.1. Méthode physiques**

#### **a- Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration, et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organique, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [10].

#### **b-Adsorption sur un charbon actif (ou sur un autre adsorbant)**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération .c'est dans ce contexte que l'ont intéressé à la valorisation d'un rejet de l'industrie alimentaire, qui est le grignon d'olive pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. D'autre recherche ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [10].

### **I.4.2. Méthodes physico -chimique**

#### **a- Coagulation – floculation**

Cette opération facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide- liquide : clarification, flottation ou filtration. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulants. la floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de flocons. les coagulants inorganiques tels que l'alumine donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïque, acides et basiques. par ailleurs la coagulation –floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement soluble dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce

procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [9].

### **I.4.3. Méthodes biologiques**

Par épuration biologique des eaux, entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : Les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

#### **a- Traitement aérobie**

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; Une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [11].

#### **b- Traitement anaérobie**

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau.

C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matière organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé la dégradation des molécules initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly-aromatique complexe et leur nature réfractaire. Des chercheur ont estimé à seulement 10-20% la réduction de la coloration par les procédés biologiques [11].

### **I.4.4.Méthodes chimiques**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations , en prétraitement avant des procédés biologiques dangereux présents en faibles concentration,

en prétraitement des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biologiques, le traitement d'eaux usées Chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [10].

### **I.5.Conclusion**

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore.

## **Chapitre II :**

# **Les Procédés d'oxydation avancées**

## II. LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

### II.1. Introduction

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA)s .

### II.2. Oxydation et réactifs Oxydants

L'oxydation chimique en phase aqueuse joue un rôle fondamental aussi bien dans le traitement des eaux de consommation que dans l'épuration de certains types d'eaux. La dégradation des micros polluants organiques et minéraux, la destruction des composés toxiques ou la transformation des produits peu biodégradables est avec la désinfection des opérations de base pour lesquelles l'oxydation chimiques peu apporter une contribution importante.

#### II.2.1. Chimie des oxydants

Les principaux agents oxydants utilisés dans l'oxydation chimique sont (Tableau II.1.) :

##### a- L'oxygène

C'est l'oxydant le plus simple mais, c'est aussi le moins puissant. Il possède un pouvoir oxydant limité dans les conditions normales de traitement et d'épuration des eaux. Il permet l'oxydation de certains micros polluants inorganiques comme le fer ferreux et les sulfures.

##### b- Le chlore

C'est un oxydant moyennement fort et utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection de l'eau. Il est doué d'un pouvoir oxydant très important favorable à la destruction des matières organiques. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigène pour l'homme.

##### c- L'ozone

C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques [12].

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [13].

### **d- Le permanganate de potassium**

Est un oxydant moyennement puissant. Il est utilisé pour oxyder le fer et le manganèse dans les usines de traitement d'eau de consommation provenant de puits artésiens. Il produit une réaction très exothermique lorsqu'il est mélangé avec la glycérine. Il peut alors produire une combustion spontanée qui peut fondre le verre et un grand nombre de récipients.

### **e- Peroxyde d'hydrogène**

En 1818 théonar da à découvert un composé incolore, d'une viscosité supérieure à celle de l'eau [12], Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux [13].

### **f- Le persulfate de sodium ou de potassium (PS)**

Les persulfates sont des oxydants forts utilisés dans des domaines très variés comme, par exemple, dans l'initiation des réactions de polymérisation la clarification des piscines, l'analyse du carbone organique totale (COT) et autre procédés industriels .Lorsque le sel de persulfate se dissocie dans l'eau, il forme l'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) et de sels d'ammonium  $[(NH_4)_2 S_2O_8]$ . L'ion persulfate est l'oxydant le plus puissant de la famille des composés peroxydes et l'un des plus forts oxydants utilisée dans l'assainissement. Son potentiel standard de réduction a été évalué à une valeur proche de deux ( $E^\circ = 2,01$  V/ENH) par rapport à 1,77 V /ENH pour le peroxyde d'hydrogène.

L'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants (POPs). En effet, les procédés d'oxydation avancée on fait face à de telles difficultés [12].

**Tableau II.1.** Le potentiel redox de divers oxydants [12].

Oxydant	E ° (V /ENH)
Fluor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hydroxyle (·OH)	2,80
Radical sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>·-</sup> )	2,60
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O <sub>3</sub> )	2,07
Anion persulfate (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	2,01
Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Permanganate (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,67
Dioxyde de chlore (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
Chlore (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Dibrome (Br <sub>2</sub> )	1,09

## II.2.2. Procédé radicalaire et réactivité

### II.2.2.1. POA principes de base

Les procédés d'oxydation avancée (**POA**)s ont été définis en 1987 par Glaze comme des techniques de traitement des eaux ayant lieu à des températures et pression ambiante.

Les POA sont des techniques faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (**°OH**) à des températures ambiante. Le développement des (POA)s pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des OH [14] .Les radicaux libres **HO<sub>2</sub>·** et leur nombre de base conjuguée **O<sub>2</sub>·** sont également

utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyle libre. On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée :

- ✚ POA basé sur la photolyse (UV, UV /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ;
- ✚ POA basé sur l'ozonation (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) ;
- ✚ POA basé sur la réaction de fenton (Fe<sup>+2</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>+2</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV Fe<sup>+3</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV, électro Fenton) ;
- ✚ POA basé sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV, Fe<sup>+3</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>) ;

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) tableau (2) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux °OH (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique).

Les POA sont caractérisée par la production des radicaux HO° [15]. Ces procédées offrent de nombreux avantages :

- ❖ Simple à réaliser [16] ;
- ❖ Ne produisent pas de déchets secondaire ;
- ❖ vitesse réactionnelle très rapide, non sélectif aux polluants ;
- ❖ élimination rapide des polluants ;
- ❖ capable de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O et sels minéraux ;
- ❖ Les POA peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme traitement principal.

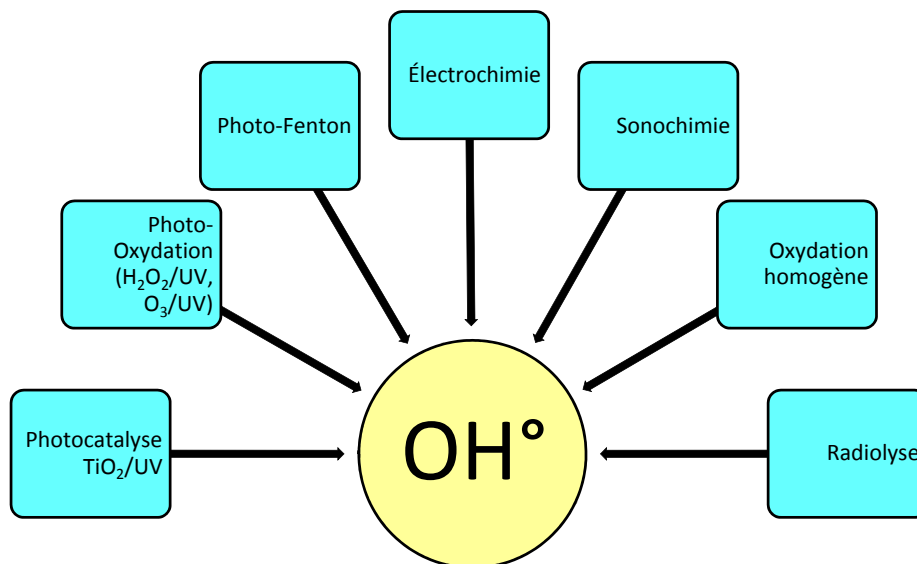
Chaque procédé à des avantages et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont :

- ❖ Ce sont des procédés émergents [15] ;
- ❖ Ne sont pas favorisés pour traitement de grand volume ;
- ❖ très couteux pour traiter des polluants très concentré ;



**Tableau II. 2.** Différents procédés d'oxydation avancée [17].

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
• UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	• Peroxonation (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
• UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	• Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
• Photo Fenton	• Sono chimie
• Photo catalyse hétérogène	• Radiolyse
• Sono-Photo-Catalyse	• Electro-Fenton
• Photo catalyse de l'eau (UV/H <sub>2</sub> O)	• Oxydation électrochimique



**Figure II .1 :** principaux processus d'oxydation avancés [18].

### II.2.2.2. Utilisation des procédés d'oxydation Avancée

Les POA sont utilisés [19]

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (Amélioration du rapport DBO<sub>5</sub>/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le Cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L).

### II.2.3. Description et Caractéristiques d'°OH

#### II.2.3.1. Réactivité des radicaux ·OH

Les radicaux hydroxyles ·OH sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, ils sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques (aromatique et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Les radicaux hydroxyles ·OH ont été choisis par beaucoup de chercheur puisqu'ils répondent à ensemble de critères d'exigences :

- ✚ Ne pas induire de pollution secondaire ;
- ✚ Ne pas être toxique ;
- ✚ Ne pas être corrosif pour les équipements ;
- ✚ Etre le plus rentable possible ;
- ✚ Etre relativement simple à manipuler.

Le radical °OH est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les Composés aromatiques. Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit [18] :

- ❖ Réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- ❖ Présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- ❖ Réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- ❖ Réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -NH<sub>2</sub>) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant (-NO<sub>2</sub>, COOH).
- ❖ Réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les Poly substitués.

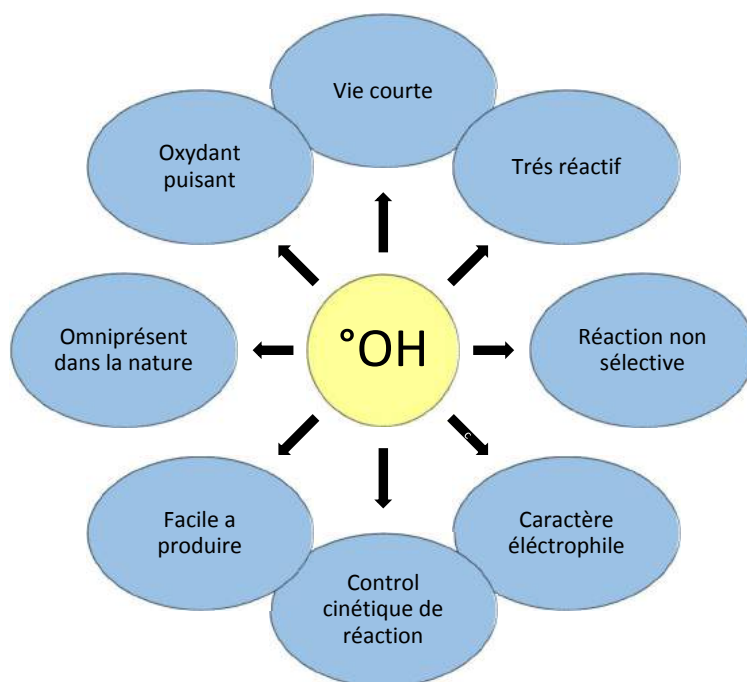


Figure II .2 : Description et caractéristique d'°OH [18].

### II.2.3.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux ·OH

Les radicaux hydroxyles ·OH peuvent dégrader les composés organiques selon trois mécanismes principaux :

#### a- Arrachement d'un atome d'hydrogène [20]

Ce type de mécanisme est réalisé sur la chaîne hydrocarbonée saturée du composé organique (R–H) au niveau du-quelle se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène réaction II.1. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H



#### b- Addition électrophile sur la double liaison

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique (réaction 2) ;



**c- Transfert électronique**

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions organométalliques et minéraux (réactions 3 et 4).



Il n'existe pas de mécanisme exact de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyles, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions. Plusieurs paramètres influencent le mécanisme d'oxydation de composés organiques à savoir le type de matière à oxyder, les conditions opérationnelles,...etc. Dans certains cas, l'oxydation continue jusqu'à la destruction complète de la matière organique et dans des autres cas le procédé d'oxydation peut générer d'autres radicaux moins réactifs par rapport aux  $\bullet OH$  comme  $HO_2\bullet$  et  $O_2\bullet$  pouvant influencer la cinétique d'oxydation et le mécanisme réactionnel, des intermédiaires peuvent être produits.

**II.3.Description et Caractéristiques de  $SO_4^{\circ}$**

Le persulfate est un oxydant utilisé plus récemment dans le traitement des sols et des nappes pollués. C'est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement  $Fe^{2+}$ ) ou de  $H_2O_2$ , par l'augmentation de la température ( $>45^{\circ}C$ ), du pH ( $>10$ ) ou bien par des radiations UV. L'activation provoque la formation des radicaux  $SO_4^{\cdot-}$ . Le persulfate peut donc réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire (Tableau II-3).

**Tableau. II 3.** Mécanismes de réaction du persulfate.

<b>Réaction d'oxydoréduction</b>
$S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$
<b>Reactions radicalaires</b>
$S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$
$S_2O_8^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-} + \bullet OH + OH^{-}$

Le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  est un puissant oxydant ( $\text{SO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ) qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques puisque son pouvoir oxydant est proche de celui du radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$ .

### II.3.1. Avantage du persulfate par rapport le peroxyde d'hydrogène

- ❖ Le persulfate catalysé par la chaleur produit le radical sulfate ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) qui a un potentiel redox aussi élevé que celui du radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) produit par le peroxyde d'hydrogène ;
- ❖ le radical sulfate a une demi-vie plus longue, et est plus stable que le radical hydroxyle ;
- ❖ Le persulfate non catalysé a une durée de vie souterraine significativement plus longue que le peroxyde d'hydrogène ;
- ❖ La grande solubilité du persulfate ainsi que sa stabilité dans des conditions souterraines normales lui permet d'être amené plus efficacement que le peroxyde d'hydrogène dans la zone contaminée afin de réagir avec les contaminants.

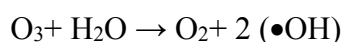
### II.3.2. Oxydation de différentes classes de composés par les radicaux sulfate

Même si la découverte de la capacité des radicaux sulfate à oxyder les polluants organiques environnementaux est récente par rapport au radical hydroxyle, on trouve dans la littérature beaucoup de recherches et de travaux scientifiques ayant pour objet l'impact de l'addition d'ion persulfate dans le système réactionnel dans le but d'oxyder et éliminer les polluants organiques présents dans notre environnement par le radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  formé[12].

## II.4. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA)s

### II.4.1. L'ozonation simple ( $\text{O}_3$ )

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ( $E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2)=2,07 \text{ V}$ ), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :



Les réactions directes par O<sub>3</sub> sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [21].

#### II.4.2. La peroxylation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :



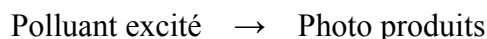
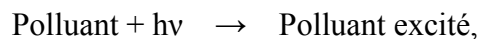
Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d'O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique [3].

#### II.4.3. Les procédés photochimiques

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation Avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe, la photolyse de l'ozone, la photolyse du peroxyde d'hydrogène et le procédé photo-Fenton.

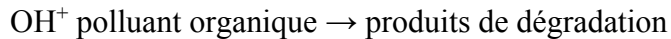
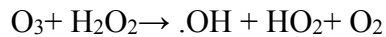
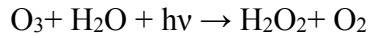
##### II.4.4. photolyse directe

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante la principale étape de procédée :



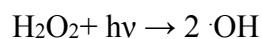
##### II.4.5. photolyse de l'ozone

L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :

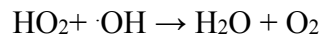
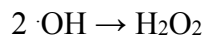
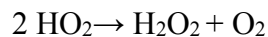
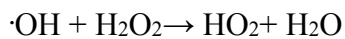


#### II.4.6. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus avantageuse que l'ozonation et son application est par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est faible du coefficient d'extinction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol<sup>-1</sup>). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la présence de consommateurs de radicaux [22].

