

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

Synthèse et caractérisation des polyoxométallates : Application en catalyse d'oxydation

Option :

Génie Chimique

Par

TABAI Abir

DIRECTEUR DE THESE : **BECHIRI Ouahiba**

MC-A

Université BM - Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	HAMDAOUI Oualid	Professeur	Université BM – Annaba
EXAMINATEURS :	BENHAMZA Mohamed El Hocine	Professeur	Université de Guelma
	SAMAR Mohamed El Hadi	Professeur	Université BM – Annaba
	BENREDJEM Zahia	MC-A	Université BM – Annaba

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE) de l'Université BADJI Mokhtar-Annaba, sous la direction de Madame Ouahiba BECHIRI maître de conférences au laboratoire LGE.

Je saisis cette occasion pour lui adresser mes vifs remerciements et ma reconnaissance pour m'avoir encadrée et dirigée tout au long de ce travail ainsi que pour sa disponibilité, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral, ce qui ma donné la force et le courage d'accomplir cette thèse.

Mes remerciements vont également au Pr. Oualid HAMDAOUI directeur du LGE, pour son aide judicieuse et d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance au Pr. Mohamed El Hadi Samar, qui me fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Mes sincères remerciements s'adressent également à M. Mohamed El Hocine BENHAMZA professeur à l'université de GUELMA et M^{me}. Zahia BENREDJEM maître de conférences à l'université BADJI Mokhtar d'Annaba, d'avoir voulu examiner minutieusement ce travail.

C'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire LGE, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Je ne saurai remercier mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, à toute ma famille et mon mari pour leur appui et encouragement. Que ce travail soit l'accomplissement de leurs vœux tant allégués, et le fruit de leur soutien infaillible.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans avoir fait un hommage au défunt M. Mostefa ABBESSI professeur à l'université d'Annaba qui a été mon encadreur avant de nous avoir quittés, qu'ALLAH le tout puissant lui accorde son infini miséricorde et l'accueil dans son éternel paradis.

Résumé

L'étude des hétéropolyanions de type Dawson et leurs applications dans la dépollution des eaux, est l'intérêt qu'on accorde aujourd'hui. Dans ce travail de recherche, notre objectif principal réside dans leurs applications en catalyse d'oxydation homogène (Fenton-like) des deux colorants azoïques : Acid Orange 7 et Acid Yellow 99, présents dans les effluents des industries textiles.

Contrairement au procédé Fenton classique, cette nouvelle approche permet d'éliminer les molécules de colorants sans formation des boues d'hydroxydes ferrique. Pour ce faire, nous avons ainsi synthétisé nos propres catalyseurs hétéropolyanioniques recyclables ($Fe(III)P_2W_{18}O_{62}$) et ($Fe(III)P_2W_{12}Mo_6$), en incorporant le fer (Fe^{3+}) dans leurs formes acides.

Par la suite, l'activité catalytique des complexes synthétisés a été évaluée par la dégradation des deux colorants modèles, en présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en phase homogène.

La décoloration des deux colorants a été réalisée avec succès avec un rendement de décoloration égale à 100% pour l'AO7 et entre 94-96,5% pour l'AY99, en utilisant les deux systèmes $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ et $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$, dans les conditions de fonctionnement optimales.

L'étude de la cinétique de réaction d'oxydation a montré que le système $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ est plus performant que le système $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$.

La possibilité de récupération du catalyseur à la fin réaction a été vérifiée, le complexe $Fe(III)P_2W_{18}$ récupéré a montré une bonne activité catalytique pour la dégradation de l'AO7 après plusieurs cycles de réaction d'oxydation.

Mots clés: *Oxydation catalytique - hétéropolyanions-colorants azoïques-recyclage du catalyseur.*

Abstract

The study of Dawson-type heteropolyanions and their applications in the water treatment is the interest that we grant today. In this research work, our main objective lies in their applications in homogeneous catalytic oxidation (Fenton-like) of two azo dyes : Acid Orange 7 and Acid Yellow 99, present in the effluents of the textile industries.

Unlike the traditional Fenton process, this new approach makes it possible to eliminate dye molecules without forming ferric hydroxide sludge. To do this, we have synthesized our own recyclable heteropolyanionic catalysts ($Fe(III)P_2W_{18}O_{62}$) and ($Fe(III)P_2W_{12}Mo_6$), by incorporating iron (Fe^{3+}) in their acidic forms.

Subsequently, the catalytic activity of the synthesized complexes was evaluated by the degradation of the two model dyes, in the presence of hydrogen peroxide H_2O_2 in homogeneous phase.

The decolorization of the two dyes was successfully achieved with a decolorization efficiency to 100% for AO7 and between 94-96.5 for AY99, using both $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ and $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$ systems, under optimal operating conditions.

The study of the oxidation reaction kinetics showed that the $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ system is more efficient than the $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$ system.

The possibility of catalyst recovery at the end of the reaction was verified, the recovered $Fe(III)P_2W_{18}$ complex showed good catalytic activity for the degradation of AO7 after several oxidation reaction cycles.

Key words: *Catalytic oxidation - heteropolyanions - azo dyes- catalyst recycling.*

ملخص

إن دراسة متعددات الأيونات غير المتجانسة من نوع داوسن و استعمالها في معالجة المياه هو الاهتمام الذي نصبوا اليه اليوم. في هذا العمل البحثي ، هدفنا الرئيسي يكمن في استخدامهما في الأكسدة الحفزية المتجانسة (فنتون لاينك) لاثنتين من أصباغ الأزو : حمض البرتقالي 7 و حمض أصفر 99 الموجودة في النفايات السائلة لصناعات النسيج.

على عكس عملية فنتون التقليدية ، فإن هذه المقاربة الجديدة تمكن من إزالة جزيئات الصبغة دون تشكيل حمأة هيدروكسيد الحديد. للقيام بذلك ، قمنا بتركيب المحفزات غير المتجانسة القابلة لإعادة التدوير الخاصة بنا ($(\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})$ و $(\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6)$ ، من خلال دمج الحديد (Fe^{3+}) في أشكالها الحمضية.

بعد ذلك ، تم تقييم النشاط الحفزي للمركبات المصنعة من خلال تفكيك الأصباغ النموذجية ، في وجود بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 في وسط متجانس.

تمت عملية نزع لون الاصباغ بنجاح بمردود فعالية قدر ب 100% بالنسبة لل AO7 وبين 94-96.5% بالنسبة لل AY99 باستخدام النظامين $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ و $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ ، تحت شروط التشغيل المثالية. أظهرت دراسة حركية تفاعل الأكسدة أن نظام $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ أكثر كفاءة من نظام $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$. تم التحقق من إمكانية استرداد المحفز في نهاية التفاعل ، وأظهر المركب $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}$ المسترد نشاطاً حفزياً جيداً من خلال تفكيك AO7 بعد عدة دورات من تفاعل الأكسدة.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة الحفزية - متعدد الأيونات غير متجانس - الأصباغ أزو- إعادة تدوير المحفز.

TABLE DES MATIERES

Résumé	1
Table des matières	4
Liste des figures	9
Liste des tableaux	15
Liste des abréviations	16
Introduction générale	18
Références bibliographiques	21

CHAPITRE I :**REPERES BIBLIOGRAPHIQUES**

PARTIE 1 : POLLUTION DE L'EAU	25
I.1.1 Evaluation de la pollution	25
I.1.1.1 Les matières biodégradables	26
a) Matières rapidement biodégradables	26
b) Matières lentement biodégradables	26
I.1.1.2 Les matières non biodégradables	26
I.1.2 Les effluents textiles	27
I.1.2.1 Les colorants	27
a) Groupe auxochrome	28
b) Groupe chromophore	28
I.1.3 Colour Index, C.I	29
I.1.4 Classification des colorants.....	30
I.1.4.1 Classification selon le processus de teinture (nature du groupe auxochrome)	31
I.1.4.2 Classification chimique (selon la nature du groupe chromophore)	31
I.1.5 Colorants azoïques	32
I.1.5.1 Réactivité des colorants azoïques	33
I.1.5.2 Toxicité / Mutagénicité / Carcinogénicité des colorants azoïques	33
I.1.6 Impacts environnementaux des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques)	35
I.1.6.1 Les dangers évidents	35
I.1.6.2 Les dangers à long terme	36
I.1.7 Législation sur l'environnement	37

PARTIE 2 : TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES	38
I.2.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux	38
I.2.1.1 Radicaux hydroxyles (HO [•])	39
a) Description et caractéristiques	39
b) Réactivité et Mode d'action	40
c) Cinétique de réaction	41
I.2.1.2 Classification des POA	43
a) Procédés d'oxydation chimique ou photochimique	43
b) Procédés photocatalytiques en phase homogène/hétérogène	44
c) Procédés d'oxydation électrochimique	46
PARTIE 3 : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMÉTALLATES	48
I.3.1 Polyoxométallates, formation, structure et représentation	48
I.3.2 Les composés de la famille des Dawson	49
I.3.2.1 Description de la structure de Dawson et de ses isomères	49
I.3.2.2 Composés lacunaires et dérivés	51
I.3.2.3 Composés de type sandwich	52
I.3.3 Les composés de la famille des Keggin	54
I.3.3.1 Description de la structure de Keggin et de ses isomères	54
I.3.4 Les composés de structure de type Anderson et Lindqvist	55
I.3.4.1 Structure Anderson	55
I.3.4.2 Structure Lindqvist	56
I.3.5 Synthèse et Caractérisation des polyoxométallates	56
I.3.5.1 Synthèse d'hétéropolyacides	56
I.3.5.2 Synthèse des sels d'hétéropolyanions	57
I.3.5.3 Caractérisation structurale des polyoxométallates	58
I.3.6 Propriétés physico-chimiques des polyoxométallates	58
I.3.6.1 Solubilité et acido-basicité	58
a) Acidité de Brønsted	58
b) Acidité de Lewis	59
I.3.7 Propriétés électrochimiques	59
I.3.8 Propriétés spectrales	60

I.3.9 Stabilité thermique	61
I.3.10 Stabilité thermodynamique des heteropolyanions en solution	62
I.3.11 Domaines d'applications des polyoxométallates	62
I.3.11.1 Activité catalytique des polyoxométallates	62
a) Électrocatalyse	64
b) Photocatalyse	64
c) Catalyse redox	65
d) Catalyse acido-basique	66
I.3.11.2 Utilisation en sciences des matériaux	67
Conclusion	67
Références bibliographiques	69

CHAPITRE II : MATÉRIEL ET MÉTHODES

II.1 Produits chimiques.....	82
II.1.1 Réactifs	82
II.1.2 Propriétés physico-chimiques des polluants modèles	82
II.2 Synthèses et caractérisation des hétéropolyanions	84
II.2.1 Protocoles expérimentaux	84
II.2.1.1 Préparation de l'hétéropolyanion saturé $K_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$	85
II.2.1.2 Synthèse de l'hétéropolyanion mixte saturé $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$	86
II.2.1.3 Préparation du composé hexavacant $H_2P_2W_{12}O_{48}^{12-}$	86
II.2.1.4 Préparation des formes acides des hétéropolyanions saturés	88
II.2.1.5 Préparation des hétéropolyanions substitués	88
a) Préparation de $H_{2,5}FeP_2W_{18}O_{61}, 23H_2O$	88
b) Préparation des $H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}, 22H_2O$	88
II.2.2 Techniques de caractérisation des hétéropolyanions préparés	89
II.3 Evaluation des performances catalytiques des HPAs en oxydation des colorants organiques par le peroxyde d'hydrogène	89
II.3.1 Choix des polluants modèles	89
II.3.2 Dispositif expérimental	90
II.3.3 Prélèvement et traitement des échantillons	91
II.3.3.1 Préparation des solutions	91

II.3.3.2 Dosage des colorants	91
a) Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	91
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage	93
II.3.4 Dosage du peroxyde d'hydrogène	94
II.3.5 Procédure expérimentale	94
Références bibliographiques	95

CHAPITRE III :

CARACTERISATION DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES

III.1 Analyse élémentaire des composés synthétisés	101
III.2 Caractérisation des composés synthétisés par spectroscopie IR	102
III.3 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du phosphore (RMN ³¹ P)	105
III.4 Caractérisation des composés synthétisés par voltamétrie cyclique	107
III.4.1 Conditions de travail	108
III.4.2 Voltammogramme de H ₆ P ₂ W ₁₂ Mo ₆ et H ₆ P ₂ W ₁₈	108
III.4.3 Voltammogramme de HP ₂ W ₁₈ Fe ³⁺	109
III.4.4 Voltammogramme de HP ₂ W ₁₂ Mo ₆ Fe ³⁺	110
Conclusion	111
Références bibliographique	112

CHAPITRE IV :

PERFORMANCES DES (HPA) SYNTHETISES EN OXYDATION CATALYTIQUE DES COLORANTS AZOÏQUES L'AO7 ET L'AY99

IV.1 Etude de l'oxydation des deux colorants (AO7) et (AY99) par le système Fe(III) P ₂ W ₁₈ /H ₂ O ₂	116
IV.1.1 Essai préliminaire	116
IV.1.2 Influence des paramètres expérimentaux sur l'activité catalytique de Fe(III)P ₂ W ₁₈	117
IV.1.2.1 Effet du pH de la solution	117
IV.1.2.2 Effet du choix de l'acide utilisé pour ajuster le pH	120
IV.1.2.3 Effet de la masse du catalyseur P ₂ W ₁₈ Fe	122
IV.1.2.4 Effet de la concentration en H ₂ O ₂	124

IV.1.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant	127
IV.1.2.6 Effet de la température	129
IV.1.2.7 Effets des ions inorganiques	131
IV.2 Etude de l'oxydation de l'AO7 et l'AY99 en utilisant le système Fe(III)P ₂ W ₁₂ Mo ₆ /H ₂ O ₂	134
IV.2.1 Effet du pH de la solution	134
IV.2.2 Influence de la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH	136
IV.2.3 Effet de la masse du catalyseur [H _{1,5} Fe _{1,5} P ₂ W ₁₂ Mo ₆ O ₆₁ ,22H ₂ O]	137
IV.2.4 Effet de la concentration en H ₂ O ₂	139
IV.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant	140
IV.3 Etude cinétique et comparative des deux systèmes utilisés	142
IV.4 Evolution des spectres UV-Visibles pendant la réaction d'oxydation catalytique de l'AO7 et l'AY99	145
IV.5 Recyclage du catalyseur	147
Conclusion	149
Références bibliographiques	151
Conclusion générale	159
Annexe	
Publications	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

- Figure I.1:** Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.
- Figure I.2:** C.I. Pigment Blue 15.
- Figure I.3:** Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).
- Figure I.4:** Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.
- Figure I.5:** Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide.
- Figure I.6:** Réactions de photofenton.
- Figure I.7:** Production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton.
- Figure I.8:** Représentation polyédrique et éclatée du POM $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$.
- Figure I.9:** A) Description de la structure de Dawson.
B) Représentation des jonctions de type α et β .
- Figure I.10:** Isomères α , β et γ du POM de type Dawson.
- Figure I.11:** A) Isomères α_1 et α_2 du composé monovacant.
B) Isomère α du composé trivacant.
- Figure I.12:** A) Isomères α_1 - et α_2 - $[Fe(H_2O) P_2W_{17}O_{61}]^{7-}$.
B) $[V_3P_2W_{15}O_{62}]^{9-}$.
- Figure I.13:** A) Sandwich saturé $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$.
B) Sandwich monovacant $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[NaCo_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$.
C) Sandwich monovacant $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[NaNi_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{17-}$.
D) Sandwich divacant $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - $[Na_2Fe_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$.
E) Sandwich mixte $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[NiCo_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$.
F) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[CoNi_3(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$.
G) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[Co_2Fe_2(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{14-}$.
- Figure I.14:** Tétramère $[Ti_3P_2W_{15}O_{60,5}]_4^{36-}$.
- Figure I.15:** Description de la structure de Keggin.
- Figure I.16:** Isomères α , β , γ , δ et ϵ du POM de type Keggin.
- Figure I.17:** A) Couronne de type Anderson.
B) Composé de type Anderson possédant un atome central.

Figure I.18: Composé de type Lindqvist.

Figure I.19: Différentes structures des polyoxométallates.

Figure I.20: A) Voltampérogramme cyclique de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 5,5.

B) Voltampérogramme cyclique de $\alpha\beta\beta\alpha\text{-Na}_{16}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 3,5.

Figure I.21: Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 5.

CHAPITRE II

Figure II.1: Schéma présentant la voie de synthèse de l'espèce lacunaire.

Figure II.2: Schéma de synthèse de l'espèce mixte.

Figure II.3: Dispositif expérimental de l'oxydation catalytique.

Figure II.4: Spectres UV-Vis de l'Acide Orange 7.

Figure II.5: Spectres UV-Vis de l'Acide Yellow 99.

Figure II.6: Courbe d'étalonnage de l'Acid Orange 7 au maximum d'adsorption.

Figure II.7: Courbe d'étalonnage de l'Acid Yellow 99 au maximum d'adsorption.

CHAPITRE III

Figure III.1: Spectres IR de l'hétéropolyanion $\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{18}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Fe}$).

Figure III.2: Spectres IR de l'hétéropolyanion $\text{H}_y\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{X}$ ($\text{X} = \text{Fe}$).

Figure III.3: Spectre RMN du phosphore de $\text{XH}_y\text{P}_2\text{W}_{18}$ ($\text{X} = \text{Fe}^{3+}$).

Figure III.4: Spectre RMN du phosphore de $\text{XH}_y\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ ($\text{X} = \text{Fe}^{3+}$).

Figure III.5: Voltammogrammes du $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ et $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}$ à pH=3.

Figure III.6: Voltammogrammes du $\text{HP}_2\text{W}_{18}\text{Fe}^{3+}$ à pH 3 et 5.

Figure III.7: Voltammogrammes du $\text{HP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}^{3+}$ à pH 3 et 5.

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence et en absence du catalyseur : ($[\text{AO7}]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,4 \text{ mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}) = 0,02 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

- Figure IV.2:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents pH: ($[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.3:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différents pH: ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.4:** Variation de l'absorbance de $P_2W_{18}Fe$ en fonction du temps à $\text{pH} = 4$.
- Figure IV.5:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents acides: ($[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.6:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différents acides: ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.7:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur $P_2W_{18}Fe$: ($[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.8:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur $P_2W_{18}Fe$: ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.9:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes concentrations de H_2O_2 : ($\text{pH} = 4$, $[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.10:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes concentrations de H_2O_2 : ($\text{pH} = 4$, $[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.11:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence des piègeurs d' HO^\bullet : ($\text{pH} = 4$, $[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $[H_2O_2]_0 = 0,2\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.12:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes concentrations en colorant: ($\text{pH} = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

- Figure IV.13:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes concentrations en colorant: (pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.14:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes températures de réaction: ($[AO7]_0 = 30 mg/L$, pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$).
- Figure IV.15:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes températures de réaction: ($[AY99]_0 = 30 mg/L$, pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$).
- Figure IV.16:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence des différentes ions inorganiques: ($[AO7]_0 = 30 mg/L$, pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.17:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, en présence des différentes ions inorganiques: ($[AY99]_0 = 30mg/L$, pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.18:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents pH, ($[AO7]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,05mM$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.19:** Variation d'efficacité de dégradation de l'AY99, en fonction du temps, à différents pH, ($[AY99]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,06mM$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,05g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.20 :** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 à différents milieux acides (pH=3, $[AO7]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,05mM$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.21:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY 99 à différents milieux acides (pH= 3, $[AY99]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,06mM$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,05g$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.22:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 en fonction du temps, à différents masses du catalyseur (pH= 3, $[AO7]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,05mM$, $T = 25^\circ C$).
- Figure IV.23:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur (pH= 3, $[AY99]_0 = 30mg/L$, $[H_2O_2]_0 = 0,06mM$, $T = 25^\circ C$).

- Figure IV.24:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 en fonction du temps, à différentes concentrations en H_2O_2 (pH= 3, $[AO7]_0= 30\text{mg/L}$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe)= 0,006\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.25:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction de temps, à différentes concentration en H_2O_2 (pH= 3, $[AY99]_0= 30\text{mg/L}$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe)= 0,05\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.26:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 à différentes concentrations en colorant, (pH= 3, $m[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]= 0,006\text{g}$, $[H_2O_2]_0= 0,05\text{mM}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.27:** Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99 à différentes concentrations en colorant, (pH= 3, $m [H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]=0,05\text{g}$, $[H_2O_2]_0= 0,03\text{mM}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.28:** Cinétique de dégradation de l'AO7 par le système $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ dans les conditions optimales: ($[AO7]_0= 30\text{mg/L}$, pH= 4, $[H_2O_2]_0= 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.29:** Cinétique de dégradation de l'AY99 par le système $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ dans les conditions optimales: ($[AY99]_0= 30\text{mg/L}$, pH= 4, $[H_2O_2]_0= 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe)= 0,01\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.30:** Cinétique de dégradation de l'AO7 par le système $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$ dans les conditions optimales: (pH= 3, $[H_2O_2]= 0,05\text{mM}$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,006\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.31:** Cinétique de dégradation de l'AY99 par le système $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$ dans les conditions optimales: (pH= 3, $[H_2O_2]= 0,03\text{mM}$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe)= 0,05\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.32:** Evolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours de l'oxydation catalytique de l'AO7: ($[AO7]_0= 30\text{ mg/L}$, pH= 4, $[H_2O_2]_0= 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe)= 0,01\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.33:** Evolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours de l'oxydation catalytique de l'AY99: ($[AY99]_0= 30\text{ mg/L}$, pH= 4, $[H_2O_2]_0= 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe)= 0,01\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).
- Figure IV.34:** Spectre IR de $HFe_{2,5}P_2W_{18}O_{62} \cdot 23.H_2O$ ajouté à la réaction d'oxydation et récupéré à la fin de réaction.

Figure IV.35: Performance catalytique du catalyseur récupéré après quatre cycles de l'oxydation du colorant AO7 par le peroxyde d'hydrogène, ($[AO7]_0 = 30$ mg/L, pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2$ mM, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01$ g, $T = 25^\circ C$).

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

- Tableau I.1:** Classification des composés de l'effluent suivant leur taille.
- Tableau I.2:** Classification des effluents suivant leur nature chimique.
- Tableau I.3:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.
- Tableau I.4:** Classification des colorants.
- Tableau I.5:** Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique.
- Tableau I.6:** Colorant azoïques révélés mutagènes et/ ou carcinogènes.
- Tableau I.7:** Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.
- Tableau I.8:** Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux.
- Tableau I.9:** Applications des HPA en catalyse homogène.

CHAPITRE II

- Tableau II.1:** Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.
- Tableau II.2:** Propriétés physico-chimiques de l'Acid Orange 7.
- Tableau II.3:** Propriétés physico-chimiques de l'Acid Yellow 99.

CHAPITRE III

- Tableau III.1:** Analyse élémentaire de l'hétéropolyanion $H_xX_y P_2W_{18}O_{61} nH_2O$: $X = Fe^{3+}$.
- Tableau III.2:** Analyse élémentaire de l'hétéropolyanion $H_xX_y P_2W_{12}Mo_6O_{61} nH_2O$: $X = Fe^{3+}$.
- Tableau III.3:** Fréquences de vibration IR de l'hétéropolyanion $HP_2 W_{18} X(X = Fe)$.
- Tableau III.4:** Fréquences de vibration IR de l'hétéropolyanion $HP_2 W_{12} Mo_6 X$: $(X = Fe)$.
- Tableau III.5:** Déplacement chimique (par rapport à H_3PO_4 85 %) des FeHPAs.

CHAPITRE IV

- Tableau IV.1:** Constantes apparentes de dégradation.

LISTE DES ABREVIATIONS

AO7: acide orange 7

AY99: acide yellow 99

BDD : boron doped diamond

CAG : charbon actif en grain

C.I : colour index

COT : carbone organique total

DBO : demande biochimique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

DCOP : demande chimique en oxygène particulaire

DCOS : demande chimique en oxygène soluble

DCOT : demande chimique en oxygène totale

DEPA : danish environmental protection agency

HPA : hétéropolyanions

IPA : isopolyanions

LMCT: ligand to metal charge transfer

MES : matières en suspension

MVS : matières volatiles sèches

POA : procédés d'oxydation avancée

POM : polyoxométallates

RMN : résonance magnétique nucléaire

SPD : sous-produits de chloration

TCE : trichloréthylène

THM : trihalométhanés

pCBA : acide para-chlorobenzoïque

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Les problèmes environnementaux affectent des zones allant du niveau local au mondial, ces problèmes se caractérisent en une gamme croissante de polluants, de dangers et de facteurs de dégradation des écosystèmes [1]. La pollution de l'eau est l'un des plus importants sujets, car elle est étroitement liée à la santé humaine et à la vie quotidienne [2]. En particulier, les effluents de colorants rejetés par les industries du textile, de l'imprimerie, du cuir et de l'alimentation, produisent des effets néfastes sur les éco-environnements en raison de leurs: non-biodégradabilité, toxicité et nature cancérigène et mutagène potentiel [3]. Les colorants azoïques constituent la classe la plus importante des colorants commerciaux [4]. Ces composés sont caractérisés par un ou plusieurs groupes azo dans la structure chimique ($-N=N-$) responsables de la couleur du colorant et la présence des groupes fonctionnels tels que $-NH_2$, $-OH$, $-CH_3$ et $-SO_3$ responsables de la fixation de ces colorants sur les fibres [5].

La plupart des colorants azoïques sont considérés comme essentiellement non dégradables à l'aide des méthodes courantes (traitement physico-chimique, boues actives ou techniques oxydatives) [5]. Par conséquent, le développement d'un procédé efficace est nécessaire pour éliminer ces colorants synthétiques des effluents aqueux. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut constituer un moyen efficace pour contrôler la pollution par les colorants dans les milieux aqueux. H_2O_2 est toujours l'un des agents oxydants les plus utilisés pour l'oxydation des polluants organiques en dioxyde de carbone [6]. L'utilisation la plus courante de H_2O_2 dans des applications environnementales implique l'addition du fer (Fe^{2+}) à une solution acide afin d'améliorer le pouvoir oxydant de H_2O_2 en formant des radicaux hydroxyles libres ($\cdot OH$) via le procédé de Fenton [7-10].

L'inconvénient majeur du procédé Fenton conventionnel, est sa limitation en pH. Au-delà d'un pH acide, le fer est susceptible de précipiter et former des résidus métalliques, ce qui demande un procédé supplémentaire pour éliminer la boue d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$ formée [11]. Par conséquent, pour une application pratique, les espèces de fer doivent être incorporées dans un composé solide recyclable.

L'utilisation d'agent chélatant le fer, tels que l'éthylènediaminetetraacétate, la porphyrine, la phtalocyanine et le ligand macrocyclic tétraamino [12-15], est un bon moyen de prévention de la précipitation du fer. En raison de l'espèce $Fe(III)$ hautement dispersée, ces complexes sont

actifs en présence de H_2O_2 pour la dégradation organique en solution aqueuse même à pH neutre.

Cependant, les chélateurs organiques des complexes sont susceptibles de se dégrader in situ, réduisant ainsi l'efficacité du traitement des contaminants. À cet égard, il est mieux de fixer les ions ferriques dans un fragment inorganique inerte. La coordination de Fe(III) par un polyoxométalate (POM) forme un complexe soluble, qui est relativement non toxique et résiste à l'oxydation. Il modifie également le mécanisme de la réaction de Fe(III) avec H_2O_2 à pH neutre, aboutissant à la formation d'un oxydant capable d'oxyder les composés organiques [16-18].

De nombreux chercheurs ont examiné les réactions catalysées par les POMs dans des systèmes hétérogènes et homogènes [17]. Principalement en raison de leur forte acidité et de leur capacité d'oxydation qui peuvent être systématiquement contrôlées en changeant les atomes constitutifs et les structures polyanioniques [19]. L'application de POM de loin la plus importante dans le domaine de la catalyse est l'oxydation sélective des matériaux et produits industriels [20,17]. Récemment, ils ont été également utilisés comme catalyseurs environnementaux pour la décomposition photo-induite de plusieurs polluants organiques [21-26].

Dans ce contexte, notre étude est principalement consacrée à la catalyse homogène par des hétéropolyanions tungstophosphoriques et molybdo tungstophosphoriques de type Dawson-Wells substitués au fer. Pour apporter notre contribution, on a synthétisé et caractérisé de nouvelles molécules de POMs, pour évaluer leurs performances catalytiques dans les réactions d'intérêts à savoir : l'oxydation catalytique des deux colorants monoazoïques toxiques, l'Acid Orange 7 et l'Acid Yellow 99.

Cette thèse est articulée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une description des connaissances actuelles relatives aux colorants, ainsi qu'à leurs impacts sur l'environnement. Suivis d'une synthèse bibliographique des méthodes de traitement des eaux, basée essentiellement sur les techniques d'oxydation avancée (POA), où nous nous sommes focalisés sur les procédés de Fenton. Par la suite, nous avons évoqué quelques rappels sur les hétéropolycomposés, leurs structures et leurs propriétés, ainsi qu'une étude bibliographique sur leurs applications en catalyse.

Le deuxième chapitre est dédié à la description de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé, pour la synthèse des POMs et leurs applications dans le procédé de traitement étudié lors de notre recherche.

Le troisième chapitre, porte sur la caractérisation des composés de type Dawson obtenus par la synthèse, en utilisant les méthodes physico-chimiques conventionnelles (IR, RMN du ^{31}P) ainsi qu'une étude électrochimique par voltammétrie cyclique.

Le quatrième chapitre traite le développement de systèmes performants recyclables et réutilisables à base des composés hétéropolyanioniques synthétisés et caractérisés précédemment en catalyse homogène pour la dégradation de l'Acid Orange 7 et l'Acid Yellow 99.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Dincer, Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 265-285.
- [2] F. Zaviska, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, Thèse de doctorat, Université du Québec, 2011.
- [3] F. P. Van der Zee, Anaerobic azo dye reduction, Thèse de doctorat Wageningen University, Netherlands, 2002.
- [4] N. Mariana, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 93-99.
- [5] D. Melgoza, A. Hernández-Ramírez, J. M. Peralta-Hernández, Comparative efficiencies of the decolourisation of methylene blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8 (2009) 596-599.
- [6] C. Badellino, C. A. Rodrigues, R. Bertazzoli, Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: study for the degradation 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 856-864.
- [7] M. A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 96-102.
- [8] J. J. Aaron, M. A. Oturan, New photochemical and electrochemical method for the degradation of pesticides in aqueous media. Environmental applications, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001) 509-520.
- [9] E. Brillas, I. Sirés, M. A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 6570-6631.
- [10] E. Brillas, M. A. Banos, M. Skoumal, P. L. Cabot, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes, *Chemosphere*, 68 (2007) 199-209.
- [11] K. Ntampeglitis, A. Riga, V. Karayannis, V. Bontozoglou, G. Papapolymerou, Decolorization kinetics of Procion H-ex1 dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 75-84.
- [12] S. Nam, V. Renganathan, P. G. Tratnyek, Substituent effects on azo dye oxidation by the FeIII EDTA-H₂O₂ system, *Chemosphere*, 45 (2001) 59-65.
- [13] B. Meunier, A. Sorokin, Oxidation of pollutants catalyzed by metallophthalocyanines, *Accounts of Chemical Research*, 30 (1997) 470-476.

- [14] S. S. Gupta, M. Stadler, C. A. Noser, A. Ghosh, B. Steinhoff, D. Lenoir, C. P. Horwitz, K.W. Schramm, T. J. Collins, Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide, *Science* 296 (2002) 326-328.
- [15] G. Lente, J. H. Espenson, A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron (III) porphyrin, *New Journal of Chemistry*, 28 (2004) 847-852
- [16] C. Lee, C. R. Keenan, D. L. Sedlak, Polyoxometalate-enhanced oxidation of organic compounds by nanoparticulate zero-valent iron and ferrous ion in the presence of oxygen, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 4921-4926.
- [17] I.V. Kozhevnikov, Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions, *Chemical Reviews*, 98(1998)171-198.
- [18] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, Polyoxometalates in Medicine, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 327-357.
- [19] T. P. Pope, A. Muller, Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 30 (1991) 34-48.
- [20] D. E. Katsoulis, A survey of application of polyoxometalates, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 359-387.
- [21] D. Li, Y. Guo, C. Hu, C. Jiang, E. Wang, Preparation, characterization and photocatalytic property of the $PW_{11}O_{39}^{7-}/TiO_2$ composite film towards azo-dye degradation, *Journals of Molecular Catalysis A: Chemical*. 207 (2004) 183-193.
- [22] Y. Ji, J. Xu, X. Chen, L. Han, X. Wang, F. Chai, M. Zhao, Inorganic-bimolecular hybrids based on polyoxometalates: Intrinsic oxidase catalytic activity and their application to cancer immunoassay, *Sensors and Actuators B: Chemical* 208 (2015) 497-504.
- [23] X. L. Hao, Y. Y. Ma, Y. H. Wang, H. Y. Zang, Y. G. Li, Cryst. Isopolymolybdate-induced organic-inorganic hybrid assemblies with copper ions and bichelate-bridging ligands, *The Royal Society of Chemistry*, 16 (2014) 10017-10027
- [24] L. Li, M. Cheng, Y. Bai, B. An, D. Dang, A polyoxometalate-based inorganic-organic hybrid polymer constructed from silver-Schiff base building block and Keggin-type cluster: Synthesis, crystal structure and photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150 (2015) 846-854
- [25] Q. Wu, S.W. Lin, Y.G. Li, E. Wang, New supramolecular hybrids based on A-type Anderson polyoxometalates and Mn-Schiff-base complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 382 (2012) 139-145.
- [26] K. Li, L. Yan, Z. Zeng, S. Luo, X. Luo, X. Liu, H. Guo, Y. Guo, Fabrication of $H_3PW_{12}O_{40}$ -doped carbon nitride nanotubes by one-step hydrothermal treatment strategy and their efficient visible-light photocatalytic activity toward representative aqueous persistent organic pollutants degradation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157 (2014) 141-152.

CHAPITRE I :

REPERES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I :**REPERES BIBLIOGRAPHIQUES**

L'utilisation intensive agro-industrielle de l'eau a causé l'apparition dans l'environnement de polluants émergents réfractaires. Ces substances bio-persistantes peuvent entraîner une contamination chez les êtres vivants. De plus, certains de ces composés sont reconnus pour causer des effets cancérigènes et mutagènes (colorants par exemple et leurs sous-produits), ou peuvent interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens).

Du fait de leur forte solubilité relative, les colorants synthétiques polluent l'eau et peuvent être détectés sous forme de trace dans les eaux résiduaires, même en faible quantité (<1 ppm), leur présence est visible et indésirable [1]. Toutefois, le déversement des eaux résiduaires contenant les colorants dans l'environnement est une source de pollution considérable, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et peut engendrer par réaction chimique de nature diverse, des sous-produits souvent plus toxiques que les composés parents [2]. Dans ces conditions, la bioaccumulation de ces polluants présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Par ailleurs, cette accumulation de couleur empêche la pénétration de la lumière et perturbe l'écosystème [3]. En plus, les eaux souterraines sont aussi affectées par lessivage du sol [4].