#### II.4.7. Procédée Photo-Fenton

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, Car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons [9]. Dans ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe<sup>2+</sup> et le peroxyde

d'hydrogène  $H_2O_2$  est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA ( $\lambda = 315-400$  nm), UVB ( $\lambda = 285-315$  nm), et UVC ( $\lambda < 285$  nm) comme source d'énergie [23].

#### II.4.8. Photo catalyse hétérogène avec $TiO_2$

La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en deux étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du Catalyseur ;
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une Onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [22]. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des micros domaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 °K et 6000 °K selon la technique et les conditions employées [23].

#### II.4.9. Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d' $O_2$ . L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in-situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement. Il existe deux types de procédés électrochimiques :

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électro-flottation, l'électro floculation et le procédé électro-Fenton [3].



#### II.4.10. Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [Fenton, 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [24]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et d'ions de fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) selon l'équation (II.11):



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (11), réagissent très rapidement.
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- Les produits finaux ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine [24].

#### II.4.11. Système ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ )

Le système ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ ), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieux aqueux [25]. A pH acide ( $pH < 3$  à 4), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ ) est constitué par la réaction de Fenton:



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques ( $R\cdot$  ou  $ROO\cdot$  en présence d'oxygène), (Tableau II.1). Les radicaux organon peroxydes se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires ( $HO_2\cdot / O_2\cdot$ ,  $R\cdot$ ,  $RO\cdot$ ) [18].

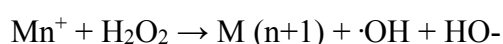
#### II.4.12. procédé fenton-like

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres cations tels que :  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , Ces systèmes sont souvent dénommés

réactions de types « Fenton-like ». Le traitement par le réactif de Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

Cette technique est simple, rapide et très efficace : si les concentrations des réactifs ne sont pas limitées, les composés organiques peuvent être complètement minéralisés.

La formation des radicaux hydroxyles, responsable de l'oxydation de différentes molécules organiques, sont formés selon la réaction ci-dessous :



Dans cette équation, n est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe), le chrome Cr(VI), le titane (Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co) et l'aluminium (Al).

Les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium.

Dans les procédés Fenton-like, les catalyseurs d'oxydation sont principalement les métaux et les sels des métaux des groupes VII et VIII. Plusieurs études ont été faites pour améliorer ce système en phase homogène ou hétérogène en utilisant différents types de solides comme catalyseurs. Exemple : il a été utilisé pour le traitement des composés récalcitrants, comme certains colorants, l'EDTA ou les dérivés de phénol. Dans notre travail, l'hétéropolyanion de type Dawson incorporé du fer est utilisé comme catalyseur pour activer la formation de radicaux hydroxyles à partir de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [12].

**Tableau II.3** : Les avantages et les inconvénients de procédé de fenton [26].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Oxydant puissant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nécessite apport constant en <math>\text{H}_2\text{O}_2</math></li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Décoloration rapide de la solution</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Régénération du catalyseur limitée</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• minéralisation des colorants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• C'est une technique très limitée par la gamme de pH, [12]</li> </ul>

## **II.5.Conclusion**

Ce chapitre a démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Leur pouvoir oxydant élevé en fait des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique [28].

# **Chapitre III :**

## **Les colorants**

## III. LES COLORANTS

### III.1.Introduction

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large des composés chimiques organiques rencontrés dans notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonne/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de fabrication [29].

### III.2. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela «mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [30].

### III.3. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance, d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores, et des groupements qui permettent sa fixation, appelés auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, par transmission ou par diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie, par certains groupes d'atomes appelés : chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. Les groupements chromophores sont classés par intensité décroissante, dans le tableau.III.1 D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur, due au chromophore ; ils sont appelés : groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes qui possèdent des liaisons  $\pi$  conjuguées, ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres, par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles, après absorption du rayonnement lumineux, entre des niveaux d'énergie, propres à chaque molécule [4].

**Tableau III.1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes [4].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
• <b>Azo (-N=N-)</b>	• Amino (-NH <sub>2</sub> )
• <b>Nitroso (-NO ou -N-OH)</b>	• Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
• <b>Carbonyl (=C=O)</b>	• Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
• <b>Vinyl (-C=C-)</b>	• Hydroxyl (-HO)
• <b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH)</b>	• Alkoxy (-OR)
• <b>Sulfure (&gt;C=S)</b>	• Groupements donneurs d'électrons

### III.4. Nature des principaux colorants

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule). Soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [12].

#### III.4.1. Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des

traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [19].

### **III.4.2. Colorants synthétiques**

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs Propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [22]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [1].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y =Yalow ou G= green ; B= Blue ; 2B = more Blue, etc.) [31].

### **III.5.Classification des colorants**

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [31].

#### **III.5.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

Tableau III.2. Classification chimique des colorants [12].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
<b>Azoïques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence du groupe fonctionnel Azo (<math>-N=N-</math>) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc ;</li> <li>• Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ;</li> <li>• Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ;</li> <li>• Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs</li> <li>• solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.</li> </ul>
<b>Anthraquinoniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les plus importants après les colorants azoïques ;</li> <li>• Forme générale dérivée de l'anthracène ;</li> <li>• Leur chromophore est un noyau quinone sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine ;</li> <li>• Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ;</li> <li>• Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li> </ul>
<b>Indigoïdes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Forme générale dérivée de l'indigo ;</li> <li>• Résistance remarquable aux traitements de lavage ;</li> </ul>
<b>Polyméthiniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ;</li> <li>• Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs</li> <li>• photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Présence d'un groupe nitro (<math>-NO_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;</li> <li>• Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li> </ul>
<b>Xanthènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intense fluorescence ;</li> <li>• Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs des écoulements des rivières souterraines.</li> </ul>
<b>Thiazines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome de soufre</li> </ul>
<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome des peintures.</li> </ul>



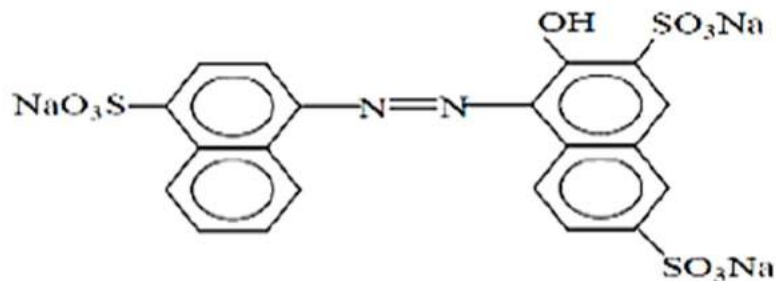
### III.5.2. Classification tinctoriale

#### III.5.2.1. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour les fabricants de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [33].

#### ❖ Les colorants acides ou anioniques

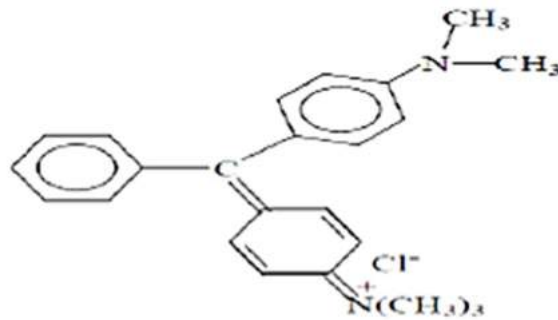
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [34]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [35]. La figure III.1 donne la structure d'un colorant acide.



**Figure III.1.** Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27).

#### ❖ Les colorants basiques ou cationiques

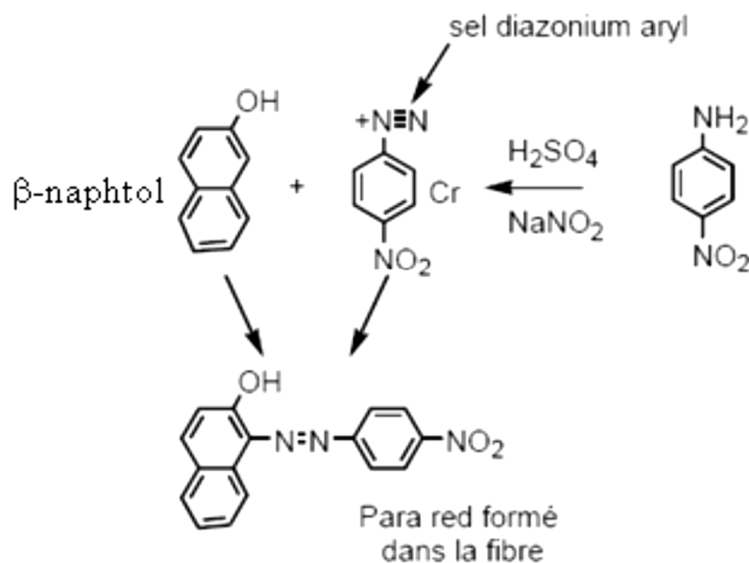
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [33]. La figure III.2 donne la structure d'un colorant basique.



**Figure III.2.** Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)

❖ **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

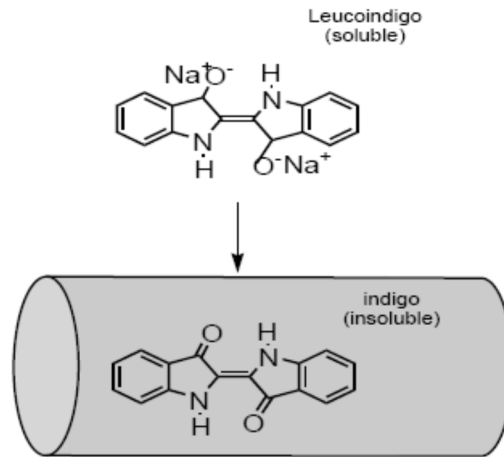
Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



**Figure III.3.** Structure d'un colorant azoïque insoluble.

❖ **Colorant de la cuve**

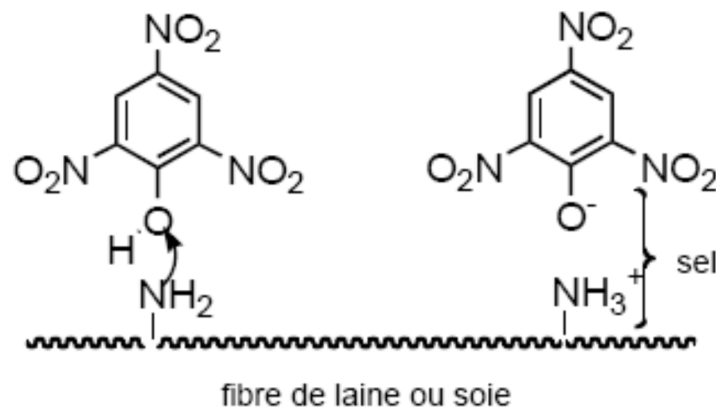
Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



**Figure. III.4.** Structure d'un colorant de cuve.

❖ **Les colorants directs**

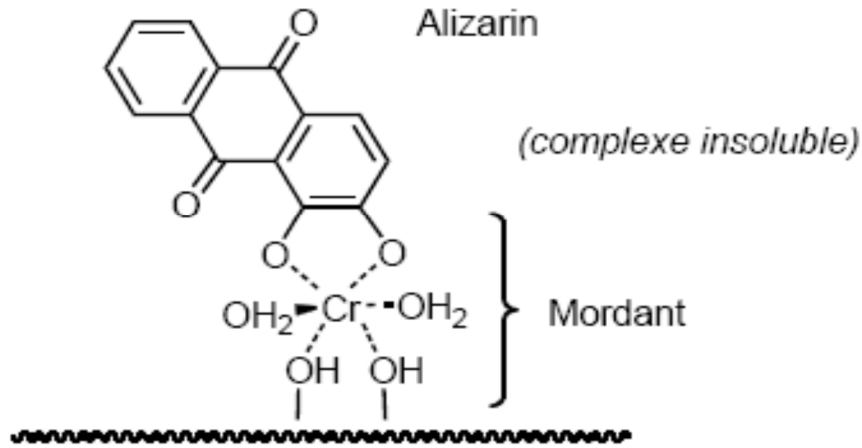
Les colorants directs capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirés par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. La figure III.5 donne la structure d'un colorant direct



**Figure. III.5.** Structure d'un colorant direct.

❖ **Les colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure III.6 donne la structure d'un colorant mordant [35].



**Figure. III.6.** Structure d'un colorant mordant.

#### ❖ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [4].

### III.6. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [36]

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

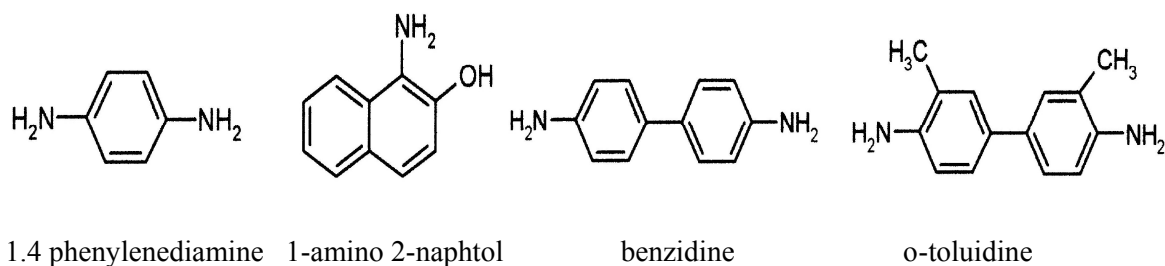
### III.6.1. Impacts des colorants sur l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (<1 mg L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [4].

### III.7. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes.

*A titre d'exemple*, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure III.7)



**Figure III.7 :** Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

### III.8. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

**Tableau III.2.** Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 – 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 – 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 – 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 – 10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colleur Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent [4].

### III.9. Propriétés des colorants étudiés

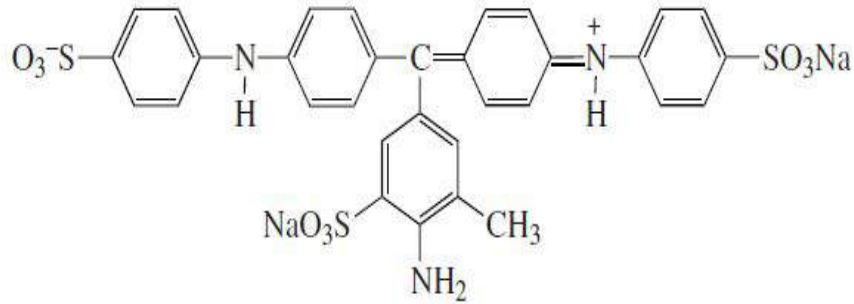
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant de bleu de méthyle

#### III.9.1. bleu de méthyle (bleu d'aniline)

Ce sont des colorants acides c'est-à-dire que se sont des sels de sodium d'acide sulfonés dont la base est incolore et l'acide est coloré. Se sont des colorants plasmatiques et spécifiques du collagène.ils occupent une place très importante dans les colorations combinées [37].