Ces contaminants échappent pour la plupart au traitement conventionnel des eaux usées, car les usines d'assainissement ne sont pas conçues pour leur élimination. La présence de ces polluants dans l'environnement constitue donc un sujet préoccupant pour la plupart des institutions et organismes en charge de la question environnementale des pays industrialisés (Canada, États-Unis et Union européenne).

Parmi les stratégies de traitement efficaces et écologiques développées afin de limiter la présence de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée (POA). Cependant, l'oxydation catalytique par les polyoxométallates (POM) apparaît aujourd'hui également comme une technique prometteuse, pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux hétéropolyanions et à leurs utilisations pour la préparation de nouveaux catalyseurs, que nous espérons plus performants.

Voilà pourquoi ce chapitre va être consacré à une présentation de l'état d'art sur cette thématique. Mais, il serait judicieux de faire préalablement un rappel sur les micropolluants et leurs impacts sur l'environnement ainsi que la pollution des eaux contenant des colorants. Il sera question de présenter leurs domaines d'utilisation, l'origine de leur présence dans l'environnement, la menace qu'ils représentent pour l'écosystème et pour notre santé.

PARTIE 1 : POLLUTION DE L'EAU

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique). Ainsi, par exemple, les polluants sous forme particulaire provoquent entre autre une augmentation de la turbidité de l'eau et un envasement.

La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. Les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

I.1.1 Evaluation de la pollution

L'évaluation de la pollution est basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille (Tableau I.1) [5].

Tableau I.1: classification des composés de l'effluent suivant leur taille.

Classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	< 0,08		Carbohydrates simples, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidons, cellulose),..
Colloïdale	0,08 - 1	Limite en phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,...
Supra-colloïdale	1 - 100	Matières fines en suspension, visible à l'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégat lipidiques, floccs bactériens, macroprotéines...
Particule	> 100	Composés grossiers	

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales :

I.1.1.1 Les matières biodégradables

Elles sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en deux groupes :

a) Matières rapidement biodégradables

Composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries.

b) Matières lentement biodégradables

Composées de substrats particuliers formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles. Ces matières sont soumises à certains processus intermédiaires avant d'être assimilées par les populations bactériennes.

Les polluants nécessitant un traitement biologique sont d'une part les matières carbonées ou organiques biodégradables qui constituent de loin la première cause de pollution des ressources en eau, et d'autre part, les matières azotées qui sont principalement présentes dans les eaux usées urbaines ou industrielles de type agro-alimentaire.

I.1.1.2 Les matières non biodégradables

Ces substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature aussi variée que des métaux lourds ou des composés issus de la mortalité des micro-organismes par exemple. La structure chimique des polluants permet de distinguer les matières organiques des matières inorganiques selon le tableau (I.2) [6].

Tableau I.2 : Classification des effluents suivant leur nature chimique.

Classification	Caractérisation	Exemple de composé
Matière organique	Possède au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène.	Hydrates de carbone, protéines, matière grasses, huiles, pesticides, phénols, azote organique,...
Matière inorganique ou minérale	Ne contient pas de carbone	Matériaux lourds, azote ammoniacal, nitrates et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures,...

La caractérisation de ces composés au sein de l'effluent s'effectue grâce à des mesures globales de la pollution [7]: les matières en suspension, les matières organiques et les composés azotés. Ces caractéristiques sont également utilisées pour définir les seuils de rejet en milieu naturel.

I.1.2 Les effluents textiles

L'industrie du textile et celle de la tannerie consomment une grande quantité d'eau, dont: 4 808 700 m³/an à partir des réseaux de distribution publics et 763 000 m³/an à partir des puits ou de forages privés [8], ce qui génèrent une pollution importante des eaux résiduaires qui se manifeste en des problèmes de couleur, de température relativement élevée et de concentrations élevées de DBO₅, de DCO, de solides en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevées. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisant les seuils imposés par les normes environnementales. Après traitement par les techniques utilisées, leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

L'industrie textile recouvre plusieurs activités, la partie ennoblissement (impression, teinture, apprêts) est la plus concernée en matière de consommation d'eau et de rejet de colorants, solvants, apprêts et substances utilisées pour la préparation des fibres [9].

I.1.2.1 Les colorants

Avant la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) en 1856 par le chimiste anglais *William Henry Perkin* et de la fuchsine en 1858 par *Verguin*, les colorants appliqués étaient essentiellement d'origine naturelle. De nos jours les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels. Aujourd'hui, de nombreuses industries utilisent ces colorants pour différents usages. Ce pendant, l'industrie textile reste la plus grande consommatrice de colorants [10-13].

La propriété de teindre du colorant résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, cette affinité est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué, et afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [14].

Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [15].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. L'intensité de la couleur est liée à la facilité du groupe chromophore à donner un électron, le tableau (I.3) permet la classification des groupes chromophores par intensité décroissante.

Ainsi, les colorants sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [16]. On peut retrouver dans cette référence [17] les principaux groupes chromophores et auxochromes (Figure I.1).

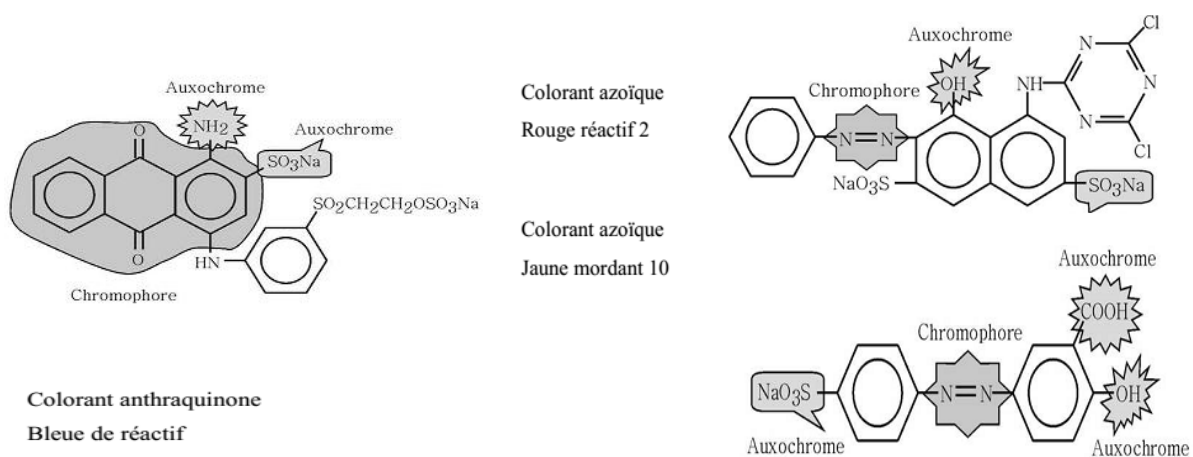


Figure I.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

a) Groupe auxochrome

Dans une molécule colorée, les groupes auxochromes sont les groupes d'atomes pouvant modifier la longueur d'onde absorbée par la molécule : $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, ect [21].

b) Groupe chromophore

Dans une molécule colorée, les groupes chromophore sont les groupes d'atomes responsables de la couleur : $-\text{C}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}-$, etc. L'azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ doit sa couleur jaune à son groupe $-\text{N}=\text{N}-$.

Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [14,17-20].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N-N-)	Chloro (Cl ⁻)
$\begin{array}{c} \quad \backslash / \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	

Un système de classification des colorants a été mis au point par les britanniques et les américains noté (Colour Index C.I.).

I.1.3 Colour Index, C.I

L'ensemble des colorants et pigments sont répertoriés dans le *Colour Index (C.I.)*, c'est un annuaire publié conjointement par la *Society of Dyers and Colourists de Grande-Bretagne* et l'*American Association of Textile Chemists and Colorists des USA* qui regroupe plus de 12 000 produits, où chaque colorant, ou pigment est défini par [18, 24] :

- Un nom générique, associé à la méthode de coloration ou le nom de leur inventeur, leur couleur et leur nuance, par exemple, pour le d'indanthrone, la dénomination générique C.I. est *Vat Blue 4* ;
- Un numéro (*Constitution Number*) associé à la formule chimique ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents, pour l'indanthrone, il est de 69800.

Lorsqu'une molécule peut être utilisée, soit sous sa forme solide (en tant que pigment), soit en solution (colorant), le colorant et le pigment reçoivent le même *Constitution Number* mais les noms génériques différents. Pour garder l'exemple de l'indanthrone, si cette dernière est conditionnée sous forme d'un pigment, on parlera, du *Pigment Blue 60* [23].

I.1.4 Classification des colorants

Certains auteurs regroupent les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent [25], d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application, à son tour du groupe auxochrome [26]. D'une manière générale, il en résulte deux façons de classer les colorants [27] :

- Classification chimique;
- Classification tinctoriale.

Le tableau (I.4) regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau I.4 : Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocyanines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

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, ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique (artificielle).

Une autre classification repose sur le critère de solubilité (l'état physique du colorant), un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigments* et *dyes*, respectivement.

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'environnement chimique où ils sont appliqués, et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. En d'autres mots, le pigment, doit être mélangé à certains additifs (liant) pour être fixé à un substrat.

Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phthalocyanine (bleu et vert). Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé. *Exemple*: C.I. Pigment Blue 15 (Figure I.2).

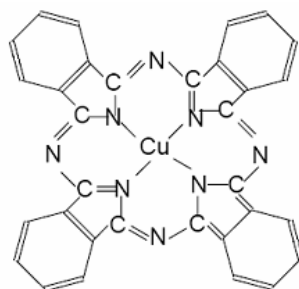


Figure I.2: C.I. Pigment Blue 15.

Les colorants (*dyes*) quant à eux sont appliqués sur de plus nombreux substrats (tels que les textiles, le cuir, le papier, les cheveux,...). Le processus de coloration (*dyeing process*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat.

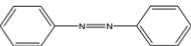
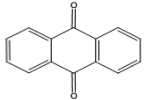
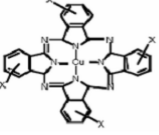
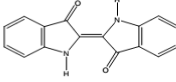

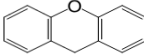
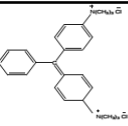
I.1.4.1 Classification selon le processus de teinture (nature du groupe auxochrome)

C'est le classement préféré de l'utilisateur (le teinturier). Car, il renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation, liaison (colorant – substrat), de types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On retrouve dans cette catégorie, les colorants ioniques (anioniques “*Acid Dyes*” et cationiques “*Basic Dyes*”), les colorants de type “*Direct Dyes*”, de type “*Disperse Dyes*” ou encore “*Reactive Dyes*”, les colorants de cuve, les colorants à mordants, et les colorants azoïques insolubles [28].

I.1.4.2 Classification chimique (selon la nature du groupe chromophore)

Suivant cette classification, nous avons répertorié dans le tableau (I.5) ci-dessous les différents types de colorants et leur structure principale.

Tableau I.5: Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique.

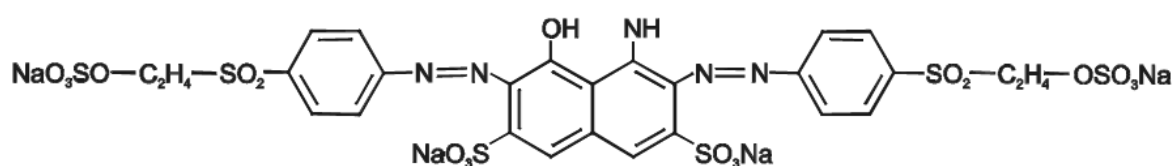
Type de colorants	Structures principales	Type de colorants	Structures principales
Azoïques			
Anthraquinoniques		Phtalocyanines	
Indigoïdes		Nitrés et nitrosés	
xanthène		Triphénylméthanés	

Pour le souci de recherche, nous allons nous intéressés à cette dernière classification qui se repose sur la structure chimique. Et particulièrement dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les colorants azoïques.

I.1.5 Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante des colorants, actuellement plus d'un million de tonnes de colorant est fabriqué chaque année dans le monde. Cependant, les colorants azoïques à eux seuls représentent environ 70% de la totalité des colorants disponibles sur le marché [29]. Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines: textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [30]. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants [31].

Ils sont caractérisés par la présence d'un groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non identiques (azoïque symétrique et dissymétrique respectivement). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo. Ils peuvent être subdivisés en trois sous-classes en fonction du nombre de liaison azo (-N=N-), en l'occurrence le monoazoïques, les biazoïques et les polyazoïques. En plus, ils sont obtenus par une réaction de diazotation suivi d'une réaction de condensation. Le colorant résultant est un composé stable [18, 20].

**Figure I.3:** Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau.

Le degré de fixation des colorants azoïques n'est pas complet, ce qui traduit qu'à l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable (10 à 15 %) des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées [32, 33]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [15].

I.1.5.1 Réactivité des colorants azoïques

La présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles [17, 34].

I.1.5.2 Toxicité / Mutagénicité / Carcinogénicité des colorants azoïques

La plupart des colorants azoïques ne sont pas toxiques directement excepté ceux comportant le groupement amine libre [35], les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [30]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques (1,4- hénylènediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine) qui sont connues pour leur caractères mutagènes et cancérigènes (Figure I.4) [36, 47]. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés [35, 39-42].

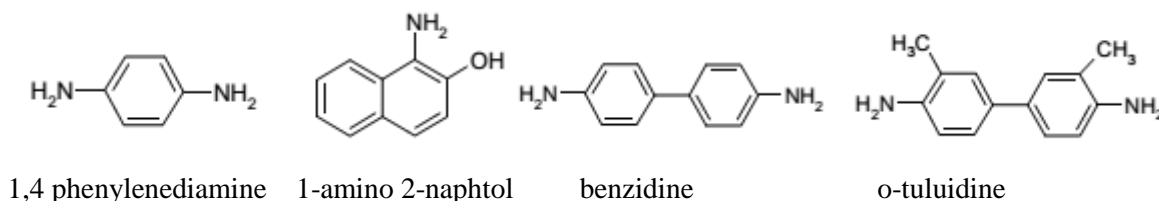


Figure I.4: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles [37], nitro (-NO₂) et halogènes, particulièrement le chlore (Cl) [14].

D'autres substitutions telles que celles des groupes sulfonates (SO₃H) permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu, et d'autre part, de diminuer la toxicité (mutagénicité) aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus de l'azoréduction [38].

Jung *et al.* (1992) ont comparé la toxicité des molécules de type naphтол avec celle de leurs analogues dépourvues des groupes sulfonates et ont souligné le rôle de ces groupements dans la diminution de la mutagénicité.

Selon la DEPA (Danish Environmental Protection Agency, 2000) [43], la présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humaine (cancer) [14, 18, 19, 44].

La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P 450 exprimée au niveau du foie [30], ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie, pour se transformer en composés aminés cancérigènes [39, 42].

Ainsi l'azoréduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine. Nous pouvons distinguer quatre cas, ceux du :

- Colorant toxique à l'origine qui devient plus toxique après métabolisation;
- Colorant toxique à l'origine qui perd sa toxicité après dégradation;
- Colorant non toxique à l'origine qui reste non toxique après métabolisation;
- Colorant non toxique à l'origine qui devient très toxique après métabolisation.

Tableau I.6: Colorant azoïques révélés mutagènes et/ ou carcinogènes.

Colorants azoïques	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque Soudan II Soudan III diazoïque Soudan IV Rouge de Para	Mutagène et carcinogène Carcinogène Carcinogénicité non évaluée Mutagène Mutagène et carcinogène	CHEN (2006)
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct 1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge direct 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	GOLKA <i>et al.</i> (2004)
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagène et carcinogène	ALVES DE LIMA <i>et al.</i> (2007)
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyl-4-aminoazobenzène	Très mutagène et carcinogène	YAHAGI <i>et al.</i> (1975)
Rouge de méthyle et jaune de méthyle	Très mutagène	CHUNG <i>et al.</i> (1981)
Bleu disperse 291	Mutagène	UMBUZEIRO <i>et al.</i> (2005)
3-méthyl-diaminoazobenzène	Carcinogène	MEDVEDEV <i>et al.</i> (1988)
Orange de méthyle	Mutagène	QUILLARDET et HOFNUNG (1993) ; BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2009a)
Acide violet	Mutagène et carcinogène	BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2009b,c) ; BEN MANSOUR <i>et al.</i> (2010)

I.1.6 Impacts environnementaux des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques)

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques [14, 17, 34, 45].

I.1.6.1 Les dangers évidents

Evacué dans le milieu naturel des ions minéraux toxique tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement [47], ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants provoque *l'eutrophisation* [48], la consommation de ces ions par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales.

En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Lorsque les rejets en matière organique sont importants, les processus naturels de régulation ne peuvent compenser la consommation bactérienne d'oxygène [49]. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

I.1.6.2 Les dangers à long terme

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [15]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant;
- Les substituant halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [43].

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des sous-produits de chloration (SPD) en particulier des trihalométhanes (THM) [50], dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [51,50].

I.1.7 Législation sur l'environnement

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Le tableau (I.7) précise les limites réglementaires des ces rejets.

Tableau I.7: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles.

PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
Température	°C	30	35
PH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/l	150	200
DCO	"	250	300
Matière décantable	"	0,4	0,5
Matière non dissoute	"	30	40
Oxydabilité	"	100	120
Permanganate	"	20	25

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier, les possibilités suivantes entrent notamment en ligne de compte: *Détoxication*: traitement par des réactifs de précipitation ; *Déshuilage* : Epuration mécanique; *Neutralisation*: Décoloration, Extraction, Epuration biologique ; *Evaporation*: Compensation en volume et en concentration. Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux [46]:

- D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées;
- De récupérer les solvants organiques;
- De neutraliser les effluents acides.

PARTIE 2 : TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives:

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par des traitements physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide.

La deuxième étape se divise en trois types de procédés classiques de traitement : Physique, Chimique et Biologique [14, 17, 27, 52].

La plupart de ces procédés de traitement ne permettent malheureusement pas une élimination totale des polluants, soit ils les concentrent, soit ils les transfèrent vers un autre état physique ce qui ne résout pas le problème. Cependant, de nouvelles techniques de traitement ont émergé au cours des dernières décennies, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

I.2.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux

« Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (radicaux hydroxyles HO[•]) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau par la destruction des composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime » [53-59].

Actuellement, les scientifiques s'intéressent de plus en plus aux POA afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées. Ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales [22,60].

L'efficacité des POA, a été prouvée par de nombreuses études réalisées au cours de ces deux dernières décennies, ces études incluent l'échelle laboratoire, notamment : les cinétiques et mécanismes réactionnels, l'identification des produits intermédiaires et finaux, ainsi que l'échelle semi-industrielle (évaluation technico-économique de faisabilité sur sites) [61-66].

Le problème commun des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV).

L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer [67-69].

L'oxydation des produits organiques jusqu'au CO_2 ou carbonates (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) initiée par radiation électromagnétique est donc un processus de photo minéralisation. Les atomes d'hydrogène sont convertis en eau et les hétéroatomes des molécules organiques sont transformés en acides minéraux correspondant HX (HCl, HBr, HNO_3 , HNO_2 , H_2SO_4).

I.2.1.1 Radicaux hydroxyles (HO^\bullet)

a) Description et caractéristiques

Le radical hydroxyle (HO^\bullet) est une molécule composée d'un atome d'hydrogène et d'oxygène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente [70,71]. Cette caractéristique leurs confèrent un caractère fortement polaire.

Cependant le radical (HO^\bullet) a l'avantage de ne pas induire de pollution secondaire, d'être relativement le plus rentable possible et simple à manipuler. Ce radical est un oxydant extrêmement puissant ($E^\circ_{\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}} = 2,81 \text{ V/ENH}$), voir le tableau (I.8), et peu sélectif comparativement à certains oxydants (O_3 et H_2O_2) [72]. Son comportement vis-à-vis des composés organiques est de tel que les constantes cinétiques de réaction peuvent atteindre $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [73,74]. Il réagit rapidement avec la plupart des composés organiques insaturés (éthyliques et aromatiques), monosubstitués ou porteurs de groupements électro-donneurs (-OH, $-\text{NH}_2$) qu'avec les composés aliphatiques, tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation et les polysubstitués à l'instar du phénol ou du chlorobenzène et ceux présentant des groupements électro-attracteurs ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, etc) [75].

Tableau I.8: Potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [76].

Couple redox	Réaction	Potentiel, V/ENH
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2Br ⁻	1,06
I ₂ /I ⁻	I ₂ (g) + 2 e ⁻ → 2I ⁻	0,53
HO [•] /H ₂ O	HO [•] + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O	2,81
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
HClO/Cl ⁻	HClO + H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	1,49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + e ⁻ → ClO ₂ ⁻	0,95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → 2SO ₄ ²⁻	2,05

b) Réactivité et Mode d'action

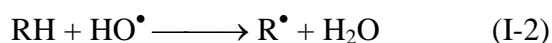
Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [76]. En milieu fortement basique, il se déprotone suivant l'équilibre (I-1) pour former le radical O^{•-} qui est aussitôt protoné par l'eau, raison pour laquelle sa réaction avec les substrats est négligeable [72].



Par contre en milieu acide, il subit principalement trois types de réaction par attaque électrophile [14, 52, 77, 78]:

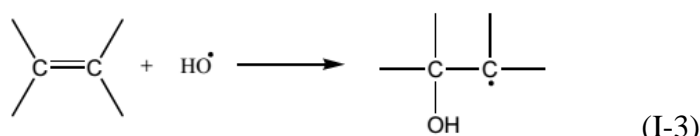
- **Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées. La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement activateur comme OH, NH₂, COOH [79].



- **Addition aux doubles liaisons (type C=C et C=N)**

Ce type de réaction peut se produire aussi bien avec les composés aliphatiques insaturés qu'avec les composés aromatiques. Dans ce dernier cas, les radicaux réagissent comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons. L'attaque des radicaux est liée à la présence de substituant sur le cycle. De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituant. Ainsi en présence d'un groupement donneur d'électrons, l'attaque de ces radicaux se produit en grande majorité sur le site para [80].



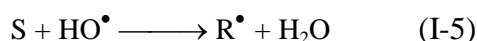
- **Transfert d'électrons (oxydoréduction)**

Le mécanisme de transfert électronique (rarement observé directement), n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Il se manifeste par la formation des complexes intermédiaires susceptibles d'être impliqués dans le processus. Ces réactions engendrent des radicaux organiques qui, par addition de dioxygène, donneront des radicaux peroxy, qui en retour initient des réactions en chaîne de dégradation oxydative se terminant par la production de CO₂ et H₂O.



c) Cinétique de réaction

La cinétique de la réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques (réaction d'initiation) est régie par une loi cinétique d'ordre 2 selon la réaction (I-5):



Avec (S) le substrat organique et (R) le radical obtenu par déshydrogénation de (S).

La constante de vitesse de cette réaction peut être déterminée par la méthode de cinétique compétitive en mettant en compétition le substrat de constante (k_s) à déterminer avec un composé de référence (M) dont la constante cinétique est connue [81].

Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés (S) et (M) ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations ci dessous :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s [HO^\bullet][S] \quad (\text{I-6})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_M [HO^\bullet][M] \quad (\text{I-7})$$

En appliquant l'état quasi-stationnaire pour la concentration des radicaux hydroxyles, les équations s'écrivent respectivement:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{s(app)} [S] \quad \text{avec } k_{s(app)} = k_s [HO^\bullet] \quad (\text{I-8})$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{M(app)} [M] \quad \text{avec } k_{M(app)} = k_M [HO^\bullet] \quad (\text{I-9})$$

Si la dégradation de (M) et (S) ne résulte que d'une attaque par le radical hydroxyle, les vitesses relatives de disparition de (M) et (S) sont alors décrites par l'équation de cinétique compétitive qui s'obtient par le rapport des équations:

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_s}{k_M} \times \text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]_t} \quad (\text{I-10})$$

La constante (k_M) étant connue, la pente du graphe $\text{Ln}([S]_0/[S]_t)$ en fonction de $\text{Ln}([M]_0/[M]_t)$ permet la détermination de (k_s).

La valeur de la constante cinétique (k_s) de la réaction entre les radicaux (HO^\bullet) et le substrat (S) dépend essentiellement de la nature du composé organique impliqué (aliphatique, aromatique, saturée ou insaturée, présence de groupement activant ou désactivant) en solution aqueuse elle se situe généralement entre 10^7 et 10^{10} ($M^{-1} s^{-1}$).

I.2.1.2 Classification des POA

Les POA peuvent être subdivisés et classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux (HO^\bullet) : procédés chimiques ou photochimiques ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et O_3/UV), photocatalytiques ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/TiO_2), électrochimique, ou sonochimique [78].

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu. Elle peut être réduite en raison de la consommation des (HO^\bullet) par des composés organiques et/ou inorganiques [75, 82, 83].

a) Procédés d'oxydation chimique ou photochimique

L'ozonation (O_3)

Bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [84, 85], ce qui provoque la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [86, 87], la très faible solubilité de O_3 dans l'eau: environ 0,1 mM à 293 K [88] et son transfert de masse sont des facteurs limitant. De plus, l'ozonation engendre un investissement et des coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à la maintenance.

Dans le but d'accélérer la décomposition de l'ozone et de produire une plus grande quantité de radicaux hydroxyles, l'ozonation est souvent couplée soit à l' H_2O_2 dans le procédé dit "peroxonation" ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), l'irradiation UV (O_3/UV) ou les deux ensemble ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Le système de Fenton classique est un mélange de deux réactifs le H_2O_2 et le fer ferreux (Fe^{2+}). Cette combinaison est appelée «réactif de Fenton», c'est un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques et colorants, en particulier les azoïques [89-92]. Les principaux paramètres déterminant la réaction d'élimination d'un micropolluant sont le temps de contact, la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en sulfate de fer et le pH. Les micropolluants organiques, notamment les colorants synthétiques, sont oxydés par le radical hydroxyle selon une cascade réactionnelle complexe.

La formation d'intermédiaires hydroxylés consolide l'hypothèse de l'attaque de ce type de polluants par les radicaux hydroxyles issus de la réaction Fenton.

La formation du radical hydroxyle responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques est décrite par la réaction ci-dessous :



La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le Fe(II) augmente lorsque le pH augmente (≤ 5) car, dans cette gamme de pH, la forme prédominante Fe(OH)^{2+} est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} [93].

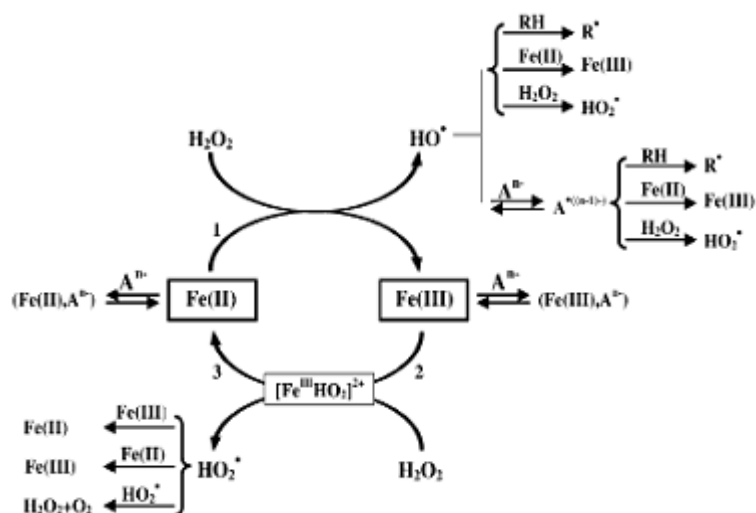


Figure I.5: Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [94].

Ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs, étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH voisin de 3, un ajout de solutions acides est nécessaire. Une fois le traitement fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Le manque de régénération du catalyseur nécessite généralement un apport constant en réactifs et qui contraint de ce fait à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène coûteux.

b) Procédés photocatalytiques en phase homogène/hétérogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits [95].

Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface [96].

Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photocatalyse homogène)

Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres et l'activité catalytique du fer, ainsi que le taux de dégradation des contaminants organiques [97]. D'après la réaction ci-dessous, l'irradiation permet de régénérer plus facilement (Fe^{2+}) sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle.



La formation des radicaux par photofenton se fait suivant la réaction de Fenton, résumée à la figure (I.6).

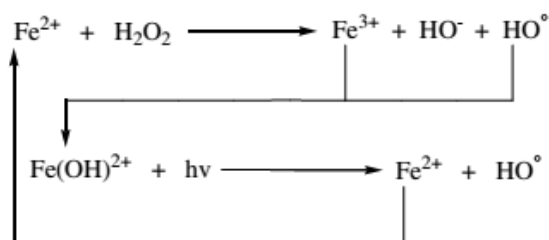


Figure I.6: Réactions de photo-fenton.

La vitesse de la photo-réduction de (Fe^{3+}) ainsi que la vitesse de production du radical (HO^\bullet) dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [98].

Photocatalyse hétérogène (TiO₂)

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO₂), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction.

Dans le cas d'un effluent fortement chargé en matière organique (ex : COD > 800 mg.L⁻¹), l'absorption trop importante de l'intensité de la radiation rend la technique inadaptée. Malgré son efficacité cette méthode présente les inconvénients cités ci-dessous :

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

c) Procédés d'oxydation électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, elle constitue un outil propre, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental. Ce procédé est efficace pour produire des radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton) [77, 99]. Elle peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques.

L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction de réactifs chimiques, ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu, de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement.

Le mécanisme d'oxydation électrochimique s'effectue généralement en deux étapes :

- 1^{ère} étape : la production de radicaux hydroxyles sur l'électrode métallique notée (M) ;
- 2^{ème} étape : l'oxydation de produits organiques (R) par les radicaux (HO•).

Le procédé électro-Fenton

Le procédé Fenton fait intervenir de nombreuses réactions chimiques qui nécessitent des quantités importantes de réactifs et produit des boues d'hydroxydes ferriques. Le procédé électro-Fenton a été développé afin de remédier à ces inconvénients tout en assurant une efficacité de traitement plus élevée avec des coûts de fonctionnement plus faibles.

Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration.

Dans le procédé d'oxydation avancé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique [100, 101] dont la schématisation a été proposée par Oturan et al. (Figure I.7) [102].

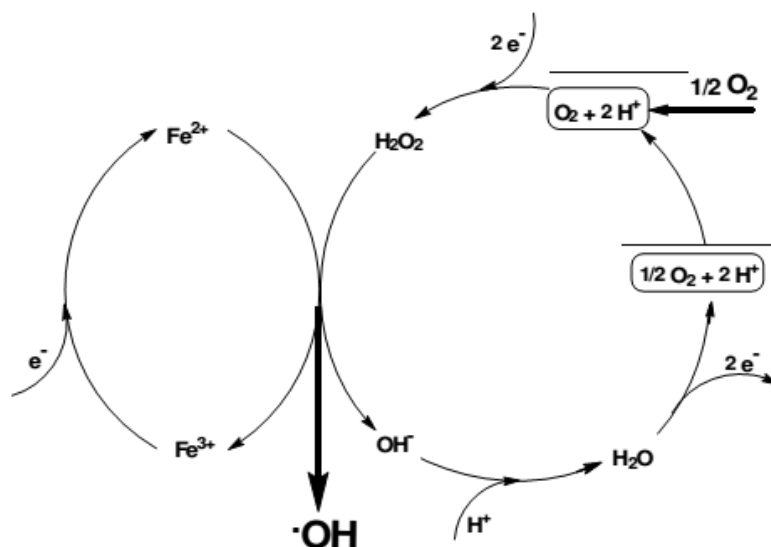


Figure I.7: Production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton.

PARTIE 3 : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYOXOMÉTALLATES

Les polyoxométallates présentent un grand intérêt dans la catalyse, en science des matériaux, en biologie, en médecine, dans le magnétisme moléculaire et dans les systèmes optiques non linéaires

Nous nous contenterons donc d'exposer succinctement quelques notions sur la formation des POM, sur leurs principales caractéristiques structurales et leurs propriétés physiques et chimiques. Cette démarche permettra de mieux mettre en évidence la variété des structures synthétisées et étudiées dans ce travail.

I.3.1 Polyoxométallates, formation, structure et représentation

Les polyoxométallates (POM), constituent une classe unique de clusters inorganiques anioniques du type métal-oxygène. Ils ont été découverts en 1820 [103], leurs nombreuses propriétés physicochimiques (acido-basiques, redox...) permettent de les employer dans des domaines très variés (catalyse, analyse chimique, biochimie, médecine...) [104].

Les POM sont des polyanions résultant de la condensation en milieu acide d'ions MO_4^{2-} , où (M) représente un atome métallique ($M = W^{VI}, Mo^{VI}, V^V, Nb^V...$) [105] qui possède un degré d'oxydation élevé, et est souvent de configuration d^0 ou alors plus rarement d^1 , cet élément métallique (M) se trouve habituellement dans un environnement quasi octaédrique d'atomes d'oxygène. Si ces polyanions ne possèdent que des métaux de transition, ils sont nommés isopolyanions (IPA). Cependant, la condensation peut éventuellement se produire autour d'un ou plusieurs hétéroatomes X ($X = P, Si, As, Ge...$) qui sont coordonnés quant à eux sous forme tétraédrique. Les POM ainsi formés sont alors appelés hétéropolyanions (HPA) [103]. Ces composés peuvent être caractérisés par le rapport M/X.

La synthèse des POM se fait le plus souvent en solution aqueuse. La structure désirée est obtenue en effectuant un contrôle minutieux de la concentration des réactifs utilisés, ainsi que de la température et du pH auxquels la synthèse est effectuée. Les POM peuvent être représentés sous deux formes :

- **Polyédrique**, qui consiste à représenter les éléments métalliques par des octaèdres et les hétéroatomes par des tétraèdres, au sommet de chacun de ces polyèdres se trouve un atome d'oxygène (Figure I.8.A) ;
- **Éclatée**, qui fait apparaître les liaisons entre les atomes représentés par des boules. Cette représentation fait mieux apparaître l'alternance des atomes métalliques et des atomes d'oxygène au sein de la structure (Figure I.8.B).

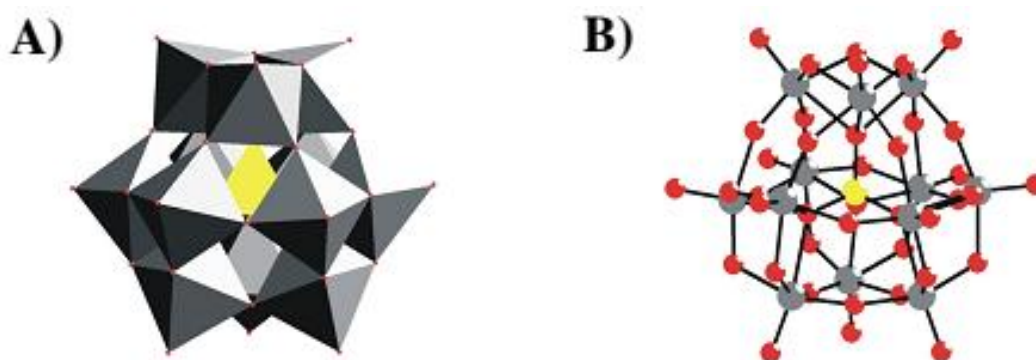


Figure I.8: Représentation polyédrique et éclatée du POM $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$.