**Tableau III.3.** Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthyle [38].

Identification		Propriétés	
<b>Appellation chimique</b>	Méthyle bleu, bleu d'aniline (C.I. 42780). Acid blue 93.	<b>Masse molaire</b>	799.81 g/mol
<b>Nom UICPA</b>	[ [4-[bis[4-[(sulfonatophényl)amino]phényl]méthylène]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène]amino]benzènesulfonate de disodium	-	-
<b>Formule brute</b>	$C_{37}H_{27}Na_2 O_9S_3$	<b>PH</b>	4.1
<b>N° CAS</b>	28983-56-4	<b>Solubilité</b>	70g/l (H <sub>2</sub> O, 20 °c)
<b>Apparence</b>	poudre inodore violet, brun, bleu foncé. Cristaux brunâtres brillant	<b>λ max (nm)</b>	586 [39]



**Figure III.8 :** Structure de l'aniline bleue (méthyle bleu) [40]

### III.10. Conclusion

Les utilisations modernes des colorants sont assez diverses (Metwally et al. 2012; Sayed et al. 2012). La sélection du colorant prend généralement en compte des facteurs tels que la préférence de couleur, le type de fibre et les processus de fonctionnement, entre autres. Les caractéristiques physiques et chimiques, la solubilité dans l'eau et la biodégradabilité des colorants varient considérablement. Alors que les types de colorants continuent à se développer, le traitement des colorants dans les eaux usées est également devenu plus compliqué [41].



# **Chapitre IV :**

## **Les Hétéropolyanions**

## IV. LES HETEROPOLYANIONS

### IV.1. Introduction

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Les hétéropolyanions (HPAs) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure [12].

### IV.2. Historiques

L'étude des hétéropolyanion début au 19<sup>ème</sup> siècle .le premier composé a pu être synthétisé par **berzelius** en 1826 c'est le dodécamolybdophosphate, un précipité jaune de formule  $[PM_{12}O_{42}]^{-3}$  obtenu par l'addition de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique .Mais ce n'est pas qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'unhétéropolyanion [12].

### IV.3. Définition

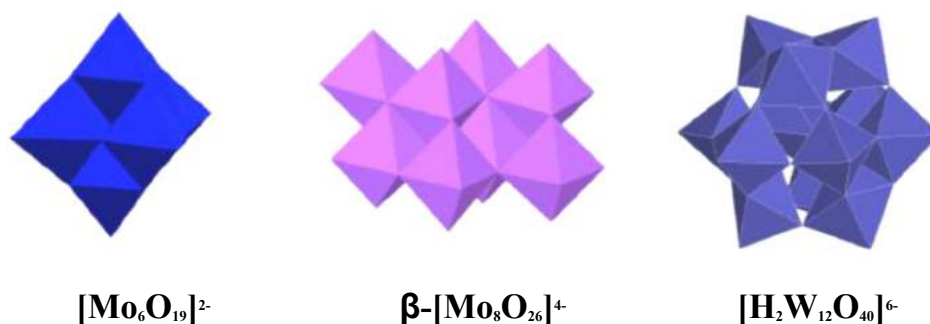
Les hétéropolyanion sont des espèces cristallines à structure tridimensionnelle infinie dont les unités fondamentales sont constituées d'oxoanions présents en solution .cette polymérisation donne naissance aux polyanions. Ils possèdent des caractéristiques très particulières : (grande taille, solubilité dans les solvants polaires et non polaires, capacité de transférer des électrons et des protons, résistance à la chaleur, ...etc.), leur permettant d'être utilisés dans différents domaines, comme la catalyse, l'analyse chimique, la biochimie, la médecine, l'environnement et la science des matériaux [4].

### IV.4. Différents groupes des polyoxométallates

En fonction de leur composition, les complexes polyoxométallates sont divisés en deux groupes :

#### IV.4. 1. Les Isopolyanions (IPAs)

Ils ne se composent que d'un élément métallique et de l'oxygène. Il y a des formes compactes  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ,  $\beta$ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$  et des formes creuses  $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ , comme représenté ci-dessous :

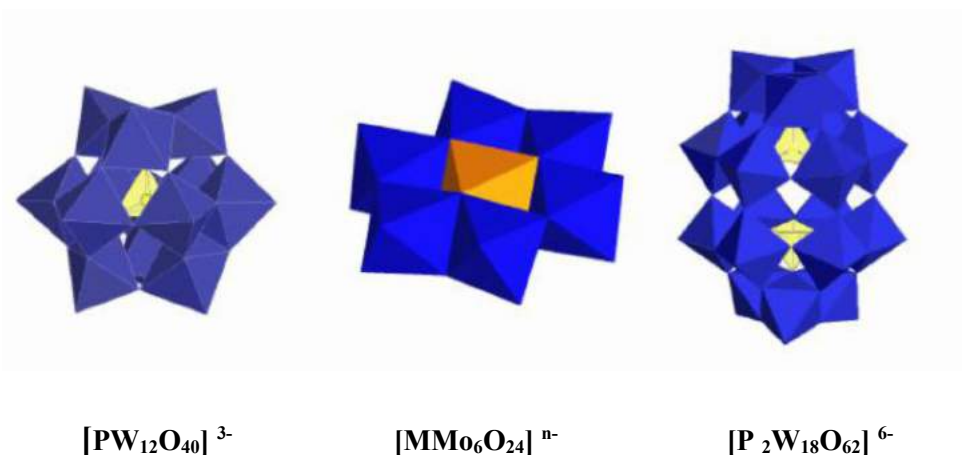


**Figure VI 1.** Différentes structures des Isopolyoxomtallates [4]

#### IV.4. 2. Les Hétéropolyanions (HPAs)

Ils constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres des oxoanions ( $\text{MO}_6$ ). Chaque anion contient un certain nombre d'oxoanion, reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces. Ils se caractérisent par le rapport  $M/X$  du nombre d'atomes métalliques à l'atome central. On obtient ainsi de nombreux composés en variant : l'hétéroatome  $X$ , les atomes  $M$  ainsi que le rapport  $M/X$  (12, 11, 9, 6...), dont uniquement la variation des hétéroatomes qui sont plus de 60 métaux de transition et des éléments non métalliques et qui peuvent donner plusieurs types d'HPA.

A titre d'exemple, on peut citer :



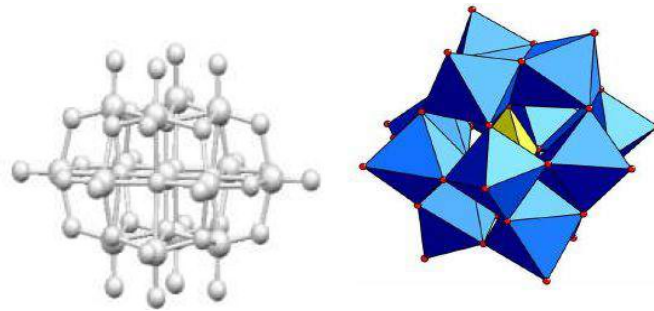
**Figure IV.2.** Différentes structures des hétéropolyanions

#### IV.5. Structure des principaux hétéropolyanions (HPAs)

##### IV.5.1. Hétéropolyanions de Keggin

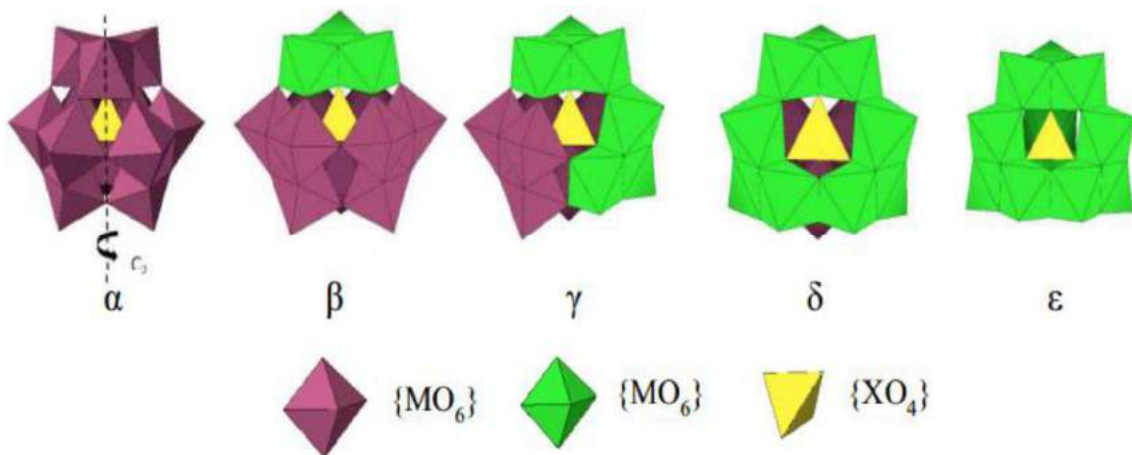
L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéroélément (le rapport  $M/X = 12/1$ ) forme une famille de formule générale  $[\text{X}_n\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$  appelée série de

Keggin. Keggin a déterminé la structure de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  par diffraction des Rayons X. Dans ce modèle, d'une part l'hétéroélément est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre; d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre ( $MO_6$ ). Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe trimétallique  $M_3O_{13}$ . Ces groupes trimétalliques sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents. Le sommet commun aux trois octaèdres de groupement  $M_3O_{13}$  est lié à l'hétéroélément central. Au total, les quatre groupements  $M_3O_{13}$  rassemblés autour de l'hétéroélément central forment  $(XO_4)M_{12}O_{36}$  [20].



**Figure IV.3 :** Structure de l'HPA de Keggin [4].

La structure de Keggin présente cinq isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) (Figure I-2) dérivants par rotation de  $\pi/3$  d'un ou plusieurs groupes  $M_3O_{13}$  [12].



**Figure. IV.4 :** Les isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) de la structure de l'HPA de Keggin.

### IV.5.2. Hétéropolyanions de Dawson [4]

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 par Dawson mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945. La structure de Wells-Dawson (Figure VI .5) a pour formule générale  $X_{2n+1}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$  avec un rapport métal/hétéroatome (M/X) de 9.

L'HPA de type Dawson peut être décrit par l'assemblage de deux fragments tri vacants de Keggin  $XM_9O_{34}$ .

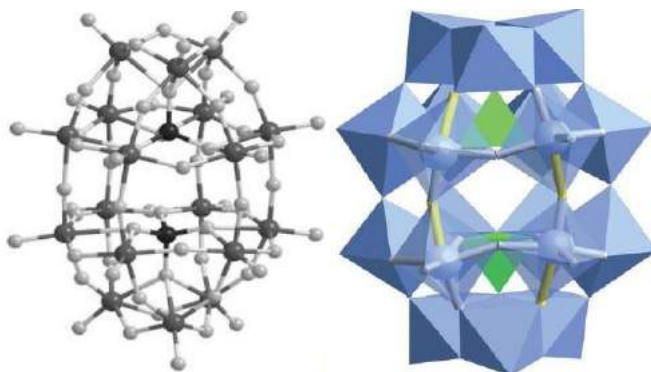


Figure VI .5. Structure de Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$

### IV.5.3. Hétéropolyanions d'Anderson

L'hétéropolyanion d'Anderson se présente comme une structure plane hexagonale composée d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. L'octaèdre central est entouré d'une couronne de six groupes octaédriques  $MO_6$ . Chaque  $MO_6$  partage une arête avec chacun de ses deux  $MO_6$  voisins et une autre arête avec l'octaèdre  $XO_6$  ou  $X(OH)_6$ . Les octaèdres sont tous déformés par rapport à l'octaèdre régulier symétrique de façon à étirer la molécule radialement vers les oxygènes extérieurs de l'anion. Une telle distorsion peut certainement résulter de la répulsion mutuelle des atomes métalliques chargés puisqu'il n'y a pas d'autre interaction entre ces atomes [20].

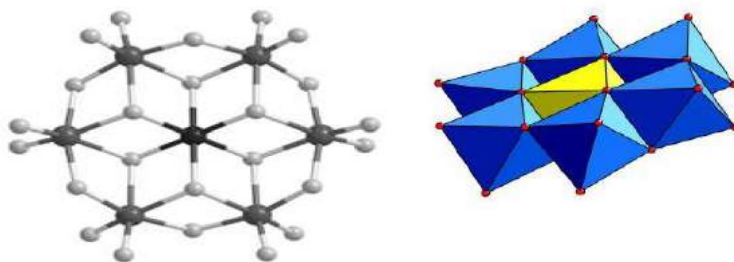
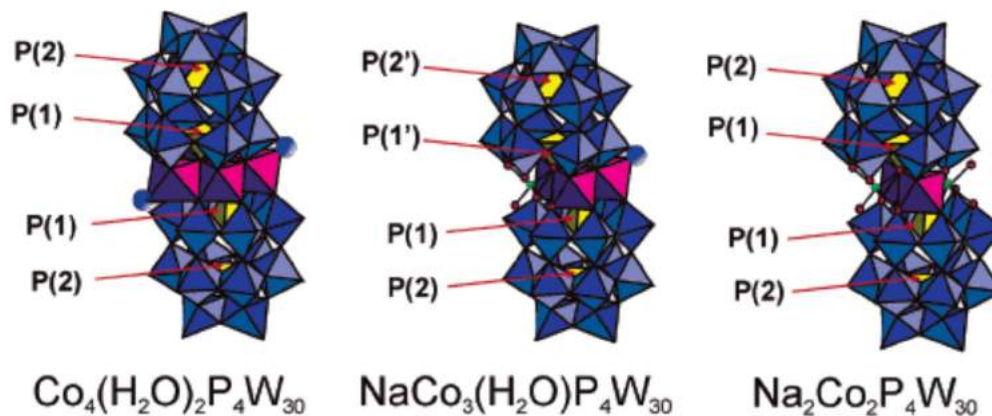


Figure. IV.6: Structure de l'HPA d'Anderson [4].

#### IV.5.4. Hétéropolyoxomtallates types Sandwichs

Il est possible de combiner des fragments de polyoxométallates, pour obtenir des structures de plus en plus grandes avec de nouvelles propriétés. Il s'agit de composés dits Sandwichs.

Des exemples sont représentés sur la figure.7



**Figure IV.7:** Structure de  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$ ,  $[(\text{NaOH}_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$  et  $[(\text{NaOH}_2)_2\text{Co}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$

Notre étude a porté sur les hétéropolyanions de type Dawson, car ils se prêtent à des réactions de dégradation stéréospécifique, conduisant à des composés mono et multi-vacants, qui permettent d'obtenir des composés mixtes, par addition d'ions métalliques [4].

#### IV.7. Les hétéropolyanions dans l'industrie des colorants, pigments et encres

Les HPAs ont la capacité de former des précipités stables avec les colorants cationiques, entraînant ainsi de nombreuses applications. Par exemple, Hair M.L. al ont déposé un brevet en 1987 sur l'utilisation, dans des imprimantes à jet d'encre, d'un composé de type colorant-polyéthylène glycol-hétéropolyanion. Celui-ci forme, en solution aqueuse, une dispersion de particules de taille submicrométrique, permettant une bonne durabilité et une bonne qualité de l'image. De plus, les HPAs peuvent aussi avoir une influence sur l'éclat de la couleur : la présence de polyoxotungstates dans les pigments tend à diminuer leur luminosité, tandis que la présence de polyoxomolybdates tend à l'augmenter [12].

#### **IV.8. Conclusion**

Les composés hétéropoliques (HPC) ont beaucoup attiré l'attention en tant que catalyseurs efficaces des réactions redox et catalysées par un acide, en particulier dans les processus de traitement des eaux et de production de produits pétroliers et de charbon en aval, tels que la déshydrogénation oxydante des alcanes, l'oxydation du propylène / propane en acroléine / acide acrylique, l'oxydation de l'iso butane / méthacroléine (MAL) en acide méthacrylique (MAA) et un nombre croissant de champs émergents[42].