Les éléments métalliques (M) sont représentés en gris, l'hétéroatome (X) en jaune et les atomes d'oxygène en rouge.

Il existe un nombre important de types de POM parmi les quels quatre grandes familles ont été plus particulièrement étudiées. Elles se distinguent par leur structure de types : Hétéropolyanions (HPA) Dawson et Keggin, ainsi que les isopolyanions (IPA) de types Anderson et Lindqvist.

Il est à noter également que, lors de leur cristallisation, ces composés maintiennent leur structure en s'entourant de plusieurs dizaines de molécules d'eau ou de solvant, dites molécules de constitution, qui sont nécessaires à la cohésion du cristal.

I.3.2 Les composés de la famille des Dawson

I.3.2.1 Description de la structure de Dawson et de ses isomères

Cette structure, de formule $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ est un hétéropolyanion ayant un rapport M/X égal à 18/2. Ce composé a été prédit par A. F. Wells en 1945 [106] puis résolue par B. Dawson en 1953 [107].

Il est formé par la réunion de deux sous-unités XM_9O_{34} , la liaison tant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène. Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés un groupement polaire M_3O_{13} , appelé chapeau, et trois dimères M_2O_{10} formant la ceinture (Figure I.9.A). Un dimère M_2O_{10} est formé de deux octaèdres possédant une arête commune tandis que la liaison entre deux groupements M_2O_{10} se fait par la mise en commun d'un sommet.

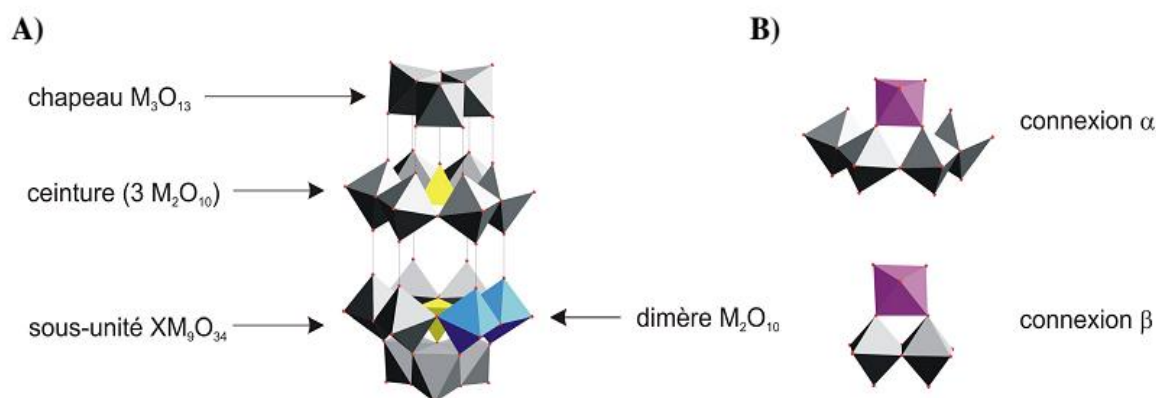


Figure I.9: A) Description de la structure de Dawson. B) Représentation des jonctions de type α et β .

Il est possible de distinguer deux types de connexion entre les octaèdres du chapeau et ceux de la ceinture. Ainsi, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type (α), tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type (β) (Figure I.9.B).

La structure de type Dawson peut donc exister sous la forme de trois isomères, qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (Figure I.10).

L'isomère (α) correspond au composé obtenu par B. Dawson. Il possède des jonctions de type (α) au niveau de chacun de ses deux chapeaux. Par conséquent, cet isomère possède un axe de rotation d'ordre trois ainsi qu'un plan de symétrie passant entre les deux ceintures. Il appartient donc au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} .

L'isomère (β) dérive de l'isomère (α) par une rotation de l'un des chapeaux d'un angle de $\pi/3$ autour de l'axe d'ordre trois. Ainsi, un chapeau possède une connexion de type (α), tandis que l'autre possède une connexion de type (β).

Par conséquent, la disparition du plan de symétrie entraîne un abaissement de la symétrie, et cet isomère appartient alors au groupe C_{3v} .

Enfin, l'isomère (γ) est obtenu par rotation du second chapeau à partir de l'isomère (β). Chaque chapeau possède donc à présent une jonction de type (β). Ainsi, le plan de symétrie est restitué, et cet isomère appartient alors au groupe D_{3h} .

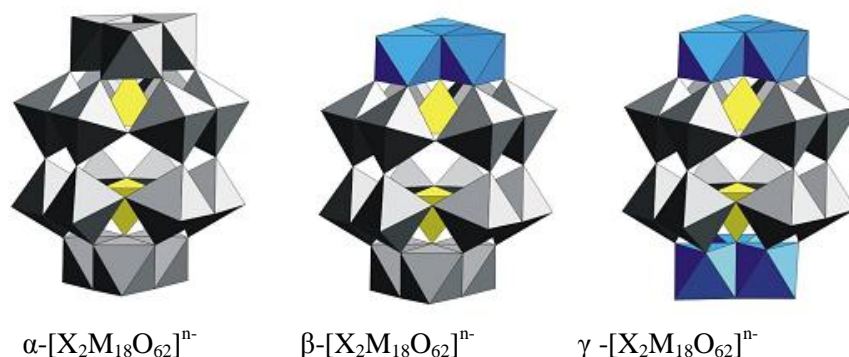


Figure I.10: Isomères α , β et γ du POM de type Dawson.

La synthèse de $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ conduit initialement à un mélange des isomères (α) et (β), l'isomère (α) étant majoritaire [108]. Il est ensuite possible de les séparer et de les obtenir de manière pure par des jeux de cristallisation. Il est à noter que l'isomère (γ) peut, quant à lui, être obtenu par traitement réactionnel à partir de l'isomère (β) [109]. Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement au composé α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, seul composé Dawson étudié au cours de ce travail.

I.3.2.2 Composés lacunaires et dérivés

Une des propriétés les plus importantes de ces hétéropolyanions de type Dawson est la capacité à perdre, par hydrolyse partielle, en augmentant le pH à une valeur appropriée, un ou plusieurs groupements oxométalliques, conduisant alors à des composés dits lacunaires [110].

Un composé monolacunaire, de formule α - $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, est obtenu lorsqu'un seul groupement oxométallique est éliminé. Il existe alors deux isomères qui se différencient par la position de leur lacune (Figure I.11.A) :

- L'isomère (α_1) si la lacune est située dans la ceinture;
- L'isomère (α_2) lorsque la lacune se positionne à la place d'un octaèdre du chapeau.

Par ailleurs, il est possible d'obtenir un composé trivacant, de formule α - $[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, qui résulte de l'élimination de l'un des deux chapeaux (Figure I.11.B).



Figure I.11: A) Isomères α_1 et α_2 du composé monovacant. B) Isomère α du composé trivacant.

Un composé monolacunaire se comporte comme un ligand pentadentate où le site vacant est constitué de cinq groupements oxo-coordinants. Il est alors possible de combler cette lacune par insertion d'un cation métallique, comme par exemple un ion Fe^{3+} , conduisant ainsi au composé α_1 - ou α_2 -[Fe(H₂O)P₂W₁₇O₆₁]⁷⁻ (Figure I.12.A) [111].

De même, il est possible de combler les trois sites vacants du composé α -[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ par des métaux de nature différente, ce qui permet par exemple l'obtention du composé [V₃P₂W₁₅O₆₂]⁹⁻ (Figure I.12.B) [112].

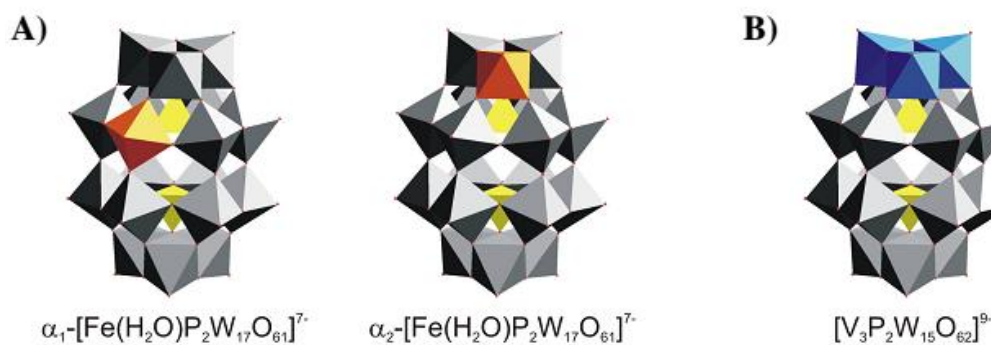


Figure I.12: A) Isomères α_1 - et α_2 -[Fe(H₂O)P₂W₁₇O₆₁]⁷⁻. B) [V₃P₂W₁₅O₆₂]⁹⁻.

I.3.2.3 Composés de type sandwich

Des ions métalliques M^{n+} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}) peuvent être pris en sandwich entre deux sous-unités α -[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻, conduisant ainsi à la formation de sandwichs d'hétéropolyanions de type Dawson. Ces composés ont été décrits pour la première fois en 1983 par R. G. Finke [113]. Lorsque quatre ions métalliques M^{n+} sont intercalés entre deux composés trivacants, le sandwich tétranucléaire [M₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]ⁿ⁻ obtenu est qualifié de saturé (Figure I.13.A) [114, 115].

Mais il est également possible de synthétiser des sandwichs di- ou trinuécléaires dits lacunaires, de formule [Na_pM_(4p)(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]ⁿ⁻ (Figure I.13.B,C et D) [115-119].

Dans ce cas, les lacunes sont occupées par des ions Na^+ . Enfin, ces composés lacunaires peuvent réagir avec d'autres ions métalliques M^{n+} , et conduire ainsi à la formation de composés dits mixtes de formule $[\text{M}'_p\text{M}_{(4-p)}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})^2]^{n-}$ (Figure I.13.E,F et G) [120-122]. Dans ces couronnes di-, tri- ou tétraoxométalliques, deux des positions sont dites « internes » tandis que les deux autres sont dites « externes ». Le sommet libre de chacun des octaèdres situés en position « externe » est occupé par une molécule d'eau.

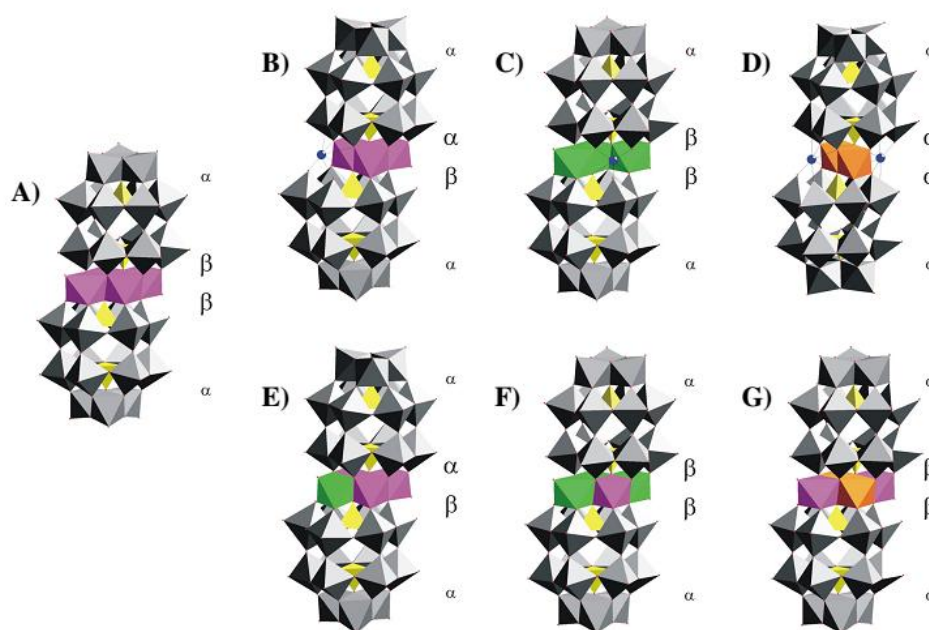


Figure I.13: A) Sandwich saturé $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

B) Sandwich monovacant $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[\text{NaCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, possédant sa lacune en position externe.

C) Sandwich monovacant $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[\text{NaNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, possédant sa lacune en position interne.

D) Sandwich divacant $\alpha\alpha\alpha\alpha$ - $[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$, ayant ses deux lacunes en position externe.

E) Sandwich mixte $\alpha\alpha\beta\alpha$ - $[\text{NiCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

F) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[\text{CoNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$.

G) Sandwich mixte $\alpha\beta\beta\alpha$ - $[\text{Co}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$.

Une nomenclature, similaire à celle adoptée pour le composé Dawson précurseur, peut être appliquée à ces composés de type sandwich. En effet, lorsqu'un ion métallique M^{n+} est lié à deux paires W_2O_{10} , la connexion est de type (α), tandis que lorsqu'un ion métallique est lié à une seule paire W_2O_{10} , la connexion est de type (β). Ainsi, en théorie, au maximum quatre isomères de connexion peuvent exister : les isomères $\alpha\beta\beta\alpha$, $\alpha\alpha\beta\alpha$, $\alpha\beta\alpha\alpha$ et $\alpha\alpha\alpha\alpha$.

Les passages de l'isomère $\alpha\beta\beta\alpha$ à l'isomère $\alpha\alpha\beta\alpha$ (ou $\alpha\beta\alpha\alpha$) puis à l'isomère $\alpha\alpha\alpha\alpha$ sont réalisés par des rotations successives de $\pi/3$ de chacune des deux sous-unités α - $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$.

Alors que ces composés sandwichs constituent des structures dites dimériques dans la mesure où ils possèdent deux sous-unités $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}$, des structures plus complexes peuvent être obtenues.

Par exemple, les ions Ti^{4+} conduisent à des tétramères de formule $[\text{Ti}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{60,5}]_4^{36-}$ (Figure I.14) [123].

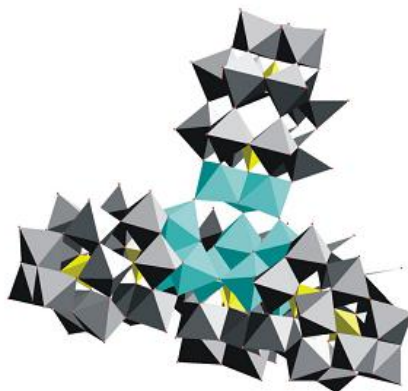


Figure I.14: Tétramère $[\text{Ti}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{60,5}]_4^{36-}$.

I.3.3 Les composés de la famille des Keggin

I.3.3.1 Description de la structure de Keggin et de ses isomères

Le premier POM connu, synthétisé par J. Berzelius en 1826, fut un phosphomolybdate de formule $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [124]. Dans ces travaux, il décrit la formation d'un précipité jaune lors de l'ajout de molybdate d'ammonium à une solution d'acide phosphorique. La structure d'un composé similaire, de formule $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, fut résolue pour la première fois par J. F. Keggin en 1933 [125]. Ces composés, de formule générale $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$, constituent ainsi la famille des Keggin. Il s'agit d'hétéropolyanions ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} (Figure I.15).



Figure I.15: Description de la structure de Keggin.

Ces groupements trimétalliques sont obtenus par mise en commun, deux à deux, d'arêtes de trois octaèdres MO_6 , et sont eux-mêmes reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents.

La structure de type Keggin peut a priori exister sous la forme de cinq isomères (Figure I.16). L'isomère (α) correspond au composé caractérisé par J. F. Keggin. Il possède une symétrie T_d , et donc quatre axes de rotation d'ordre 3. Les isomères β , γ , δ et ϵ peuvent alors être obtenus par rotation d'un angle $\pi/3$ de respectivement un, deux, trois ou quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} autour de ces axes. L'isomère (β) a été caractérisé pour la première fois par Y. Sasaki en 1975 [126]. L'isomère (γ) a été reporté par A. Tézé en 2001 [127]. Les isomères (δ) et (ϵ) n'ont, quant à eux, jamais été obtenus.

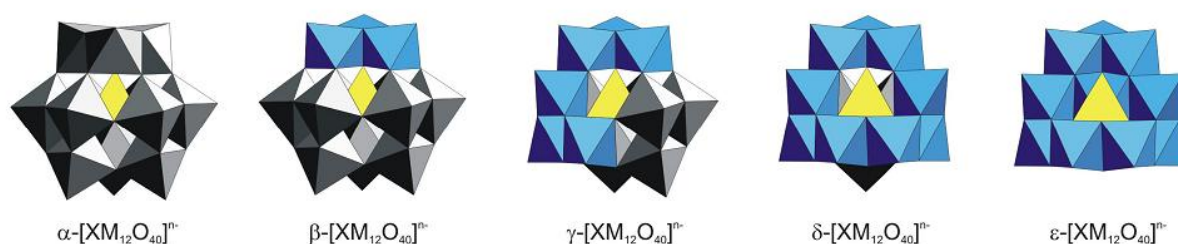


Figure I.16: Isomères α , β , γ , δ et ϵ du POM de type Keggin.

I.3.4 Les composés de structure de type Anderson et Lindqvist

I.3.4.1 Structure Anderson

Les composés de type Anderson sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{24}]^{n-}$. Leur structure peut être décrite comme étant une couronne constituée de six octaèdres reliés entre eux au niveau des arêtes (Figure I.17.A) [128]. Le centre de la couronne est la plupart du temps occupé par un atome métallique, conduisant à des composés de formule $[M'M_6O_{24}]^{n-}$. Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique, et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (Figure I.17.B) [129, 130].



Figure I.17: A) Couronne de type Anderson. B) Composé de type Anderson possédant un atome central.

I.3.4.2 Structure Lindqvist

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule $[M_6O_{19}]^{n-}$. Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (Figure I.18) [131].

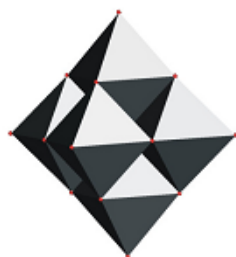
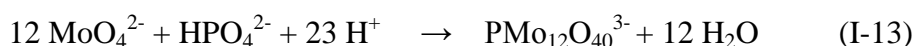


Figure I.18: Composé de type Lindqvist.

I.3.5 Synthèse et Caractérisation des polyoxométallates

I.3.5.1 Synthèse d'hétéropolyacides

La façon la plus simple d'obtenir les HPA est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions et l'hétéroatome désiré [132]. Par exemple, la synthèse de $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ peut être schématisée de la manière suivante :



Une large gamme de structures peut être obtenue, dépendant de nombreux paramètres comme le pH, la concentration et en particulier le rapport molaire X/M. Le composé « pur » est le plus souvent isolé par la méthode d'extraction au diéthyléther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion, donne après agitation efficace, trois phases :

- Une phase aqueuse contenant encore un peu de l'HPA et qui sera retraitée jusqu'à épuisement du composé désiré ;
- Une phase contenant l'excès d'éther ;
- Une phase dense contenant l'éthérate du polyanion (complexe formée entre l'HPA et l'éther et éventuellement quelques molécules d'eau).

L'éthérate est ensuite hydrolysé par ajout d'une solution aqueuse. Deux phases apparaissent : l'une, aqueuse, contenant l'HPA et une phase éthérée quasiment pure. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse subie une concentration à froid et des cristaux d'HPA sont alors obtenus.

Cette méthode permet d'obtenir un composé d'une grande pureté avec un bon rendement. On peut en outre, dans quelques cas, attaquer un oxyde solide peu soluble dans l'eau par l'oxoacide de l'hétéroatome [133]. Cette voie permet en principe l'extrapolation industrielle contrairement à la voie par l'éther.

Toutefois, les rendements obtenus sont plus faibles qu'avec la méthode classique et le degré de pureté plus difficile à contrôler. Elle est limitée essentiellement aux composés du phosphore.

I.3.5.2 Synthèse des sels d'hétéropolyanions

Les sels d'hétéropolyanions insolubles dans l'eau peuvent être précipités directement dans la solution d'acide après addition d'un sel du type ACl , ANO_3 ou A_2CO_3 ($A = K^+$, Cs^+ , NH_4^+ ...). On peut également faire réagir, thermiquement, à l'état solide un oxyde de molybdène ou de tungstène avec un hydrogénophosphate par exemple (P sera alors l'hétéroatome) et un carbonate contenant le contre-ion de la structure d'hétéropolyanion [134].

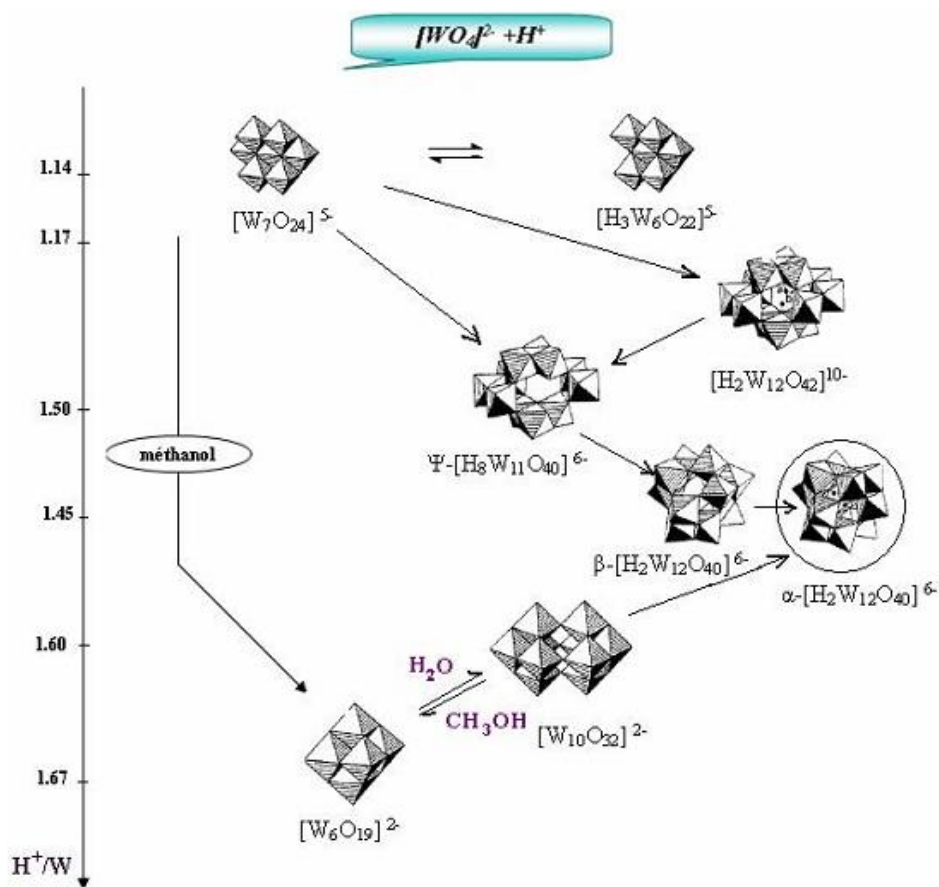


Figure I.19: Différentes structures des polyoxométallates.

I.3.5.3 Caractérisation structurale des polyoxométallates

De par la multitude de composés POM qu'il est possible d'obtenir selon le choix des conditions expérimentales, une vérification de la structure et de la pureté du composé obtenu est toujours nécessaire. La technique de diffraction des rayons X est en l'occurrence généralement utilisée pour l'obtention de la structure. La résonance magnétique nucléaire (RMN) est également une technique couramment employée pour la caractérisation des POM, puisqu'il est possible de réaliser la RMN de tous les noyaux des métaux ou hétéroéléments présents dans les polyanions, comme par exemple la RMN du phosphore ^{31}P ou encore du tungstène ^{183}W . Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge est aussi fréquemment utilisée. Ces deux techniques permettent notamment l'obtention de renseignements intéressants sur la symétrie des POM.

I.3.6 Propriétés physico-chimiques des polyoxométallates

I.3.6.1 Solubilité et acido-basicité

Du fait de leur grande ionicité, les POM possèdent l'avantage de pouvoir être solubles en milieux aqueux et organiques, en fonction de leurs contre-ions. Par ailleurs, la protonation des POM conduit à la formation d'hétéropolyacides, qui sont de très forts acides de Brønstedt, plus forts par exemple que les acides minéraux H_2SO_4 , HNO_3 ou HClO_4 [135]. En effet, deux types de sites sont susceptibles de se protoner : les oxygènes terminaux $\text{M}=\text{O}$ ou les oxygènes pontant $\text{M}-\text{O}-\text{M}$.

a) Acidité de Brønsted

En solution aqueuse, les hétéropolyacides se comportent comme des acides forts. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de nombreux facteurs dont la nature de l'addenda, de l'hétéroatome et du contre-ion.

Les protons peuvent être directement les contre-ions : c'est le cas des hétéropolyacides ou des sels acides mixtes. Ils peuvent également se former durant deux phénomènes :

- (i) la dissociation de l'eau coordonnée ;
- (ii) la réduction des ions métalliques ou de l'oxométal par le dihydrogène.

L'évaluation de l'acidité des HPA à l'état solide à l'aide de la fonction de Hammett indique une valeur de l'ordre de $-13,2$ pour $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ par exemple, soulignant le caractère superacide de certains composés [136].

Cependant, aucune évaluation sérieuse de ces propriétés n'a été rapportée pour les HPA et la littérature abonde de classements fantaisistes. Il n'est pas aisé de déterminer l'acidité des hétéropolycomposés par les méthodes classiquement utilisées en catalyse hétérogène comme l'adsorption d'ammoniac ou de pyridine. Une hydrolyse partielle de l'anion se produit alors, conduisant à sa dégradation partielle ou totale qui perturbe la détermination.

b) Acidité de Lewis

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation : plus il est électropositif, plus l'acide est dur.

I.3.7 Propriétés électrochimiques

Compte tenu du haut degré d'oxydation des métaux présents dans les POM, ces derniers sont facilement réductibles. Ainsi, ils présentent en général plusieurs réductions successives réversibles à un ou plusieurs électrons, sans modification de leur structure. Par exemple, dans le cas des polyoxotungstates, cela correspond à des réductions de type $W^{VI} \rightarrow W^V$ (Figure I.20). Ces réductions sont souvent accompagnées de protonations à bas pH, et, par conséquent, le pH de la solution a un effet important sur le comportement électrochimique de ces polyanions [115, 137-139].

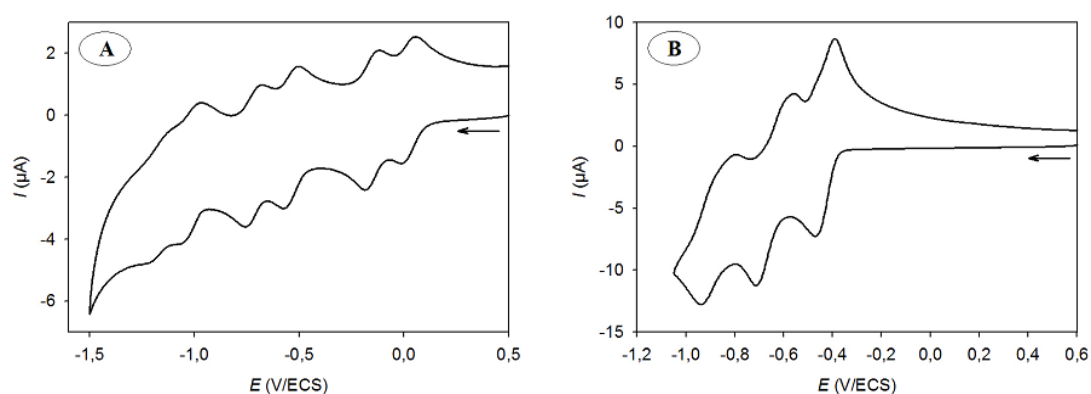


Figure I.20: A) Voltampérogramme cyclique de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ à $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 5,5, faisant apparaître six vagues de réduction réversibles monoélectroniques.

B) Voltampérogramme cyclique de $\alpha\beta\alpha\text{-Na}_{16}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 3,5, faisant apparaître trois vagues de réduction réversibles à quatre électrons. $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$; électrode : carbone vitreux.

Pour certains POM, des vagues supplémentaires relatives à des processus redox impliquant les métaux de transition incorporés dans la structure sont observées (réduction de Fe^{III} ou Cu^{II} , oxydation de Mn^{II} ...) [115,119].

I.3.8 Propriétés spectrales

Le spectre d'absorption des POM possède une bande dans le proche ultraviolet (entre 200 et 350 nm), correspondant à un processus du type LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) entre les orbitales 2p des oxygènes et les orbitales 3, 4 ou 5d des métaux (Figure I.21) [137, 138, 140].

Les solutions de POM à l'état réduit possèdent, quant à elles, une coloration bleue intense (d'où la dénomination d'« hétéropoly blues »), et absorbent par conséquent dans le visible. Les spectres présentent en effet une large bande vers 600 nm dont l'absorbance augmente avec le nombre d'électrons échangés (Figure I.21).

Cette bande est due à un transfert électronique d'intervalence, avec des transitions par exemple du type $\text{W}^{\text{V}}\text{-O-W}^{\text{VI}} \xrightarrow{h\nu} \text{W}^{\text{VI}}\text{-O-W}^{\text{V}}$ dans le cas des polyoxotungstates, ainsi qu'à des transitions de type d-d [137,138]. Par ailleurs, la réduction des polyanions s'accompagne également d'une diminution d'intensité des bandes à transfert de charges situées dans l'ultraviolet.

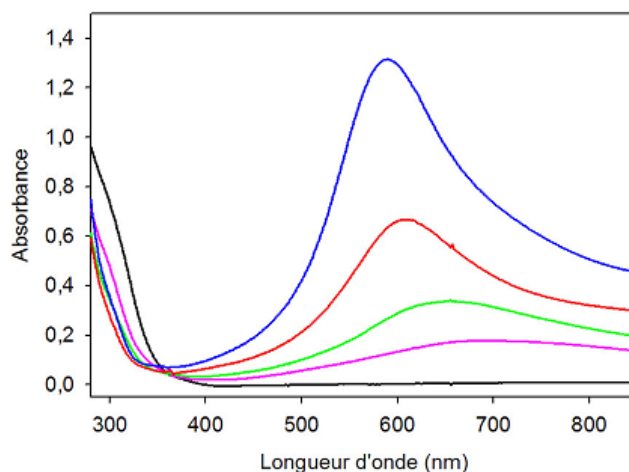


Figure I.21: Spectre d'absorption UV-visible d'une solution de $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu Na_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et pH 5,5.

- (—) sans électrolyse ;
 - (—) après électrolyse à -0,40 V/ECS (2^{ème} vague de réduction);
 - (—) après électrolyse à -0,90 V/ECS (4^{ème} vague de réduction);
 - (—) après électrolyse à -1,12 V/ECS (5^{ème} vague de réduction);
 - (—) après électrolyse à -1,30 V/ECS (6^{ème} vague de réduction).
- Électrode : carbone vitreux ; parcours optique : 1 cm.

L'existence de tels spectres d'absorption pour les POM réduits peut se justifier en considérant la classification de Robin et Day pour les complexes à valence mixte [137]. En effet, selon cette classification, il est possible de distinguer trois classes de complexes à valence mixte :

- **Les composés de classe I**, pour lesquels l'électron est totalement localisé sur un atome métallique donné ;
- **Les composés de classe II**, pour lesquels l'électron est localisé sur un atome métallique donné, mais peut tout de même être transféré rapidement sur un atome métallique voisin par activation optique ou thermique ;
- **Les composés de classe III**, pour lesquels l'électron est totalement délocalisé sur l'ensemble de la structure.

Des études par résonance paramagnétique électronique (RPE) effectuées sur des POM réduits ont permis de montrer que les polyanions se comportaient comme des composés de classe II à basse température. Par contre, à température ambiante, ils se comportent comme des composés de classe III [137].

I.3.9 Stabilité thermique

La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du type de contre-ion, de la structure, du nombre et de la nature des addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques.

Sous l'effet d'une augmentation de température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminés de l'hétéropolyacide (composé fortement hydraté, une trentaine de molécules d'eau par molécule d'hétéropolyanion à 4°C):

- L'eau de cristallisation, assez peu liée ;
- L'eau de constitution qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène du polyanion.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200 °C, alors que l'eau de constitution est détectée pour une gamme de température variant de 250 à 450 °C avec décomposition en oxydes comme WO_3 , P_2O_5 ou MoO_3 [134, 141].

I.3.10 Stabilité thermodynamique des heteropolyanions en solution

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants. Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) sont très solubles dans les solvants polaires.

Les hétéropolyacides présentent, entre autres, une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis d'extraire un grand nombre de composés. En revanche, les gros cations (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ ...) donnent des sels peu solubles, voire insolubles dans l'eau.

La stabilité des polyoxométallates en solution dépend de la nature du solvant, de l'acidité du milieu et de la concentration. Ils sont, en effet, stables en solution à pH acide. Mais en solution aqueuse diluée et à pH élevé, ils ont tendance à se décomposer. Leur stabilité est renforcée en milieu organique, lorsque le contre ion est un cation alkylammonium.

La stabilité de ces composés dépend également de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme (α).

L'isomérisation de la forme (β) en forme (α) est souvent très rapide en particulier pour les composés molybdiques. En revanche, en milieu hydro-organique, il est souvent possible de stabiliser la forme isomère (β), la vitesse d'isomérisation dans un tel milieu étant lente [142].

I.3.11 Domaines d'applications des polyoxométallates

I.3.11.1 Activité catalytique des polyoxométallates

L'activité catalytique des polyanions constitue leur principale application. En effet, ils s'avèrent être de bons catalyseurs pour de multiples réactions, et ce à la fois en milieux homogène (Tableau I.9) et hétérogène [104].

Tableau I.9: Applications des HPA en catalyse homogène.

Réactions acides	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hydratation du propène(*), du n-butène et de l'iso butène(*) ▪ Polymérisation du tétrahydrofuane, Isomérisation des n-paraffines et alkylation de l'isobutane ▪ Alkylation des aromatiques avec les oléfines ▪ Synthèse de produits de chimie fine (réaction de Prins, acylation, réactions de condensation pour la synthèse des vitamines E et C) (*) 	
Réactions d'oxydation par O₂	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ethylène → Acétaldéhyde ▪ Alcool → Cétones ▪ Diènes → Aromatiques ▪ Oxydation des amines ▪ Epoxydation des oléfines ▪ Oxydation de Baeyer-Villiger de cétones cycliques ▪ Aldéhyde → Acide ▪ Alkylbenzène → Aldéhyde ▪ Bromination oxydante des arènes ▪ Couplage oxydant des arènes ▪ Acétoxylation des arènes ▪ Benzène → Phénol ▪ Phénol → Quinones ▪ Isobutane → t-butyl alcool ▪ Propane → Alcool isopropylique 	
Réactions d'oxydation par H₂O₂	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alcool allylique → Glycérol ▪ Epoxydation de cyclohexène et d'autres oléfines ▪ Cyclopentène → Glutaraldéhyde ▪ Coupure oxydante des oléfines ▪ Alcool → Cétones ▪ Oxydation des amines aliphatiques et aromatiques ▪ Benzène → Phénol ▪ Phénol → Quinones ▪ Hydroxylation des arènes et phénols ▪ Cyclohexane → Cyclohexanone / Cyclohexanol 	

(*) Procédés industriels.

a) Électrocatalyse

Les POM ont la capacité d'échanger rapidement et réversiblement un grand nombre d'électrons. De plus, leurs potentiels redox peuvent être choisis quasiment à volonté en faisant varier leur composition chimique et leur structure. Ceci leur confère des propriétés électrocatalytiques intéressantes, à la fois en réduction et en oxydation [139]. En effet, du fait de leur facile réductibilité, les POM sont couramment utilisés pour catalyser la réduction de divers substrats. Dans ce cas, le polyanion, réduit au niveau d'une électrode, est ensuite réoxydé en réduisant à son tour le substrat noté (S) étudié :

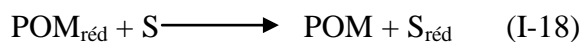
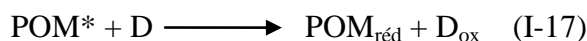


Ainsi, par exemple, une grande variété de polyanions de type Keggin ou Dawson présentent une activité électrocatalytique vis-à-vis de la réduction d'oxydes d'azote tels que les nitrites NO_2^- ou le monoxyde d'azote NO , et ce dès la première vague de réduction du POM [119, 123, 143].