# **Etude expérimentale**



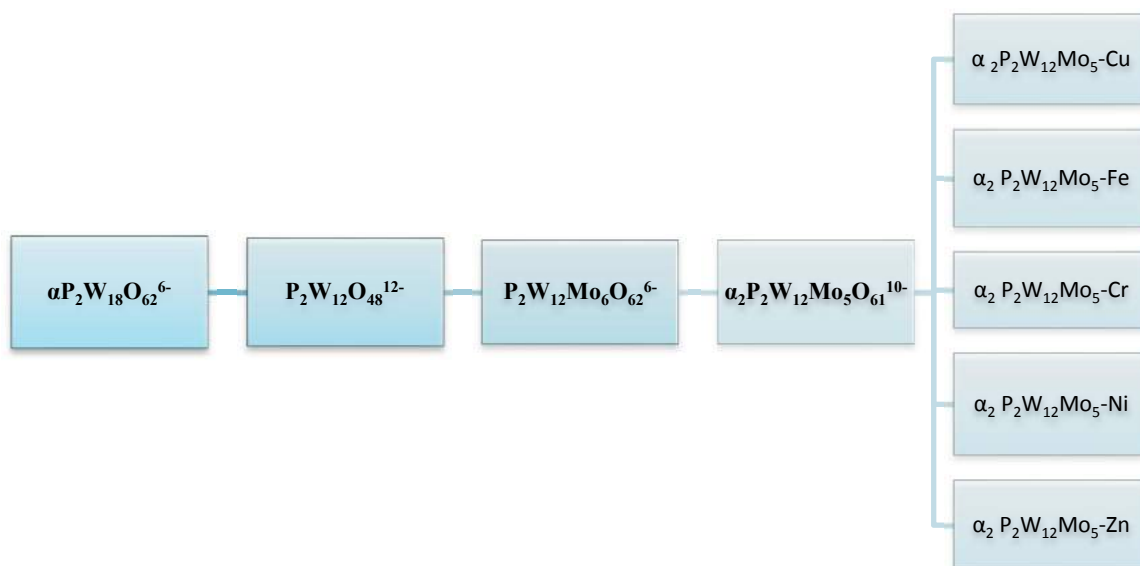
**Chapitre V :**  
**Synthèse et Caractérisation des**  
**Hétéropolyanions**

## V. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS (HÉTÉROPOLYANIONS DE TYPE DAWSON)

### V.1. Introduction

En se basant sur des études bibliographiques [43- 44 -45] qui mentionnent le caractère catalytique avéré des hétéropolyanions, nous avons essayé d'améliorer les performances catalytiques de ces derniers, en combinant leur caractère catalytique à celui des métaux de transition.

Le présent chapitre porte sur la synthèse de nouveaux hétéropolyanions, par addition de métaux de transition tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sur le composé lacunaire  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}$ . Les différents espèces synthétisées sont présentés dans le diagramme de schéma 1.



*Schéma 1.* Diagramme abrégée des différentes hétéropolyanions synthétisées.

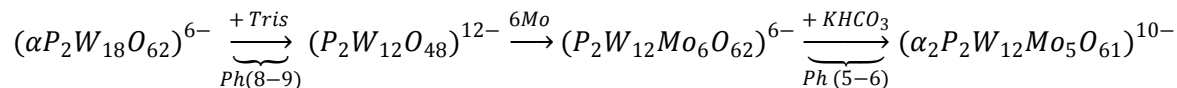
Les composés obtenus sont caractérisés par analyse élémentaire, spectroscopie IR.

### V.2. Préparation du catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{XO}_{62}$ , $n\text{H}_2\text{O}$ [X : Fe, Cu, Ni, Cr, Zn]

Les catalyseurs utilisés sont obtenus à partir de l'addition d'ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ ) sous forme de nitrate, sur le composé lacunaire  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}$ ,  $18\text{H}_2\text{O}$ . Le composé lacunaire est obtenu, par une chaîne de réactions à partir de la substance mère  $\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ ,  $14\text{H}_2\text{O}$  selon le mode décrit par R. Contant et J.P. Ciabrini [46].

### V.2.1. Les étapes de préparation de $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61})^{10-}$ [46]

Les étapes de préparation de composé lacunaire  $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61})^{10-}$  sont récapitulées sur le schéma suivant :



#### V.2.1.1. Préparation de $(\alpha P_2W_{18}O_{62})^{6-}$

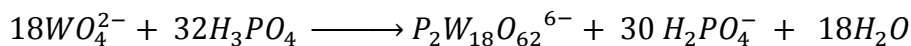
La structure mère  $(\alpha P_2W_{18}O_{62})^{6-}$  est préparée selon le mode opératoire suivant :

125 g de  $Na_2WO_4$ , 2  $H_2O$  dissous dans 250 ml d'eau et 105 ml d' $H_3PO_4$  concentré (85%) sont maintenus à ébullition à reflux pendant 4 heures. La solution d'abord incolore, devient plus en plus jaune. A la fin du temps de réaction, la solution est refroidie à température ambiante, le produit formé précipité par 50g de  $NH_4Cl$  solide, récupéré par filtration est redissous dans 125 ml d'eau (en chauffant entre 40-45°C). La solution obtenue est abandonnée à température ambiante, le produit est précipité par 20 g de  $KCl$ .

Le sel récupéré par filtration est redissous dans 125ml d'eau à 80 °C, puis abandonnée pendant 2 h, un sel blanc se dépose sous forme d'aiguilles, il s'agit de  $K_{14}P_5W_{30}O_{110}$ ,  $nH_2O$ , qui sera éliminé par filtration. L'addition de 12,5 g de  $KCl$  au filtrat permet d'obtenir le mélange des isomères  $(\alpha+\beta) K_6P_2W_{18}O_{62}$ .

Le mélange  $(\alpha+\beta) K_6P_2W_{18}O_{62}$  est traité dans 125 ml d'eau chaude à reflux pendant 6 h pour convertir l'isomère  $\beta$  en  $\alpha$ . Après refroidissement, 12,5 g de  $KCl$  sont ajoutés, l'isomère  $\alpha$  récupéré par filtration est laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours.

La principale réaction chimique qui a lieu est :



#### V.2.1.2. Préparation du composé $(P_2W_{12}O_{48})^{12-}$ [46]

L'hydrolyse de  $\alpha P_2W_{18}$  en présence de tris (hydroxy méthyl) amino-méthane, conduit à l'hétéropolyanion hexavacant  $\alpha P_2W_{12}$

### Mode opératoire

40g de  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$  dissous dans 150 ml d'eau sont traités par 100 ml d'une solution de tris (hydroxyméthyl) amino méthane (2M) pendant 30 minutes. Le produit formé est précipité par 40 g de KCl saturé, puis 100 ml de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2M), le précipité blanc cristallin qui apparait est filtré, lavé avec une solution de KCl demi saturé puis à l'alcool éthylique et séché à l'air libre. Le rendement est de 51.7%

#### V.2.1.3. Préparations du composé saturé mixte ( $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$ ) [46]

L'addition du molybdène à l'hétéropolyanion  $\text{P}_2\text{W}_{12}$  conduit à l'hétéropolyanion mixte saturé  $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ .

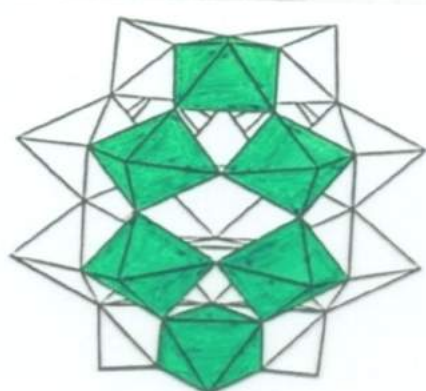
Les atomes de molybdène sont répartis de la manière suivante :

- ❖ Deux atomes de molybdène en site a (un atome sur chaque demi- unité).
- ❖ Quatre atomes de molybdène en site b (deux atomes en position équatoriale sur chaque demi-unité).

### Mode opératoire

A une solution contenant 60ml de molybdate de lithium (1M) et 450ml de HCl  $d= 1,19$ , dilué au tiers, on ajoute en agitant, 40g de sel de  $\text{P}_2\text{W}_{12}$ . On obtient une solution jaune bouton d'or bien limpide, qu'on précipite par 30 g de KCl au bout de 15 minutes.

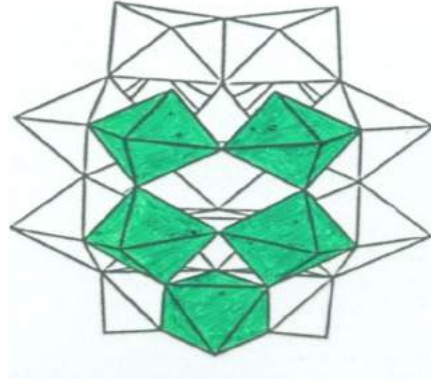
Le rendement est de 95.5%.



**Figure V.1 :** Structure de  $\alpha \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$

#### V.2.1.4. Préparation du composé lacunaire ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}$ )<sup>10-</sup> [46]

L'hydrolyse partielle stéréospécifique à pH=5 à 6 de  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$  donne le composé lacunaire tungsto-molybdo phosphorique  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$  selon le mode opératoire suivant :



**Figure V.2 :** Structure de  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$

#### Mode opératoire :

40g de  $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$  sont dissous dans 140ml d'eau puis additionnés de 80ml de  $\text{KHCO}_3$  (1M). La solution jaune se décolore et laisse déposer un sel blanc. Le précipité récolté est filtré, puis séché à l'air.

Le rendement : 91.64 %

#### V.2.2. Préparation des catalyseurs $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$ [46]

Les complexes des métaux de transition sont très connus pour leurs propriétés catalytiques notamment ceux du fer, cuivre, nickel, chrome et zinc.

La présence de ces métaux dans les hétéropolyanions contenant le tungstène et le molybdène améliore d'avantage ces propriétés.

#### Mode opératoire

A une solution de 20 ml des nitrates de métaux X ( $\text{X} : \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ) (0,12M) et 60 ml d'eau, 9,4g ( $10^{-3}$  mole) de  $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, 20\text{H}_2\text{O}$ , sont ajoutés. Après 10 min d'agitation, le produit est précipité par 30 ml d'une solution de KCl saturé.

### V.2.2.1. Préparation de $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Cr}$ [46]

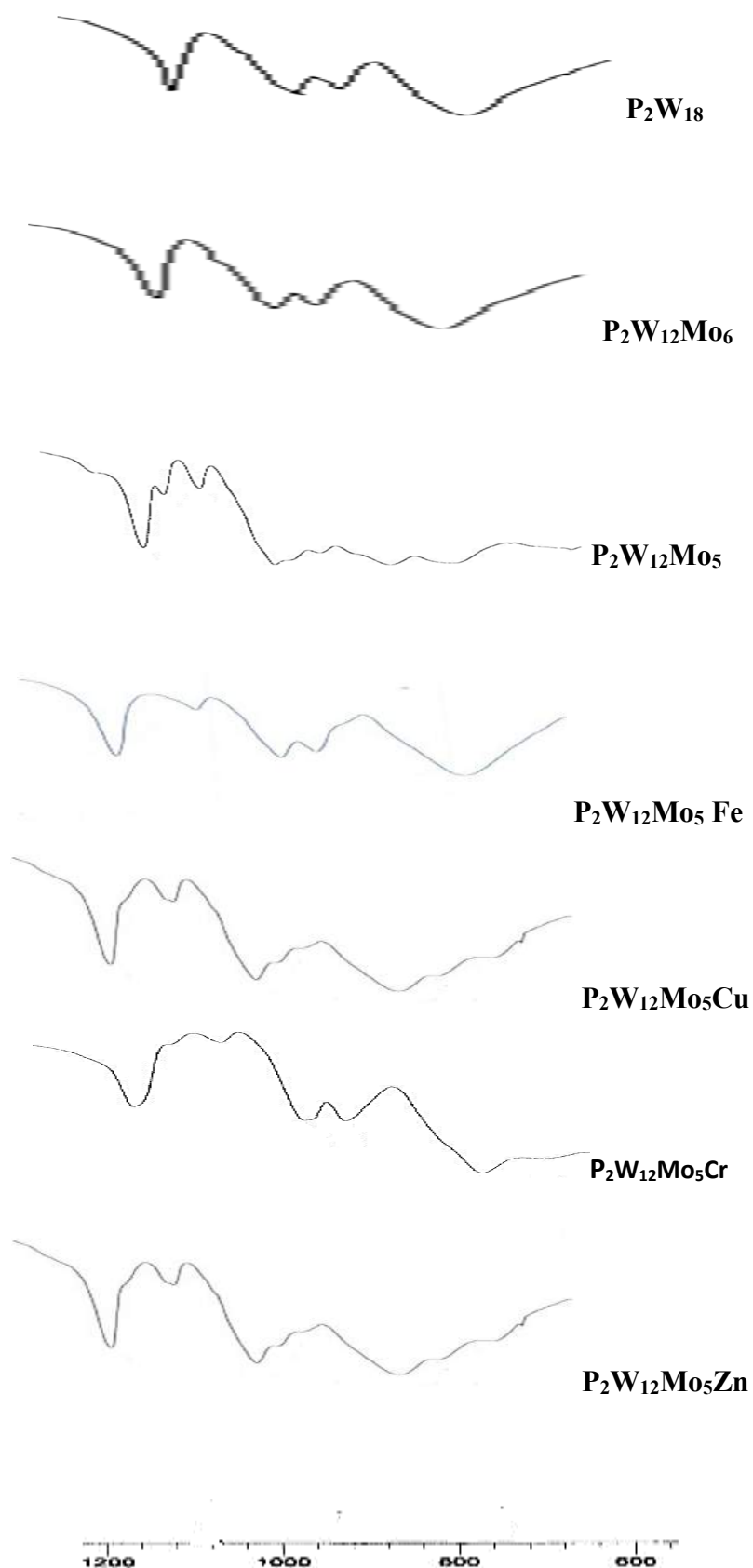
A 2,5g de sel de potassium ( $\alpha_2 \text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}$ )<sup>10-</sup> dissous dans 5 ml d'eau, on ajoute 1 ml d'une solution molaire de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , le pH est amené vers 3 par  $\text{HCl}$  (1M), puis on porte au bain marie ( $T^\circ=60^\circ\text{C}$ ) pendant 10 min ; la solution devient brune. Après refroidissement, on précipite par 2,5g de  $\text{KCl}$ . Le précipité marron obtenu est lavé par une solution d'éthanol puis séché à l'air libre.

## V.3. Caractérisation par spectroscopie de vibration infra rouge

La spectroscopie de vibration infra-rouge constitue un moyen de vérification rapide de la structure d'un hétéropolyanion donné. Sur les spectres IR des hétéropolyanions de type Dawson on distingue deux groupes de vibrations : le premier situé dans la gamme d'environ 600 à 280 $\text{cm}^{-1}$ , il correspond aux vibrations de squelette. Le second groupe de vibration est celui situé dans la gamme de 1200 à 750  $\text{cm}^{-1}$  et correspond aux vibrations des bandes suivant :

- ❖ Entre l'hétéroatome et les oxygène formant le tétraèdre ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) qu'on représente par P-Oa ;
- ❖ Entre l'ion métallique et les oxygène terminaux ( $\text{M}=\text{O}$  d) ;
- ❖ Entre les ions métalliques via les oxygènes de fonction entre deux octaèdres d'un même groupement métallique ( $\text{M}-\text{Oc}-\text{M}$ ) ;
- ❖ Entre les ions métalliques via les oxygènes de fonction entre deux groupements trimétalliques différents ( $\text{M}-\text{Ob}-\text{M}$ ).