En effet, les cycles voltampérométriques effectués après ajout de nitrites ou après saturation en monoxyde d'azote d'une solution de POM font apparaître une augmentation du courant cathodique au niveau de la première vague de réduction du polyanion ainsi qu'une disparition du pic retour, ce qui témoigne de la réduction électrocatalytique de l'oxyde d'azote par le polyanion. Alors que la réduction électrocatalytique du monoxyde d'azote se fait quel que soit le pH de la solution, il a été montré que l'efficacité catalytique pour la réduction des ions nitrite augmentait lorsque le pH diminuait [123]. L'électrocatalyse de la réduction des protons ou encore du dioxygène a également été reportée pour des POM à structure de type Keggin selon le même principe [144, 145].

b) Photocatalyse

La photosensibilité des POM suite à l'excitation dans l'UV leur permet également d'étendre leurs applications dans le domaine de la photocatalyse. En effet, l'illumination d'un POM en présence d'un donneur sacrificiel d'électrons noté (D) conduit à la réduction du polyanion. Celui-ci peut alors catalyser la réduction d'un substrat noté (S) et se réoxyder :



Ainsi, la photocatalyse présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'une électrode par l'emploi d'un donneur sacrificiel d'électrons. Ce sont essentiellement les travaux de Papaconstinou et al. qui illustrent ce domaine d'applications, même si actuellement de plus en plus d'équipes de recherche s'intéressent aux propriétés photocatalytiques des POM.

De nombreuses études montrent ainsi que les POM peuvent être employés dans des processus de réduction photocatalytiques d'ions métalliques tels que les ions argent, or, palladium, platine, mercure, cuivre, nickel... conduisant à la formation de nanoparticules métalliques [146-152].

Des études sur la photodécomposition de molécules organiques par voie oxydative ont ainsi permis de montrer la possibilité de dégrader des pesticides, tels que l'atrazine ou des dérivés chlorés du phénol, conduisant parfois jusqu'à une minéralisation totale (c'est-à-dire jusqu'à l'obtention de CO₂, de H₂O et d'anions inorganiques) [153-158].

c) Catalyse redox

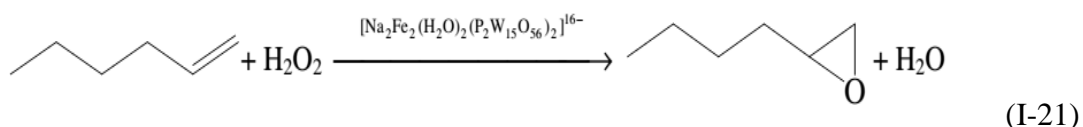
De nombreuses réactions redox peuvent être catalysées directement par les POM dans leur état d'oxydation naturel et dans leur état fondamental, et ce par simple réaction chimique, sans nécessité d'une activation extérieure, si ce n'est éventuellement une activation thermique. Dans ce cas, les polyanions réalisent essentiellement des réactions d'oxydation de divers substrats, organiques ou inorganiques. Ceci entraîne la réduction du POM qui est alors régénéré par réaction avec le dioxygène présent dans le milieu. Il est à noter que, souvent, ces réactions font intervenir dans leur mécanisme les formes protonées des POM :



Ainsi, R. Neumann et al. ont étudié l'activité catalytique du composé H₅[V₂PMo₁₀O₄₀] envers des réactions de déshydrogénation de diènes hexacycliques conduisant à la formation de composés aromatiques [159].

Les travaux de K. I. Matveev et al. ont par ailleurs permis de montrer que ce même POM en présence de PdCl_2 permet l'oxydation d'alcènes en aldéhydes ou cétones selon un mécanisme analogue au procédé Wacker utilisé industriellement et employant CuCl_2 à la place du polyanion [160].

C. L. Hill et al. ont quant à eux, étudié l'activité catalytique de POM sandwichs de type Dawson pour l'oxydation d'alcènes en époxydes [14]. Ainsi, le composé $[\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{36})_2]^{16-}$ permet l'oxydation de l'hex-1-ène avec un rendement de 99%, et sans produit d'oxydation secondaire indésirable (alcool, cétone...) :



Outre des exemples d'applications en chimie organique, des utilisations pour la catalyse en chimie minérale peuvent également être citées. Ainsi, C. L. Hill et al. ont utilisé différents POM pour l'oxydation catalytique du sulfure de dihydrogène H_2S , très toxique, en soufre S_8 [161].

Les travaux de K. I. Matveev et al. ont permis de montrer que le composé $\text{H}_7[\text{V}_4\text{PMo}_8\text{O}_{40}]$ possède des propriétés catalytiques vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone [160, 162].

d) Catalyse acido-basique

Alors que les applications catalytiques des POM les plus couramment rencontrées dans la littérature concernent des réactions impliquant des transferts d'électrons, comme en témoignent les exemples ci-dessus, les hétéropolyacides possèdent également des propriétés catalytiques acido-basiques intéressantes du fait de leur forte acidité, notamment pour des applications en synthèse organique [135]. Le principe de la catalyse est similaire à celui rencontré fréquemment en chimie organique pour les réactions catalysées en milieu acide par la présence de protons.

M. Misono et al. ont également montré l'activité catalytique d'hétéropolyacides vis-à-vis de réactions d'estérification entre des alcools et des acides carboxyliques [163]. Des réactions d'alkylation sur des noyaux aromatiques de type Friedel-Crafts peuvent également être catalysées par des POM de type Keggin, comme en témoignent les travaux de Y. Izumi et al [164].

I.3.11.2 Utilisation en sciences des matériaux

Les applications concernant la synthèse de nouveaux matériaux auxquels les POM apportent leurs propriétés, optiques ou magnétiques, se développent considérablement [165]. En effet, certains POM ont des propriétés photochromes, comme par exemple les polyoxomolybdates d'alkylammonium ((NH₃Pr)₆[Mo₇O₂₄], (NH₂Me₂)₄[Mo₆O₂₀]...) qui changent de couleur lorsqu'ils sont irradiés au niveau des transitions O → Mo [165,166]. L'hétéropolyacide H₃[PW₁₂O₄₀] possède, quant à lui, des propriétés électrochromes, puisqu'il change de couleur selon le potentiel appliqué [162].

Conclusion

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques (ex. coagulation-floculation), et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels.

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. Ainsi par exemple, le procédé de Fenton semble prometteur pour la dégradation des effluents chargés en colorants textiles. Cependant, l'inconvénient de cette méthode de traitement réside dans le rejet d'une quantité importante de boues Fe²⁺ et Fe³⁺, qui nécessite une séparation ou un retrait, ce qui augmente le coût opérationnel.

Ainsi, les polyoxométallates sont des composés présentant des structures moléculaires très particulières (Keggin, Wells-Dawson, Anderson) et des propriétés texturales intéressantes. Ils combinent entre les propriétés oxydo-réductrices et acido-basiques. Ces derniers sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants.

Par ailleurs, la possibilité d'incorporer dans leurs structures des éléments choisis à des fins catalytiques, a conduit à préparer des catalyseurs particulièrement efficaces pour les réactions d'oxydation en phase liquide avec le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène ou les peroxydes d'alkyles, conduisant à la génération des espèces actives extrêmement puissantes.

Dans ce qui suit, nous allons détailler l'état de l'art relatif au procédé d'oxydation catalytique en phase homogène en utilisant un catalyseur hétéropolyanionique de type Dawson, tout en expliquant les différentes réactions mises en jeu, ainsi que l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du procédé. Dans ce travail, c'est l'acide orange 7 et l'acide yellow 99 qui feront essentiellement l'objet de nos investigations pour les colorants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [2] M. Saquib, M. Muneer, TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet) in aqueous suspensions, *Dyes and Pigments*, 56 (2003) 37-49.
- [3] B. Merzouk, K. Madani, A. Sekki, Using electrocoagulation-electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater two case studies, *Desalination*, 250 (2010) 573-577.
- [4] A. Khaled, A. El-Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon, *Desalination*, 238 (2009) 210-232.
- [5] M. Sperandio, Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées, Thèse de doctorat INSA, Toulouse, 1998.
- [6] C. Bassompierre, Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 2007.
- [7] J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet, *Capteurs et mesures en biotechnologie*, Lavoisier, Paris, 1994.
- [8] Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP), 2002.
- [9] A. Benbekhma, Influence de l'ennoblissement des articles de coton sur le dégagement du formaldéhyde, Thèse de doctorat de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdès, 2008.
- [10] S. Rajgopalan, Water pollution problem in the textile industry and control, Trivedy RK Eds, *Pollution Management in Industries, Environmental Pollution*, Karad, India, (1995) 21-44.
- [11] T. Routh, Anaerobic treatment of vegetable tannery waste-water by UASB process, *Indian Journal of Environmental Protection*, 20 (2) (1998) 115-123.
- [12] M. Ali, T. R. Sreekrishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Advances in Environmental Research*, 5 (2001) 175-196.
- [13] D. W. Koplín, Pharmaceuticals hormones and other organic wastewater contaminants in U.S. streams: A national reconnaissance, *Environmental Science & Technology*, 36 (6) (1999- 2000) 1202-1211.
- [14] E. Zawlotzki guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton", Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-vallée, 2004.

- [15] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 n°4 (1986) 479-491.
- [16] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, Rome, 15th World Conference on Non Destructive Testing, (2000) 15-21.
- [17] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis, Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 85-94.
- [18] R. Perrin, J. P. Scharff, *Chimie industrielle*, 2^{ème} édition, Masson sciences, Dunod, 1999.
- [19] F. P. Van der Zee, Anaerobic azo dye reduction, Thèse de doctorat Wageningen University, Netherlands, 2002.
- [20] A. Zille, Laccase Reactions for Textile Applications, Thèse de doctorat de l'université Minho Escola of Engenharia, 2005.
- [21] M. Capon, V. Courilleau, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, 1999.
- [22] E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, M. A. Oturan, Degradation of azo dyes in water by electron-Fenton process, *Environmental Chemistry Letters*, 1 (2003b) 38-44.
- [23] Colour Index, Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists, 4th ed, Bradford and Research Triangle Park, NC, 2002.
- [24] R. Perrin, J. P. Scharff, *Chimie Industrielle*, 2^{ème} éd, Sciences SUP, Dunod, Paris, (2002) 1136.
- [25] A. Seyewetz, P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, Libraires de l'académie de médecine, Paris Masson, 1896.
- [26] K. Venkataraman, *The analytical chemistry of synthetic dyes*, National Chemistry Laboratory, Poona, India, 1901.
- [27] J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*, Thèse de doctorat de l'Université de Kingston, Ontario, Canada, 1998.
- [28] C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review of available technologies, *Chemical Engineering World* 32(7) (1997) 53-54.
- [29] A. B. Dos Santos, F. J. Cervantes, R. E. Yaya-Beas, J. B. Van Lier, Effect of redox mediator AQDS on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor, *Enzyme and Microbial Technology*, 33 (2003) 942- 951.
- [30] H. Zollinger, *Colour chemistry-synthesis, Properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publishers, New york, USA, 1987.
- [31] C. Galindo, Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂, Thèse de doctorat de l'Université de Mulhouse, 1998.
- [32] P. Pekakis, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Treatment of textile dye house wastewater by photocatalysis, *Water Research*, 40 (2006) 1276-1286.

- [33] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 140 (2001) 87-92.
- [34] N. M. Mahmoodi, Arami Mokhtar, Y. L. Nargess, S. T. Nooshin, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst, *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 191-196.
- [35] M. A. Brown, S. C. Devito, Predicting azo dye toxicity, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 23 (1993) 249-324, 12, 405-414.
- [36] H. S. Rosenkranz, G. Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphtholbased azo dyes, *Mutagenesis*, 5(2) (1990) 137-146.
- [37] P. Sandhu, J. K. Chipman, Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components, *Mutation Research*, 240 (1990) 227-236.
- [38] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker, A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data of aromatic aminosulfonic acids, *Food and Chemical Toxicology*, 30 (1992) 635-660.
- [39] K. T. Chung, E.G. Fulk, A.Y. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Journal of Applied and Environmental Microbiology*, 42 (1981) 641-648.
- [40] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges, Thèse de doctorat en Chimie, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, (1992) 193.
- [41] IARC, World Health organization, International Agency for research on Cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, Some industrial chemicals and dyestuff, Lyon, France, (1982) 29.
- [42] F. Rafii, J. D. Hall, C. E. Cernigalia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract, *Food and Chemical Toxicology*, 35 (1997) 897-901.
- [43] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [44] J. S. Bae, H. S. Freeman, Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*, *Journal of Dyes and Pigments*, 73 (2007) 126-132.
- [45] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004.
- [46] F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter, *Les eaux résiduaires industrielles*, Masson, 1977.
- [47] R.O. Yuseuf, J.A. Sonibare, Characterization of textile industries effluents in kaduna, Nigeria and pollution implications, *Global NEST International Journal*, 6 (2004) 212-221.
- [48] G. Kaushik, M. Gopal, I. S. Thakur, Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 4296-4305.
- [49] S. E. Manahan, *Environmental chemistry*, Lewis publishing, 6^e éd, Atlanta, GA, USA, 1994.

- [50] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, 1999.
- [51] C. Mills, R. J. Bull, K. P. Cantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts, *Maladies chroniques au Canada*, 19 (1998) 3.
- [52] M. C. Edelahi, Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer, Application aux herbicides phénylurées, Thèse de doctorat de l' Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [53] Y. Lee, G. He, A. J. Akey, R. Si, M. Flytzani-Stephanopoulos, I. P. Herman, Raman Analysis of Mode Softening in Nanoparticle $\text{CeO}_{2-\delta}$ and $\text{Au-CeO}_{2-\delta}$ during CO Oxidation, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 12952-12955.
- [54] W.H. Glaze, J. W. Kang, E. M. Aieta, Ozone-Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, *Proc. 2nd Int. Conf. on the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. Tek Tran Intern. Ltd, Edmonton, Alberta, April 233 (1987) 28-29.
- [55] E. M. Aieta, K. M. Regan, J. S. Lang, L. McReynolds, J. W. Kang, W. H. Glaze, Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot scale evaluations, *Journal of American Water Works Association*, 80 (1988) 64.
- [56] M. A. Al-Sawah, D. Richard, C. De Bellefon, J. M. Chovelon, C. Ferronato, Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO_2 , *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010) 502-507.
- [57] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- [58] L. Lopez Jorge, S. Garcia Einschlag Fernando, C. González Mónica, L. Capparelli Alberto, Oliveros Esther, M. Hashem Tarek, M. Braun André, Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137 (2000) 177-184.
- [59] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH, Germany, 2003.
- [60] D. F. Ollis, H. Al-Ekabi, Eds, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1993) 421-434.
- [61] D.W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, *Photocatalytic Detoxification of Polluted Aquifers: Novel Catalysts and Solar Applications*, D.G. Crosby. *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, Lewis Publishers, Boca Raton, (1994) 349-367.
- [62] J. R. Bolton, S. R. Cater, G. R. Helz, R. G. Zepp, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated waters, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, ed D.G. Crosby, Lewis Publishers, Boca Raton, USA, (1994) 467-490.

- [63] S. Bilal-Butt, M. Nasir Masood, Nasir Hayat Hengra, M. Mansha Ch, Gamma Radiolytic Degradation of 4-Chlorophenol Determination of Degraded Products with HPLC and GC-MS, *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 8 (1 & 2) (2007) 75-81.
- [64] T. Tasaki, T. Wada, K. Fujimoto, S. Kai, K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, M. Kukizaki, Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1103-1110.
- [65] A. C. Silva, J. S. Pic, Jr. G.L. Sant'Anna, M. Dezotti, Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) insaline media, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 965-971.
- [66] G. Li-Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G. Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 209-219.
- [67] R. Bauer, H. Fallmann, The photo-Fenton oxidation-a cheap and efficient wastewater treatment method, *Research on Chemical Intermediates*, 23(4) (1997) 341-354.
- [68] W. Spacek, R. Bauer, G. Heisler, Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, 30(3) (1995) 447-484.
- [69] M. S. Lucas, J. A. Peres, Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes and Pigments*, 74 (2007) 622-629.
- [70] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres (1^{re} partie), *Bios* 23 (1992a) 67-70.
- [71] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres (2^e partie), *Bios* 23 (1992b) 45-50.
- [72] G.U. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals(HO•/O•-) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical*, 17 (1988) 513-759.
- [73] L. R. Karam, D. S. Bergtolds, M. G. Simic, Biomarkers of HO radicals damage in-vivo. *Free Radical*, *The American Journal of Cancer Research*, 12/13 (1991)11-16.
- [74] J. Hoigne, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, *Water Science and Technology*, 35 (4) (1997)1-8.
- [75] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires, Thèse de doctorat, Institut national agronomique Paris Grignon, 2004.
- [76] M. Doré, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Technique et documentation, Lavoisier, Paris, (1989) 505.
- [77] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water-Treatment, *Chemical Reviews*, 93(2) (1993) 671-698.
- [78] M. Lapertot, A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process, Thèse doctorat de l'Université de Dijon, 2006.