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide dans le  $\text{KBr}$  (les concentrations sont de l'ordre de 1 mg d'échantillon pour 300mg de  $\text{KBr}$ ) sur un spectrophotomètre. Pour les différents complexes les spectres enregistrés sont regroupés dans la figure 3.



*Figure V. 3* : Les spectres IR des différents hétéropolyanions synthésisés de type Dawson.

Les principales bandes de transitions de chaque hétéropolyanion sont récapitulées dans le tableau suivant:

**Tableau V.1 :** Fréquences de vibration en IR des  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$  (X =Fe, Cu, Ni, Cr, Zn)

Produits	$\nu_{\text{asP-Oa}}$	$\nu_{\text{asM=Od}}$	$\nu_{\text{asM-Ob-M}}$	$\nu_{\text{asM-Oc-M}}$
$\alpha \text{ P}_2\text{W}_{18}$	1091,2	958,8	911,345	778
$\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$	1087,8	955,1	911,109	779
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$	1080-1053	933	803.2	726
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{-Cu}$	1078,1	935,4	914,2	889,2
$\alpha_2 \text{ P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{-Fe}$	1080	945	915	790
$\alpha_2 \text{ P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{-Cr}$	1080	945	910,3	796,5
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{-Zn}$	1078.1	934.4	913,4	886,2

Les bandes apparaissant sur tous les spectres sont caractéristiques d'une structure de Dawson.

D'après la figure V.3 on remarque que le spectre IR du composé molybdo-tungsto-phosphorique  $\alpha_2 \text{ P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}^{6-}$  est analogue à celui de  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ , ce qui semble indiquer que le molybdène ne perturbe pas ou très peu la structure du polyanion (un léger décalage de la bande M-O est constaté)

On remarque aussi dans le spectre IR du composé lacunaire : une bande P-O supplémentaire située à  $1087.81 \text{ cm}^{-1}$ . Deltchef et thouvenot ont montré que l'existence d'une telle bande correspondait à une perturbation importante dans une direction du tétraèdre  $\text{PO}_4$ , ici la direction de la lacune. Cette bande disparaît pour les complexes d'addition  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$  (X : Fe, Cu, Ni, Cr, Zn), la région des bandes P-O devient analogue à celle observée sur les spectres de l'espèce saturée  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Mo}_6$ .

La symétrie est reconstituée dans les molécules substituées. Ces métaux ont donc tendance à combler la lacune de composé lacunaire, conduisant ainsi à de nouvelles espèces saturées [47].



#### **V.4. Conclusion**

La spectroscopie IR constitue un moyen de vérification rapide de la structure de Dawson. Elle nous permet de différencier entre les composés lacunaires et les composés saturés.

**Chapitre VI :**  
**Oxydation de Bleu Méthyle**

## **CHAPITRE VI : ETUDE DE L'OXYDATION DE BM PAR LE PERSULFATE DE POTASSIUM EN PRESENCE DE HETEROPOLYANIONS COMME CATALYSEUR.**

### **VI.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous avons étudié l'oxydation d'un colorant organique qui est le bleu méthyle en présence des hétéropolyanions synthétisés. Nous avons commencé, tout d'abord par l'étude de l'oxydation de colorant toxique par le système  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / K_2S_2O_8$ . L'influence des paramètres tels que : la masse de catalyseur, la concentration en persulfate de potassium, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la concentration initial de colorant et le pH de la solution, a été étudiée. En suite nous avons étudié l'oxydation du colorant par le système  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr / K_2S_2O_8$ . Aussi l'oxydation de méthyle bleu, par le système  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X / K_2S_2O_8$  ( $X = Cu, Cr, Zn, Fe, Ni$ ), a été réalisée. Enfin la récupération des catalyseurs  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr$  et  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$  a été réalisée.

### **VI.2. Etude de l'oxydation, de méthyle bleu par le persulfate de potassium en présence de Hétéropolyanions comme catalyseur.**

#### **VI.2.1. Détermination de la longueur d'onde**

Pour déterminer la longueur d'onde maximale du bleu méthyle, on prépare une solution à une concentration connue puis on fait un balayage entre 400 et 800nm. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance est la suivant :  $\lambda_{max} = 585 \text{ nm}$  [39].

#### **VI.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Pour tracer les courbes d'étalonnage, on a préparé des solutions étalons dont les concentrations sont les suivantes (2, 4, 5, 6, 8, 10, 20, 30,50). On mesure ensuite l'absorbance de chaque étalon puis on trace la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage est illustrée dans la figure VI.2.



Figure VI.1 : Préparation des solutions étalon.

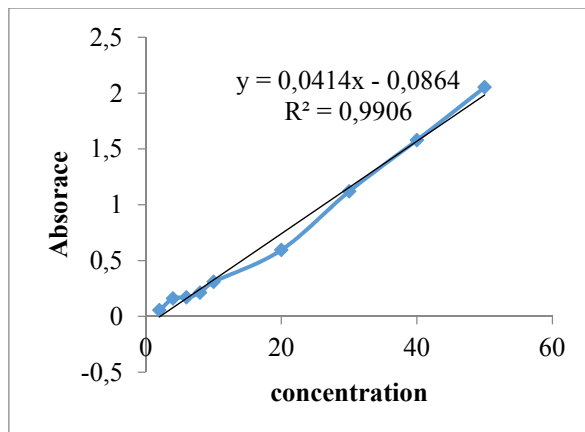


Figure VI.2 : Courbe d'étalonnage.

### VI.2.3. Procédure expérimentale

L'oxydation du colorant (bleu méthyle) se fait dans un réacteur discontinu de volume 1000ml figure (VI.3), le volume de la solution étudiée est fixé à 250 ml pour toutes les expériences. On introduit premièrement la solution de méthyle bleu (30 mg/L) à une température ambiante. Une fois la solution devenue homogène, on introduit une masse connue de persulfate de potassium puis une masse de catalyseur. On ajuste le pH de la solution ainsi obtenue, à l'aide d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M) pour le milieu acide et une solution de NaOH (0,1M) pour le milieu basique. La réaction est réalisée sous une température ambiante (intervalle 20-25°C) sous une agitation modérée. Pour suivre la cinétique de l'oxydation du bleu méthyle, on procède à un prélèvement d'échantillon. La concentration de bleu méthyle est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis

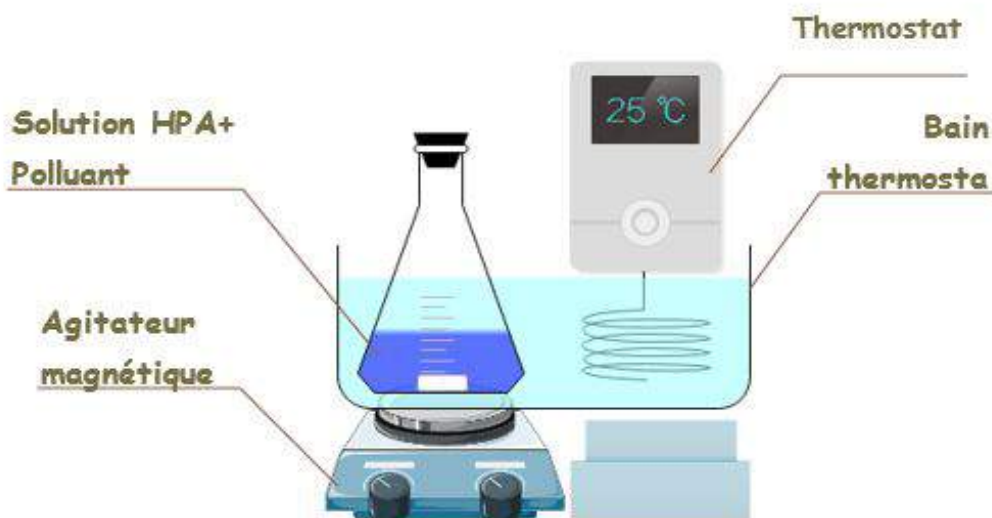


Figure VI.3 : Protocole Expérimental.

### VI.2.4. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de Bleu Méthyle

La dégradation de bleu méthyle en utilisant le système  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / K_2SO_8^{-4}$  est influencée par les paramètres suivants :

- Concentration de  $K_2S_2O_8$  ;
- Concentration de  $H_2O_2$  ;
- Nature de L'oxydant (  $K_2S_2O_8$  ,  $H_2O_2$  ).
- Masse de catalyseur ;
- Concentration de BM ;
- pH initial de la solution ;

L'étude porte sur la détermination de l'efficacité de décoloration de méthyle bleu, qui est donnée par la relation suivante :

$$ED = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100$$

$E_D$  : Efficacité de décoloration ;

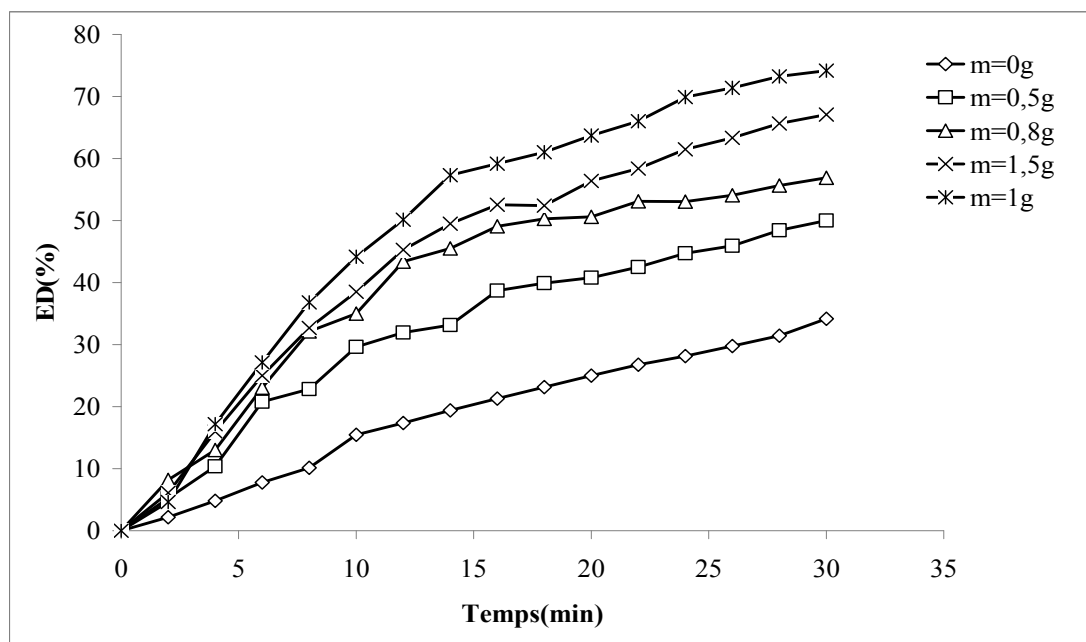
$C_i$  : Concentration initiale du méthyle bleu ;

$C_f$  : Concentration finale du Bleu Méthyle (après 30 min de réaction).

### VI.2.5. Effet de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$

#### VI.2.5.1. Effet de masse de catalyseur

L'influence de la masse du catalyseur (  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$  ), sur l'efficacité de dégradation catalytique de méthyle bleu (30 mg/L), a été déterminée pour des masses comprises entre 0,5g et 1g. Les résultats sont représentés sur la figure VI.4



**Figure VI.4 :** Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Fe$  (pH=6,  $C_0=30$  mg/L).

L'efficacité de décoloration, tirés à partir de la figure VI.4 après un temps de réaction égal à 30 min, on constate que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du méthyle bleu (ED=75%), pour une valeur égale à 1,5 g, on voit une diminution de l'efficacité de décoloration. L'excès de catalyseur provoque des réactions secondaires.

La masse optimale du catalyseur est de 1g.

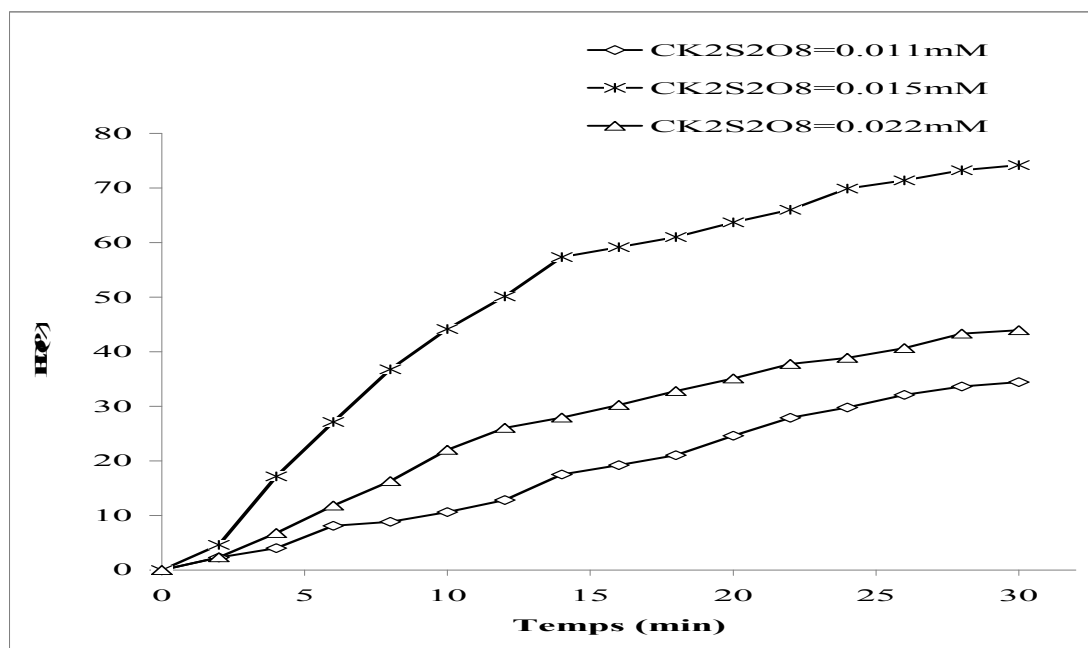
#### VI.2.5.2. Effet de la concentration en $K_2S_2O_8^{-2}$

L'ion persulfate  $S_2O_8^{2-}$  est l'un des agents oxydants les plus puissants en solutions aqueuses, appartient à la famille des peroxydes, avec un potentiel standard de 2,01 V/ENH.

Le persulfate est un oxydant plus fort que  $H_2O_2$  ( $E^\circ = 1,78$  V/ENH). Cependant, le persulfate doit être utilisé en présence de catalyseurs afin d'être plus efficace. Le persulfate réagit avec ces catalyseurs en générant le radical sulfate  $SO_4^{\cdot-}$  qui a un potentiel d'oxydation très élevé ( $SO_4^{\cdot-}$ ,  $E^\circ = 2,6$  V/ENH) [54-55]

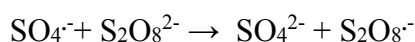
L'influence du persulfate de potassium sur la dégradation de 30mg/L de bleu méthyle a été étudiée en faisant varier la concentration de  $K_2S_2O_8^{-4}$  (0,011 ; 0,015 ; 0,022) mM

La figure ci-dessous représente l'évolution de l'efficacité du système catalytique  $P_2W_{12}Mo_5Fe / S_2O_8^{2-}$  utilisé.



**Figure VI.5 :** Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en  $K_2S_2O_8^{2-}$   $P_2W_{12}Mo_5Fe$  (pH=6,  $C_0=30$  mg/L).

L'efficacité de dégradation de colorant augmente avec l'augmentation de la concentration en persulfate  $S_2O_8^{2-}$  jusqu'à une valeur de 0,015mM (ED=78%). Au-delà de cette valeur on constate une diminution de l'efficacité de décoloration. Ça explique l'effet de L'auto-inhibition s'expliquer par une importante accrue des réactions de piégeage du radical-anion  $SO_4^{\cdot-}$ . Certains chercheurs [55] attribuèrent cette inhibition à la réaction de  $SO_4^{\cdot-}$  avec  $S_2O_8^{2-}$



### VI.2.5.3. Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle

L'efficacité du système catalytique  $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8^{2-}$  croît effectivement avec la diminution de la concentration de Bleu Méthyle introduite initialement dans le milieu réactionnel. Lorsque cette dernière est de l'ordre de 10 mg/l, l'élimination complète de bleu méthyle (ED=98%) a été réalisée en 30 min.

A une concentration élevée en BM (50 mg/L), la molécule de  $K_2S_2O_8^{2-}$  ne pouvait pas générer suffisamment des radicaux  $SO_4^{\cdot-}$  et la vitesse de l'oxydation était lente.

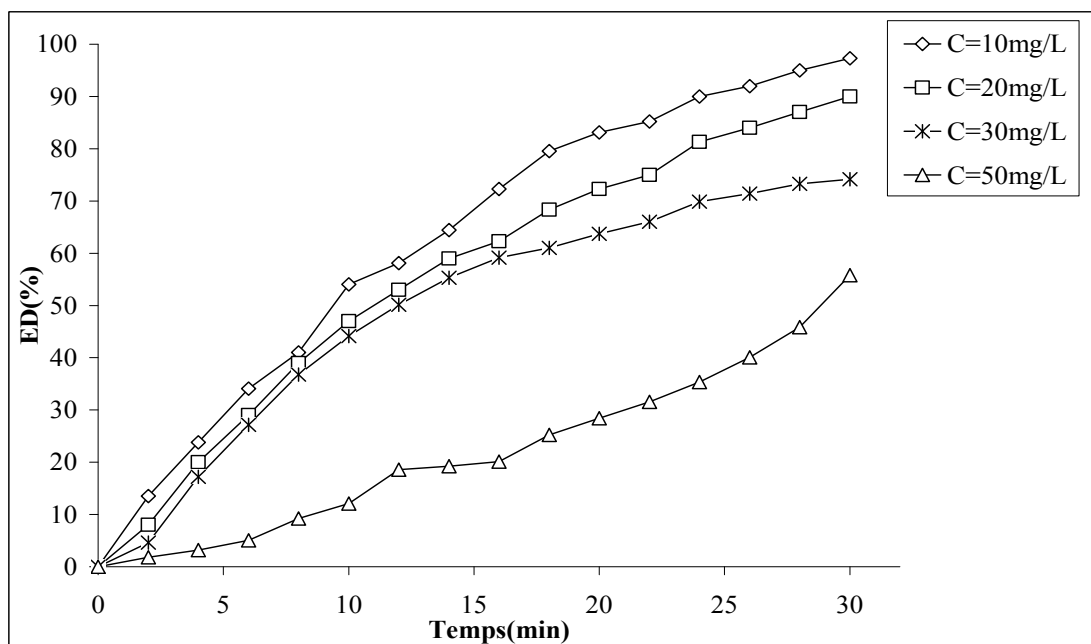


Figure VI.6 : Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en  $K_2S_2O_8$   $P_2W_{12}Mo_5Fe$  (pH=6, T=25°C)

**VI.2.5.4. Effet de la concentration en  $H_2O_2$**

Pour étudier l'effet de la concentration de  $H_2O_2$ , sur l'efficacité d'oxydation de ce dernier, une série d'expériences a été réalisée, à différentes concentrations en  $H_2O_2$  de 0,18 Mm à 1,8Mm. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures représentées ci-dessous :

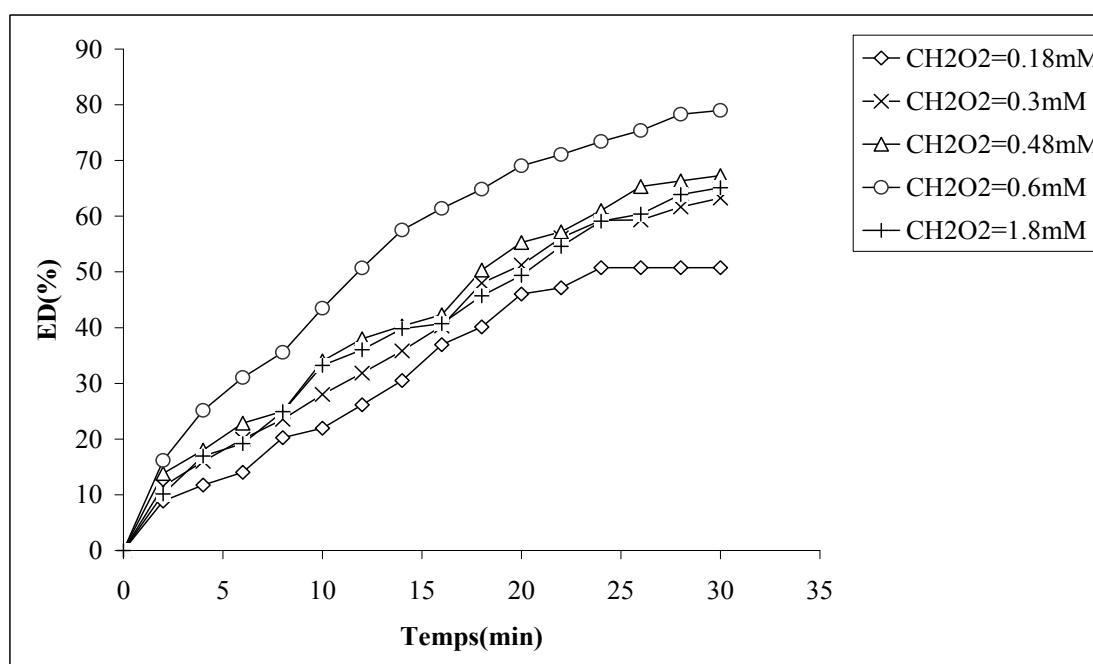


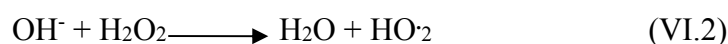
Figure VI.7 : Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en  $H_2O_2$



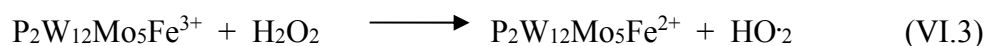
L'efficacité du système catalytique  $P_2W_{12}Mo_5Fe/H_2O_2$  croît effectivement avec l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$ , introduite initialement dans le milieu réactionnel, jusqu'à une valeur de  $H_2O_2$  égale à 0,6 mM. Lorsque la concentration de ce dernier de l'ordre de 0.6 mM, l'élimination complète de bleu méthyle (ED=88%) a été réalisé en 30 min.

En effet L'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$  provoque un accroissement de l'efficacité de décoloration, Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la quantité des radicaux  $OH\cdot$  générés par la réaction de décomposition de  $H_2O_2$ .

Des valeurs supérieures à 0,6mM ne semblent pas aller en faveur d'une augmentation de la cinétique de dégradation. Ceci est dû à l'excès de  $H_2O_2$  qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles d'un côté, et la réaction entre les radicaux hydroxyles et  $H_2O_2$ , d'un autre côté, selon les réactions suivantes [48] :

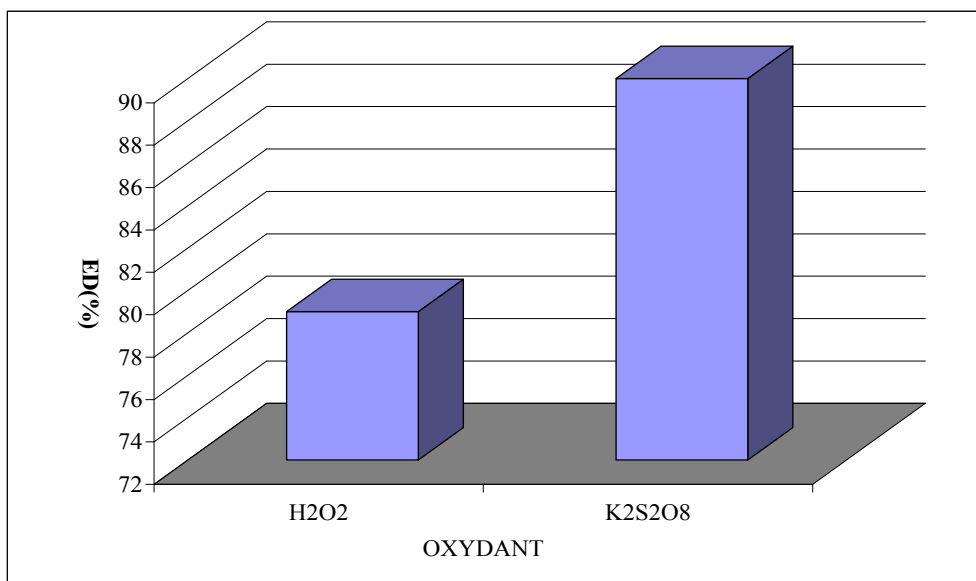


L'action de  $H_2O_2$  sur un complexe contenant du  $Fe^{3+}$  se traduisait par la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  avec libération de  $HO_2\cdot$  L'action de  $H_2O_2$  sur le complexe du  $Fe^{2+}$  conduit à la libération des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$ . Ces radicaux hydroxyles entraînent la dégradation des colorants. Pour notre part, on peut donc proposer le mécanisme suivant[49-50] :



#### VI.2.5.5. Effet de nature de l'oxydant

La figureVI.8 représentant l'efficacité de décoloration de Bleu Méthyle par les systèmes  $H_2O_2/P_2W_{12}Mo_5O_6Fe$  et  $S_2O_8^{2-}/P_2W_{12}Mo_5O_6Fe$  sont pratiquement différentes. Le système  $S_2O_8^{2-}/P_2MoW_{18}O_6Fe$  présente les meilleures efficacités catalytiques (ED=98%) pour une pH =6 T=25°C (condition normal) par rapport le système  $H_2O_2/P_2MoW_{18}O_6$  (ED=80%). On peut conclure, que les vitesses de réactions des radicaux  $SO_4\cdot^-$  dans les conditions normale avec le bleu de méthyle sont les plus importantes.



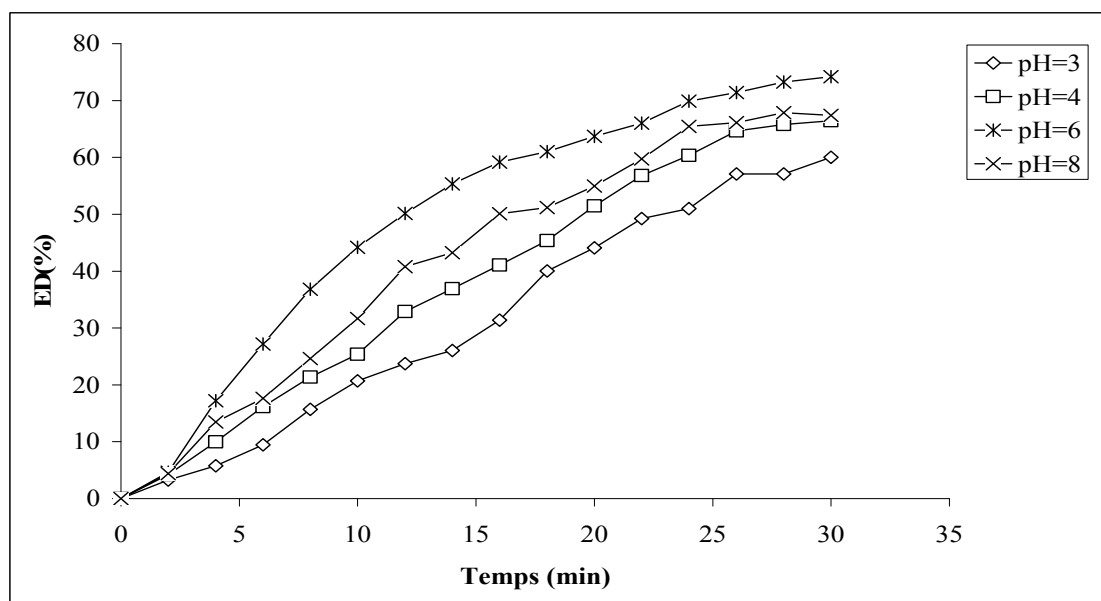
**Figure VI.8 :** Variation d'ED en fonction de la nature De l'oxydants, ( $C_0=10\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}=6$ )

**VI.2.5.6. Effet de pH de la solution**

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration du méthyle bleu, une série d'expériences a été réalisée à partir d'une valeur de  $\text{pH}=3$  jusqu'à  $\text{pH}=8$ .

Pour des pH plus acides, il y a un risque de dimérisation du catalyseur ; alors que pour un pH supérieurs à 6, le catalyseur est susceptible de se dégrader.  $\text{pH}$  optimale=6.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures suivantes :

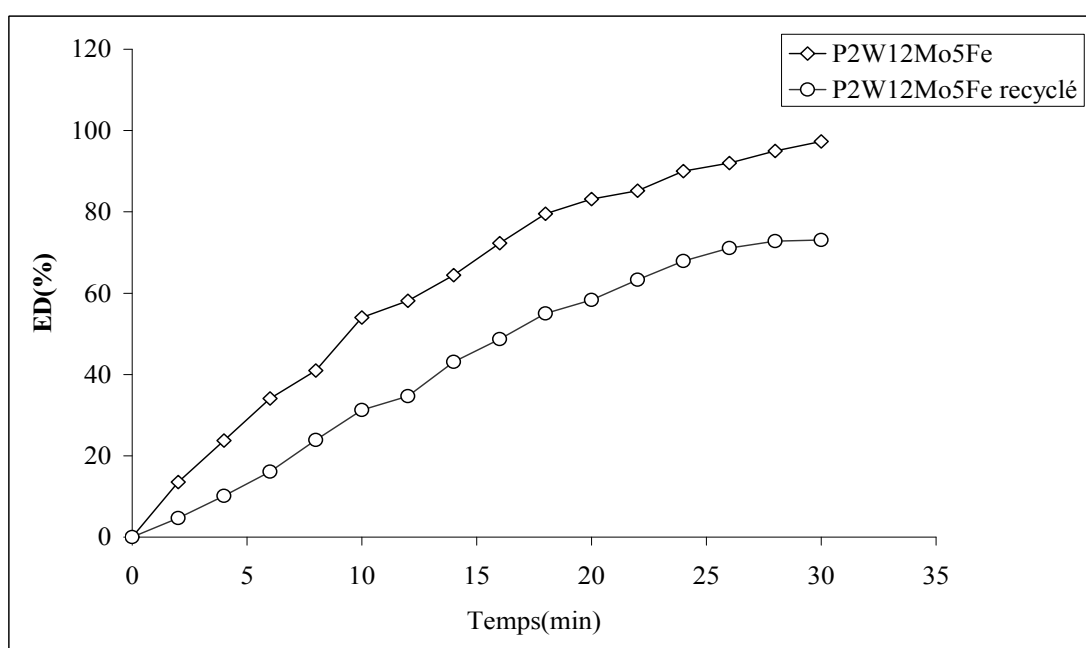


**Figure VI.9 :** Variation d'ED, en fonction du temps, à différents pH : ( $C_0=10\text{mg/L}$ ,  $m(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe})=1\text{g}$ )

### VI.2.5.7. La Récupération et la stabilité du catalyseur après réaction

La stabilité des catalyseurs sont des questions très importantes du point de vue économique et industriel. Une caractéristique intéressante des POM est que la structure du catalyseur est stable vis-à-vis de la dégradation oxydative, ce qui nous permet de les récupérer après la réaction [51].

Dans cette étude, nous avons essayé de récupérer le catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Fe$ , après réaction, pour vérifier sa stabilité. La méthode utilisée est la précipitation par ajout d'une masse de KCl, dans la solution. La figure VI.10 représente l'efficacité de catalyseur recyclé.



**Figure VI.10 :** Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.

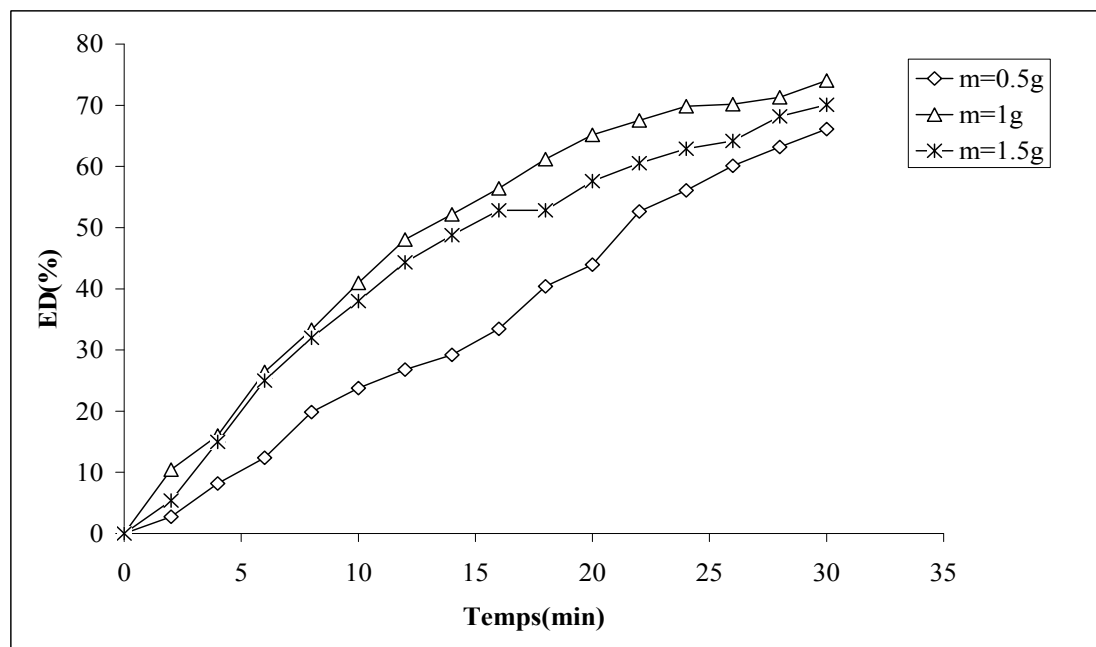
On remarque que le rendement de fer récupéré est (ED=65%). Par rapport au premier.

### VI.2.6. Effet de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr$

l'oxydation du système  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr / S_2O_8^{2-}$ , à température ambiante et pH=6, a été étudié. L'influence des différents paramètres (masse de catalyseur, concentration en  $S_2O_8^{2-}$ , ainsi que la récupération du catalyseur du catalyseur a été réalisée)

### VI.2.6.1. Effet de masse catalyseur

L'influence de la masse du catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Cr$  sur l'efficacité de dégradation catalytique de Bleu Méthyle (10 mg/L) a été déterminée pour des masses comprises entre 0,5 g et 1,5g. Les résultats sont représentés sur la figure VI.11:



**Figure VI.11** : Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Cr$  (pH=6,  $C_0=10$  mg/L).

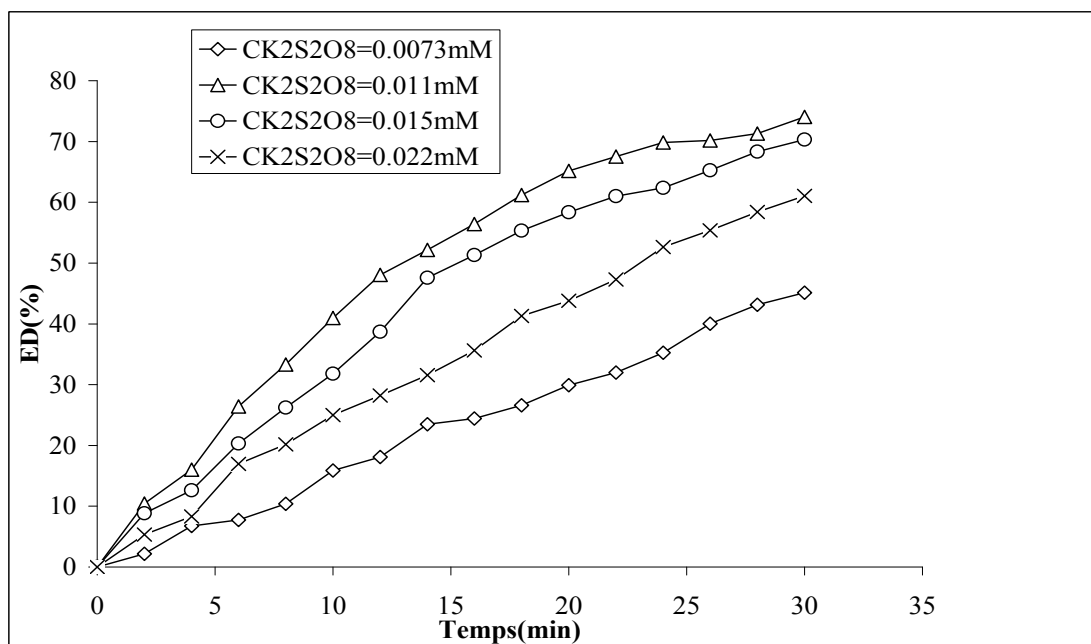
L'efficacité de décoloration, tirés à partir de la figure VI.11 après un temps de réaction égal à 3h.

On constate que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du méthyle bleu, jusqu'à une valeur égale à 1g (ED=78%). Au-dessous de cette valeur, on constate une diminution de l'efficacité de décoloration (ED=65%). Ce phénomène a été observé dans d'autre recherche avec le procédé Fenton –like et a été expliquer par la présence de réaction parasites qui consomment les radicaux sulfates [52-53].

La masse optimale du catalyseur est de 1g.

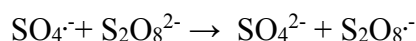
### VI.2.6.2. Effet de la concentration en persulfate

L'influence du persulfate de potassium sur la dégradation de 10mg/L de bleu méthyle été étudiée en faisant varier la concentration de  $K_2S_2O_8^{-2}$  (0,0073 ; 0,011 ; 0,015 ; 0,022) mM. La figure ci- dessous représentent l'évolution de l'efficacité du système catalytique  $P_2W_{12}Mo_5Cr / S_2O_8^{-2}$  utilisé.



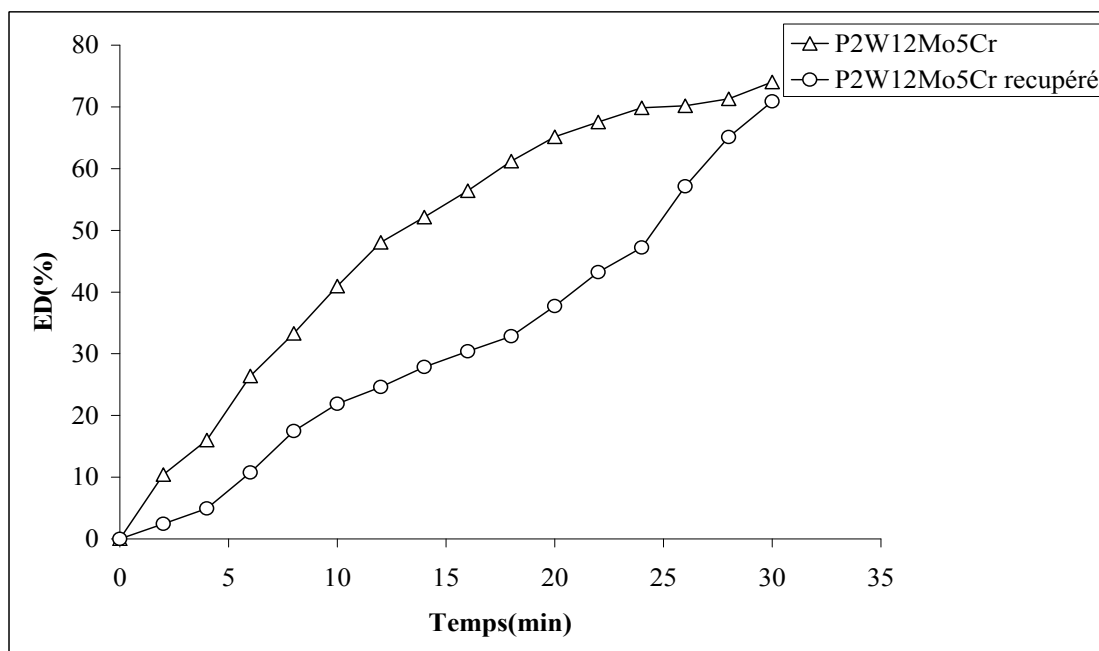
**Figure VI.12 :** Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en  $K_2S_2O_8^{2-}$   $P_2W_{12}Mo_5Cr$  (pH=6,  $C_0=10$  mg/L).

L'efficacité de dégradation de colorant augmente avec la concentration en persulfate  $S_2O_8^{2-}$  jusqu'à une valeur de 0.011mM (ED=75%). Au-dessous de cette valeur on constate une diminution de l'efficacité (ED=45%) de décoloration. Ça explique l'effet de L'auto-inhibition c'est le piégeage du radical-anion  $SO_4^{\cdot-}$ . Certains chercheurs [55] Attribuèrent cette inhibition à la réaction de  $SO_4^{\cdot-}$  avec  $S_2O_8^{2-}$



### VI.2.6.3. La récupération et la stabilité du catalyseur après réaction

Dans cette étude, nous avons essayé de récupérer le catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Cr$ , après réaction, pour vérifier sa stabilité. La méthode utilisée est la précipitation par ajout d'une masse de KCl, dans la solution. Figure VI.13 représente l'efficacité de catalyseur recyclé.



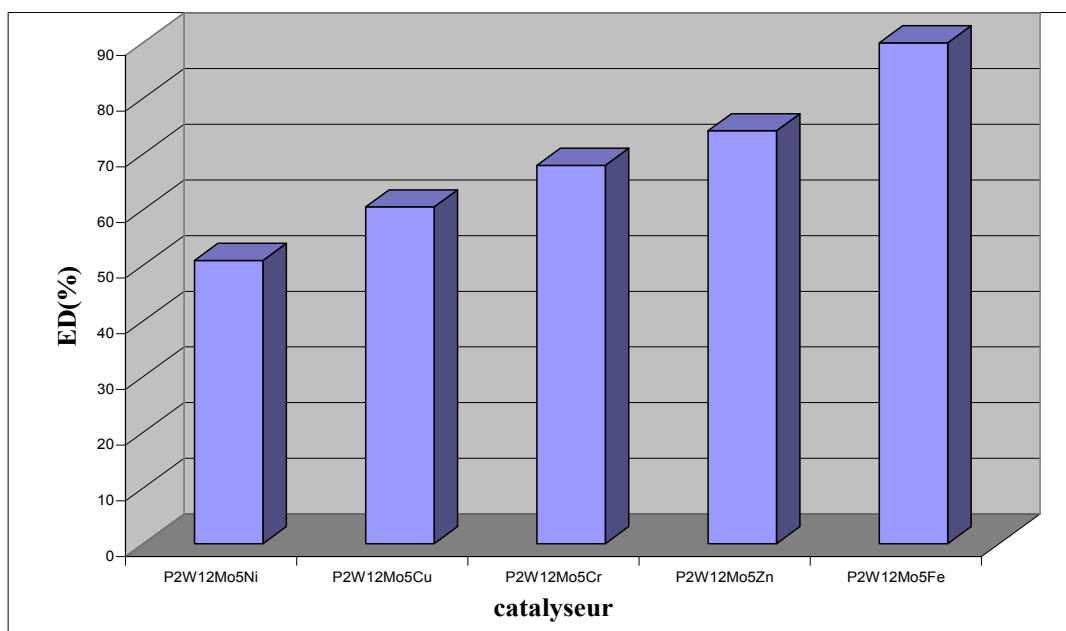
**Figure VI.13 :** Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.  $P_2W_{12}Mo_5Cr$  (pH=6,  $C_0=10$  mg/L).

On remarque que le rendement de  $P_2W_{12}Mo_5Cr$  récupéré (ED=70%) proche de  $P_2W_{12}Mo_5Cr$  synthétisé. Ce qui prouve l'efficacité de ce type de catalyseur.

### VI.2.7. Effet des différents catalyseurs (Chrome, cuivre, zinc, fer, nickel)

Le traitement par le procédé Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (.OH,  $HO_2\cdot$ , etc.) très réactives vis-à-vis des molécules organiques.

La nature du catalyseur assure le bon déroulement du cycle catalytique. Différents types de catalyseurs tels que les ions de  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^+$ , Cr, peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles. Le fer est le plus couramment utilisé pour des critères historiques, environnementaux et économiques. La décoloration du bleu de méthyle a été étudiée en présence du catalyseur synthétisé  $P_2MoW_{18}O_{62}Fe$  et trois autres catalyseurs pour une concentration en colorant de 10mg/L. Cette expérience a été réalisée dans le but de comparer les performances des catalyseurs synthétisés [56]. (Figure VI.14)



**Figure VI.14:** Variation d'ED en fonction de différent Catalyseur.

L'analyse de la Figure VI.14 montre que :

L'efficacité de décoloration du colorant varie selon la nature du catalyseur ajouté.

-Le catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Fe$  a une activité catalytique plus importante, (ED=98%). Pendant 30min de réaction et après 2heure l'efficacité atteint ED=100% c.-à-d. la minéralisation complète.

-Le catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Zn$  a une activité catalytique moins importante que le  $P_2W_{12}Mo_5Fe$ , avec une efficacité égale à ED=80% et aussi pour le  $P_2W_{12}Mo_5Cu$  et  $P_2W_{12}Mo_5Cr$ .

-Une faible activité du catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Ni$  (49%) par rapport au catalyseur  $P_2W_{12}Mo_5Fe$  (98%)

La dégradation du bleu méthyle par le système  $P_2W_{12}Mo_5Fe$  est meilleure que celle obtenue avec les autres catalyseurs tels-que :  $P_2W_{12}Mo_5Cr$ ,  $P_2W_{12}Mo_5Cu$ ,  $P_2W_{12}Mo_5Ni$ ,  $P_2W_{12}Mo_5Zn$ .

La minéralisation de la solution aqueuse de BM, en présence de  $K_2S_2O_8^{4-}$ , est presque totale en utilisant différents catalyseurs polyanioniques.

### VI.3.Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'oxydation d'un colorant organique qui est le bleu méthyle en milieu aqueuse par le persulfate de potassium en présence d'un hétéropolyanion utilisée les résultats suivants :

- La masse du catalyseur optimal égale à 1g
- La concentration optimale en  $K_2S_2O_8^{-2}$  égale à 0,8g
- La concentration en  $H_2O_2$  qui favorise l'oxydation de bleu méthyle égale à 0,6mM
- La concentration du polluant (colorant) est de 10mg/L
- L'efficacité du catalyseur  $\alpha_2k_7P_2W_{12}Mo_5Fe$  égale à 98%
- L'efficacité du catalyseur  $\alpha_2k_7P_2W_{12}Mo_5Cr$  égale à 78%
- L'efficacité du catalyseur récupérer  $\alpha_2k_7P_2W_{12}Mo_5Fe$  égale à 65%
- L'efficacité du catalyseur récupérer  $\alpha_2k_7P_2W_{12}Mo_5Cr$  égale à 70%



## *Conclusion Générale*

L'objectif de cette étude est la synthèse des catalyseurs moléculaires, formés à partir des métaux de transition, pour des applications en catalyse d'oxydation dans le domaine de l'environnement (dégradation des colorants toxiques).

En raison de leurs nombreuses et diverses propriétés, nous nous sommes intéressés aux polyoxométallate (POMs), oxydes métalliques moléculaires solubles, connus pour être des excellents catalyseurs pour l'activation de persulfate de potassium  $K_2S_2O_8^{2-}$  en phase homogène.

En effet, nous avons synthétisé de nouveaux composés mixtes hétéropolyanioniques  $P_2W_{12}MO_5X$  ( $X=Fe^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ). Ensuite, on a caractérisé ces composés par spectroscopie (IR) pour déterminer leurs degrés de pureté et leur structure.

Les spectres IR montrent que les produits qu'on a synthétisés s'agissent à des HPAs. « Nous retrouvons les mêmes bandes publiées en littérature concernant des HPAs qui confirment l'obtention des bandes caractéristiques des polyoxométallates ».

Par la suite, l'activité catalytique des complexes synthétisés a été évaluée par la dégradation de bleu méthyle, en présence de  $K_2S_2O_8^{2-}$ , en phase homogène. Les résultats ont montré que  $P_2W_{12}MO_5X$  ( $X=Fe^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ .) peuvent effectivement activer  $K_2S_2O_8^{2-}$  pour dégrader le bleu de méthyle.

Dans cette étude, il a été conclu que l'efficacité de décoloration des colorants organiques dépend du pH de la solution, de la masse de catalyseur de la concentration en  $K_2S_2O_8^{2-}$  et de la concentration en  $H_2O_2$ .

Les conditions optimales favorisant la réaction d'oxydation de bleu de méthyle par le système  $\alpha_2k_7P_2W_{12}MO_5X / K_2S_2O_8^{2-}$  tel que  $X= Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ , à température ambiante 25°C et a pH égal à 6, sont les suivantes :

- La masse optimale du catalyseur égale à 1g.
- La concentration optimale en  $K_2S_2O_8^{2-}$  égale à 0,8g
- La concentration en  $H_2O_2$  qui favorise l'oxydation de bleu méthyle égale à 0,6mM
- La concentration du polluant (colorant) est de 10mg/L
- pH initial de la solution de BM égale à 6

La récupération des catalyseurs, après réaction, est assurée par l'ajout de KCl ensuite la précipitation, filtration puis séchage.

La réutilisation de ces catalyseurs est réalisée et leurs performances sont confirmées.

## *Référence bibliographique*

- [1]. CHEBLI Derradji. Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat. UNIVERSITE FERHAT ABBAS.2012.
- [2].LEMLIKCHI W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co précipitation. Thèse de doctorat. Université Tizi Ouzou.2012
- [3]. SAMIHA HAMMAMI. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université Paris-Est et Tunis El Manar.2008
- [4]. BECHIRI.OUIAHIBA. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.2010
- [5]. BENCHERAI HASSINA. Étude de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par des catalyseurs TiO<sub>2</sub>/Zéolithe
- [6]. Mekhalif faiza. Réutilisation des eaux résiduaires épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement Mémoire de magister. Université 20 aout 1955 Skikda.2009
- [7]. BATOUL BENKADDOUR. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie). Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.2018
- [8].BAHMED.CHERIFA, utilisation d'un hétéropolyanion de type Dawson en catalyse d'oxydation de méthylorange, mémoire de master, Université Badji Mokhtar Annaba .2011
- [9]. BENAÏSSA Akila. Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétiques et d'un tensioactif. Thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine .2011
- [10]. OUBAGHA A. décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvant par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire de magister. Université Tizi Ouzou.2011
- [11]. BELAROUSSI ASMA. Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles. Mémoire de master, Université d'Oran.2014
- [12].NADJI. NAWAL. Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson Application en catalyse chimique. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba .2018
- [13]. Benamraoui Faouzia. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire Magister UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF.2014

- [14].ZAKARIA REDOUAN SALAH. Élimination d'un polluant organique par photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Thèse magistère. Université mentouri Constantine.
- [15].BEN AISSA AKILA. Étude de dégradation photo catalytique d'un colorant Synthétique et d'un tensioactif. « Université Mentouri Constantine ».2012
- [16].LAMRI Naidji. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, thèse Magister.2010
- [17]. IBOUKHOULEF HAMIDA. Traitement des margines des huileries d'olive par procédés d'oxydation avancée basé sur le système fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CU).2014.
- [18]. François ZAVISKA. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau.Université du Québec
- [19]. GAFFOUR Hafida. Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen.2011
- [20]. BALASKA Adel. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba .2015
- [21].HALIMA CHENINI. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique orange en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. Université Mentouri Constantine.
- [22].BOUAFIA Souad. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels,Thèse de doctorat. Université PARIS-EST. 2010
- [23]. SOUHILA TRABELSi . Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir".Thèse doctorat Université de paris .2012
- [24].LARBI FATMA , contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. Université d'Oron .2008
- [25]. Merouni Djillali Redha. Traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) .Thèse doctorat Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem.2011
- [26].M.WAEAL ABOUSSAUD. Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'oxydation d'eaux usées pétrochimique. . Thèse doctorat.2014
- [27].Filipa Aleksandrova Velichkova .Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques .thèse doctorat. Université de Toulouse.2014

- [28]. GUERGOUR Saida. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.2014
- [29]. N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté», thèse doctorat, Agadir, (2008).
- [30].BENAMRAOUI.F.Elimination des colorants cationique par des charbons actifs syntétisés à partir des résidus de l'agriculture. Magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.2014
- [31].Aliouche Siham .Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux .Thèse magister. Université Mentouri Constantine .2007
- [32]. Guivarch E.Z. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro- fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse de doctorat; Université de Marne-la-vallée.2004
- [33]. Shoure J, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre.1990
- [34]. Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., IDRIS A. (2011), Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280: 1-13.
- [35]. Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, p75-86.2011
- [36].Winnacker K., Küchler L,Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5 : 165-166.1968
- [37]. [http : //Users.skynet.be](http://Users.skynet.be)
- [38].[https://fr.m.wikipedia.org.bleu de méthyle.](https://fr.m.wikipedia.org.bleu%20de%20m%C3%A9thyle)
- [39]. S.K. Kansal , M. Singh, and D. Sudc. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. Panjab University, Chandigarh, India.2006
- [40]. G. Vinitha and A. Ramalingam , Spectral and Nonlinear Studies of an Aniline Blue Dye in Liquid and Solid Media , *Laser Physics*, 2008, Vol. 18, No. 10, pp. 1159–1163.
- [41].(Aleboye et al., 2012; Colindres et al., 2010; Gulkaya et al., 2006; Wu et Wang, 2012) Différentes méthodes d'oxydation se sont avérées efficaces pour le traitement de divers colorants.

- [42]. Heng Zhang \*, Tingting Wang, Xinxin Ma and Wancheng Zhu, 'Composition, Structural Evolution and the Related Property Variations in Preparation of Mixed Cesium/Ammonium Acidic Salts of Heteropolyacids, *Catalysts* 2016, 6, 187
- [43]. B. Keita, L. Nadjo, Polyoxometalate-based homogeneous catalysis of electrode reactions: Recent achievements, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 262 (2007) 190–215
- [44]. S. E. Mylon , Q. Sun , T. D. Waite , Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations, *Chemosphere*, 81 (2010) 127–131
- [45]. M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane , Y. Ait-Ichou, Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Separation and Purification Technology*, 61 (2008) 103–108
- [46]. J.P. Ciabrini , R. Contant, M. Fruchart, Heteropolyblues: Relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca(molybdotungsto)diphosphate anions, *Polyhedron*, 2 (1983) 1229-1233.
- [47]. Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R and Franck., Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions  $\alpha - XM_{12}O_{40}^{n-}$  de structure de type Keggin ( $X = B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$  et  $M = W^{VI}$  et  $Mo^{VI}$ ), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32 (1976) 587597
- [48]. C.L. Hsueh a, Y.H. Huang a, C.C. Wang b, C.Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere* 58 (2005) 1409 1414.
- [49]. N. I. Kuznetsova, N.V. Kirillova, L.I. Kuznetsova, M. Yu. Smirnova, V.A. Likholobov, Hydrogen peroxide and oxygen oxidation of aromatic compounds in catalytic systems containing heteropolycompounds, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 569-576.
- [50]. J. Herney Ramirez a, Carlos A. Costa a, Luis M. Madeira a, G. Mata b, Miguel A. Vicente b, M.L. Rojas-Cervantes c, A.J. Lopez-Peinado c, R.M. Martí'n-Aranda c, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied Catalysis B: Environmental* 71 (2007) 44–56.
- [51]. H.R. Chalebi, S. Aber , A. Karimi, Keggin type of cesium phosphomolybdate synthesized via solid-state reaction as an efficient catalyst for the photodegradation of a dye pollutant in aqueous phase, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 415 (2016) 96-103.

- [52]. Spadaro J.T, Isabelle L, Renganathan V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1994) 1389-1383.
- [53]. Bandara J, Morrison C, Kiwi J. Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 99, 57-66, 1996.
- [54]. Liang C., Bruell C. J.. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 2912-2918.2008.
- [55]. Liang C.J., Bruell C.J., Marley M.C., Sperry K.L. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamin.* 12, 207-228, 2003.
- [56]. Duesterberg C. K., Mylon S. E., Waite T. D., pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no 22, p. 8522-8527, 2008.

# Annexe

## Spectrophotométrie d'absorption IR

Cette technique constitue un moyen d'identification supplémentaire par mesure des fréquences de vibration des espèces présentes dans l'échantillon solide. Chaque espèce possède un spectre IR spécifique. Les spectres IR sont enregistrés sur un spectromètre perkin-Elmer 283 en utilisant la technique de pastillage dans KBr.

## Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique pour identifier une substance chimique et déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Ce qui permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement, la bande caractéristique située à une longueur d'onde définie diminue progressivement en fonction du temps d'oxydation jusqu'à la disparition. Cette diminution constitue une preuve de la destruction de la fonction azoïque  $N=N$ . Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $i_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité  $i$  du faisceau initial. La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log \frac{i_0}{i} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : Absorbance

$\epsilon$  : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil de type JENWAY 6705UV /Vis.





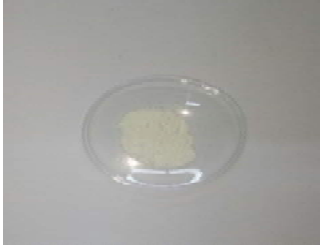


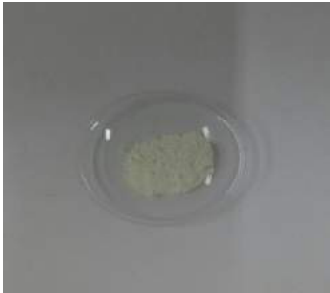
Spectrophotomètre UV/Vis

## Réactifs chimique

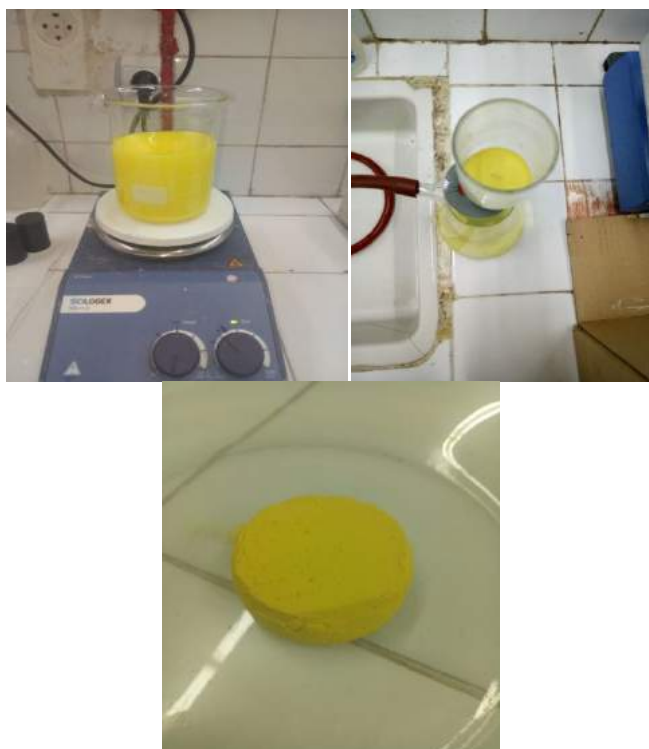
Différent produit utilisée

Composés	Formule	Pureté	Provenance
Blue d'aniline C.I 42780	$C_{37}H_{27}Na_2 O_9S_3$	-	Biochem
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	98%	Biochem
Acide chlorhydrique	HCL	-	Biochem
Acide perchlorique	$HCIO_4$	92%	Biochem
Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	90%	ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NAOH		
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	30%	SCHARLAU
Persulfatede potassium	$k_2S_2O_8^{-4}$		
Ethanol	$C_2H_2O$	95%	
Nitrate de zinc	$ZnNO_3$	98%	PLOLABO
Nitrate de fer	$FeN_3O_9,9H_2O$	98%	PLOLABO
Nitrate de cuivre	$Cu(NO_3)_2,3H_2O$	98%	PLOLABO
Tris (hydroxymethyl) aminomethane	$(HOCH_2)3CNH_2$	+99	ALDRICH
Lithium molybdate		99,9%	ALDRICH
AMMONIUM CHLORIDE	$NH_4CL$	99,8%	Biochem
Potassium chloride	KCL	99%	SIGMA-ALDRICH

## Les différents HPA synthétisés

$\alpha_2\text{k}_7\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$	$\alpha_2\text{k}_7\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Cu}$
	
$\alpha_2\text{k}_7\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Cr}$	$\alpha_2\text{k}_7\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Zn}$
	

- Préparation de catalyseur ( $\alpha_2$   $P_2W_{12}Mo_5-Fe$ )



### Préparation de $P_2W_{18}$



- Récupération catalyseur ( $\alpha_2$  P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>-Fe)



- Récupération catalyseur ( $\alpha_2$  P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>5</sub>-Cr)