- [79] V. M. Sarria Munoz, Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, Thèse de doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- [80] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Jr. Payawan, M. Straub, M. Wörner, A. M. Braun, A. Boukhenoufa, Contribution à l'étude de la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique (NaDBS) dans une suspension aqueuse de particules de TiO₂, Thèse de magister, Université de Constantine, 1998.
- [81] M. A. Oturan, J. J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method, *Pesticide Science*, 55 (1999) 558-562.
- [82] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) ; Application à la conception d'un photoréacteurs pilote, Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard- Lyon 1, 2006.
- [83] S. H. Kuo, Decomposition of dyes by titanium dioxide thin films prepared by sol gel method, Thèse doctorat de University of China, 2004.
- [84] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, A comparative study on oxidation of dispersed dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Research*, 35 (2001) 2129-2136.
- [85] M. Tzitzis, D.V. Vayenas, G. Lyberatos, Pretreatment of textile industry waste waters with ozone, *Water Science and Technology*, 28 (1994) 151-160.
- [86] A. B. C. Alvares, C. Dlapar, S. A. Parsons, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters, *Environmental Technology*, 22 (2001) 409-427.
- [87] N. H. Ince, G. Tezcanli, Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation, *Dyes and Pigments*, 49 (2001) 145-153.
- [88] D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, 79^e Ed, Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Company, 1999.
- [89] F. J. Benitez, J. L. Acero, F.J. Real, A. I. Leal The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Research*, 35 (2001) 1338-1343.
- [90] J. B. De HERIDIA, J. Torregrosa, R. Dominguez, J. A. Peres, Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.
- [91] M. M. Kondo, M. A. S. V. Arcos, T. Marco, M. T. Grassi, Dissolved organic carbon determination using FIA and photo-fenton reaction, *Brazilian Archives for Biology and Technology*, 45(2002) 81-87.
- [92] J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu, Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12(2005) 331-337.
- [93] W. G. Kuo, Decolorization dye wastewater with fenton's reagent, *Water Research*, 26 (1992) 881-886.

- [94] J. De Laat, G. T. Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$, *Chemosphere*, V 55 (2004) 715-723.
- [95] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (1996) 396-433.
- [96] N. Petit, *Couplage des procédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils*, Thèse de doctorat de l'Université de Rennes 1, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, 2007.
- [97] Y. Sun, J. J. Pignatello, Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environmental Science & Technology*, 27(1993)304-310.
- [98] F. Fdil, J.-J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, M. A. Oturan, Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Revue des sciences de l'eau*, 16 (2003) 123-142.
- [99] R. Venkatadri, R.W. Peters, Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 10 (1993) 107-131.
- [100] M. A. Oturan, J. Pinson, Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated $\text{HO}\cdot$ radicals, *New Journal of Chemistry*, 16 (1992) 705-710.
- [101] M. A. Oturan, *Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants*, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. G. Crini et P.M. Badot (Eds), Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, (2007) 305-352.
- [102] M. A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent, Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 96-102.
- [103] Y. P. Jeannin, The nomenclature of polyoxometalates: how to connect a name and a structure, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 51-76.
- [104] D. E. Katsoulis, A survey of applications of polyoxometalates, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 359-387.
- [105] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, Polyoxometalates: very large clusters-nanoscale magnets, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 239-271.
- [106] L. C. W. Baker, D. C. Glick, Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 3-49.
- [107] B. Dawson, The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallographica*, 6 (1953) 113-126.

- [108] R. Contant, Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds, *Inorganic Syntheses*, 27 (1990) 104-109.
- [109] R. Contant, R. Thouvenot, A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X=PV, AsV), *Inorganica Chimica Acta*, 212 (1993) 41-50.
- [110] J. P. Ciabrini, Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987.
- [111] R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, Iron-substituted Dawson-type tungstodiphosphates: synthesis, characterization, and single or multiple initial electronation due to the substituent nature or position, *Inorganic Chemistry*, 36 (22) (1997) 4961-4967.
- [112] R. G. Finke, B. Rapko, R. J. Saxton, P. J. Domaille, Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. III. Synthesis, characterization, ^{31}P , ^{29}Si , ^{51}V , and 1- and 2-D ^{183}W NMR, deprotonation, and H^+ mobility studies of organic solvent soluble forms of $\text{H}_x\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{x-7}$ and $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}^{x-9}$, *Journal of American Chemical Society*, 108 (11) (1986) 2947-2960.
- [113] R. G. Finke, M. W. Droege, Trivacant heteropolytungstate derivatives. 2. Synthesis, characterization, and ^{183}W NMR of $\text{P}_4\text{W}_{30}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{112}^{16-}$ (M = Co, Cu, Zn), *Inorganic Chemistry*, 22 (6) (1983) 1006-1008.
- [114] X. Zhang, Q. Chen, D. C. Duncan, C. F. Campana, C. L. Hill, Multiiron polyoxoanions. Syntheses, characterization, X-ray crystal structures, and catalysis of H_2O_2 -based hydrocarbon oxydations by $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{12-}$, *Inorganic Chemistry*, 36 (19) (1997) 4208-4215.
- [115] L. Ruhlmann, L. Nadjo, J. Canny, R. Contant, R. Thouvenot, Di- and Tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behaviour, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2002) 975-986.
- [116] X. Zhang, T. M. Anderson, Q. Chen, C. L. Hill, A baker-Figgis isomer of conventional sandwich polyoxometalates. $\text{H}_2\text{Na}_{14}[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{NaOH})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$, a Diiron catalyst for catalytic H_2O_2 -based epoxydation, *Inorganic Chemistry*, 40(3) (2001) 418-419.
- [117] L. Ruhlmann, J. Canny, R. Contant, R. Thouvenot, Di- and Tricobalt Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior of $\text{Na}_{18}[(\text{NaOH})_2\text{Co}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ and $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH})\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$, *Inorganic Chemistry*, 41(15) (2002) 3811-3819.
- [118] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, C. Giménez-Saiz, H.U. Güdel, A. Sieber, R. Bircher, H. Mutka, Magnetic polyoxometalates: anisotropic exchange interactions in the Co^{II}_3 moiety of $[(\text{NaOH})\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, *Inorganic Chemistry*, 44 (10) (2005) 3389-3395.
- [119] L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, J. Canny, R. Thouvenot, Electrochemical and electrocatalytical investigations of the trimanganese sandwich complex

- $\text{NaMn}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 603 (2007) 260-268.
- [120] L. Ruhlmann, J. Canny, J. Vaissermann, R. Thouvenot, Mixed-metal sandwich complexes $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Mn}$): synthesis and stability. The molecular structure of $[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{14-}$, Dalton Transactions, (2004) 794-800.
- [121] I. M. Mbomekalle, R. Cao, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, M. Ammam, B. Keita, L. Nadjo, T. M. Anderson, Synthesis, structural characterization, and electrocatalytic studies of $\alpha\beta\beta\alpha$ - $(\text{Zn}^{\text{II}}\text{OH}_2)_2(\text{Fe}^{\text{III}})_2(\text{X}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2^{14-}$ ($\text{X} = \text{P}$ or As), Comptes Rendus Chimie 8 (2005) 1077-1086.
- [122] L. Ruhlmann, C. Costa-Coquelard, J. Canny, R. Thouvenot, Mixed-metal Dawson sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behaviour of $\text{Na}_{16}[\text{M}^{\text{II}}\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ and Cd), European Journal of Inorganic Chemistry, (2007) 1493-1500.
- [123] L. Ruhlmann, G. Genet, Wells-Dawson-derived tetrameric complexes $\{\text{K}_{28}\text{H}_8[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Ti}_3\text{O}_{60.5}]_4\}$: electrochemical behaviour and electrocatalytic reduction of nitrite and of nitric oxide, Journal of electroanalytical chemistry, 568 (2004) 315-321.
- [124] J. Berzelius, Pogg. Ann, 6 (1826) 369.
- [125] J. F. Keggin, Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid, Nature (1933) 908-909.
- [126] K. Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, The crystal structure of $\beta\text{-K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, containing an isomer of the Keggin ion, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 48 (11) (1975) 3146-3151.
- [127] A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, About the Keggin isomers: crystal structure of $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, the γ -isomer of the Keggin ion. Synthesis and ^{183}W NMR characterization of the mixed $\gamma\text{-}[\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($n = 4$ or 6), Inorganic Chemistry, 40 (9) (2001) 2000-2004.
- [128] J. S. Anderson, Constitution of the poly-acids, Nature, 140 (1937) 850.
- [129] H. T. Evans Jr, The crystal structure of ammonium and potassium molybdotellurates, Journal of American Chemical Society, 70 (3) (1948) 1291-1292.
- [130] H. T. Evans Jr, The molecular structure of the hexamolybdotellurate ion in the crystal complex with telluric acid, $(\text{NH}_4)_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot\text{Te}(\text{OH})_6\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallographica B30 (1974) 2095-2100.
- [131] I. Lindqvist, Arkiv kemi, 5 (1952) 247.
- [132] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure, Inorganic Chemistry, 22 (1983) 207-216.

- [133] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jenthof, H. Knözinger, R. Schlögl, Thermally and chemically induced structural transformations of Keggin-type heteropoly acid catalysts, *Applied Catalysis A : General*, 210 (2001) 13–34.
- [134] M. Misono, Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state, *Chemical Communications*, (2001)1141-1152.
- [135] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chemical Reviews* 98 (1) (1998) 171-198.
- [136] F. Cavani, Heteropolycompound-based catalysts: A blend of acid and oxidizing properties, *Catalysis Today*, 41 (1998) 73.
- [137] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer-Verlag, 1983.
- [138] E. Papaconstantinou, Photochemistry of polyoxometallates of molybdenum and tungsten and/or vanadium, *Chemical Society Reviews*, 18 (1989) 1-31.
- [139] M. Sadakane, E. Steckhan, Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 219-237.
- [140] K. Nomiya, Y. Sugie, K. Amimoto, M. Miwa, Charge-transfer absorption spectra of some tungsten(VI) and molybdenum(VI) polyoxoanions, *Polyhedron*, 6 (3) (1987) 519-524.
- [141] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $H_{3+x}PM_{12-x}V_xO_{40} \cdot 13-14H_2O$ ($M = Mo, W; x = 0-1$), *Journal of Materials Chemistry*, 2 (1992) 971.
- [142] R. Massart, *Ann. Chim.* 3 (1968) 507.
- [143] S. Dong, X. Xi, M. Tian, Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropoly anion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385 (2) (1995) 227-233.
- [144] B. Keita, L. Nadjo, Electrocatalysis by electrodeposited heteropolyanions and isopolyanions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 227 (1987) 265-270.
- [145] B. Keita, M. Benaïssa, L. Nadjo, R. Contant, Dioxygen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substitutes heteropolyanions, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 663-668.
- [146] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Reduction and recovery of metals from aqueous solutions with polyoxometallates, *New Journal of Chemistry*, 25 (2001) 361-363.
- [147] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers, *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (11) (2002) 1911-1914.
- [148] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalytic reduction and recovery of copper by polyoxometalates, *Environmental Science Technology*, 36 (24) (2002) 5355-5362.
- [149] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalytic reduction-recovery of silver using polyoxometalates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42 (2003) 305-315.

- [150] A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Selective photocatalytic reduction-recovery of palladium using polyoxometallates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 52 (2004) 41-48.
- [151] E. Gkika, A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalytic reduction and recovery of mercury by polyoxometalates, *Environmental Science Technology*, 39 (11) (2005) 4242-4248.
- [152] A. Troupis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles, *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 851-857.
- [153] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Delaire, Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate, *Catalysis Today*, 54 (1999) 297-307.
- [154] I. Texier, C. Giannotti, S. Malato, C. Richter, J. Ouazzani, J. Delaire, Potential applications of solar reactions photocatalysed by the decatungstate anion, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96 (1999) 430-436.
- [155] I. Texier, J. Ouazzani, J. Delaire, C. Giannotti, Study of the mechanisms of the photodegradation of atrazine in the presence of two photocatalysts : TiO_2 and $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$, *Tetrahedron*, 55 (1999) 3401-3412.
- [156] E. Androulaki, A. Hiskia, D. Dimotikali, C. Minero, P. Calza, E. Pelizzetti, E. Papaconstantinou, Light induced elimination of mono- and polychlorinated phenols from aqueous solutions by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. The case of 2,4,6-trichlorophenol, *Environmental Science Technology*, 34 (10) (2000) 2024-2028.
- [157] A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig, E. Papaconstantinou, Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates, *Environmental Science Technology*, 35 (11) (2001) 2358-2364.
- [158] S. Antonaraki, E. Androulaki, D. Dimotikali, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photolytic degradation of all chlorophenols with polyoxometallates and H_2O_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148 (2002) 191-197.
- [159] R. Neumann, M. Lissel, Aromatization of hydrocarbons by oxidative dehydrogenation catalyzed by the mixed addenda heteropoly acid $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, *The Journal of Organic Chemistry*, 54 (19) (1989) 4607-4610.
- [160] I. V. Kozhevnikov, $\text{PMo}_{12}^{-n}\text{VnO}_{40}^{(3+n)-}$ heteropolyanions as catalysts for aerobic oxidation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 117 (1997) 151-158.
- [161] M. K. Harrup, C. L. Hill, Polyoxometalate catalysis of the aerobic oxidation of hydrogen sulfide to sulphur, *Inorganic Chemistry*, 33 (24) (1994) 5448-5455.
- [162] S. N. Pavlova, L. I. Kuznetsova, K. I. Matveev, V. A. Sazonov, V. V. Popovskii, E. G. Zhizhina, V. B. Fenelonov, V. Y. Gavrilov, Characteristics of catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation obtained by supporting palladium and heteropolyacid on silica gel, *Kinetics and Catalysis*, 28 (2) (1987) 373-379.

-
- [163] C. W. Hu, M. Hashimoto, T. Okuhara, M. Misono, Catalysis by heteropoly compounds. XXII. Reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid-phase. Effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom, *Journal of Catalysis*, 143 (2) (1993) 437-448.
- [164] Y. Izumi, M. Ogawa, K. Urabe, Alkali metal salts and ammonium salts of Keggin-type heteropolyacids as solid acid catalysts for liquid-phase Friedel-Crafts reactions, *Applied Catalysis A : General*, 132 (1995) 127-140.
- [165] T. Yamase, Photo-and electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chemical Reviews*, 98 (1) (1998) 307-325.
- [166] T. Yamase, T. Ikawa, H. Kokado, E. Inoue, Photochromism of dimethylammonium molybdate, *Chemistry Letters*, (1973) 615-616.
- [162] B. Tell, S. Wagner, Electrochromic cells based on phosphotungstic acid, *Applied Physics Letters*, 33 (9) (1978) 837-838.

CHAPITRE II :

MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE II :

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour notre étude sera présenté. Le matériel comprend principalement les réactifs chimiques et le dispositif expérimental. Par la suite, les protocoles expérimentaux seront décrits en détail. Enfin, nous préciserons les méthodes analytiques que nous avons employées.

II.1 Produits chimiques

II.1.1 Réactifs

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau (II.1) ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH.

Tous ces composés sont utilisés sans purification préalable. Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions est réalisée en utilisant de l'eau distillée.

II.1.2 Propriétés physico-chimiques des polluants modèles

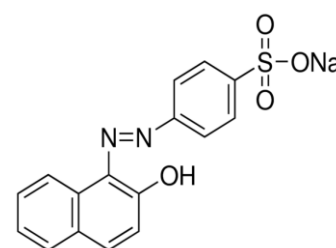
Comme mentionné dans le tableau (II.1), les molécules cibles de l'étude appartiennent à la famille des colorants azoïques. Il s'agit respectivement de l'Acid Orange 7 (AO7) et de l'Acid Yellow 99 (AY99), dont leurs propriétés physico-chimiques et structures moléculaires sont présentées dans les tableaux (II.2 et II.3).

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

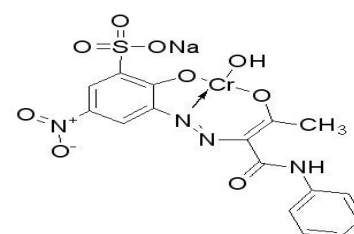
Composés	Formule	Pureté	Provenance	Utilisation
Molécules cibles				
Acid orange 7	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	90%	Sigma-Aldrich	Composés cibles
Acid Yellow 99	$C_{16}H_{13}CrN_4NaO_8S$	40%	Sigma-Aldrich	
Réactifs chimiques				
Tungstate de sodium	Na_2WO_4	99%	Fluka	Synthèse des POMs
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl (solide)	99,98%		
Chlorure de potassium	KCl	≥99%	Sigma-Aldrich	
Tris(hydroxyméthyl)aminométhane	$NH_2C(CH_2OH)_3$	≥99,8%		
Carbonate de potassium	K_2CO_3	99,99%		
Molybdate de lithium	Li_2MoO_4	99,9%	Sigma-Aldrich	
Bicarbonate de potassium	$KHCO_3$	≥99,5%	Fluka	
Ethanol	C_2H_6O	99%		
Diéthyléther	$C_4H_{10}O$	99,5%	Sigma-Aldrich	
Chlorure de fer	$FeCl_3$	≥ 97 %		
Bromure de potassium	KBr	99%	Riedel de Haën	Iodométrie (Dosage de H_2O_2)
Iodure de potassium	KI	>99%	Riedel de Haën	
Heptamolybdate d'ammonium	$(NH_4)_6Mo_7O_{27}, 4H_2O$	99%	Chimie Plus	
Chlorure de sodium	NaCl	99%	Acros Organics	Réactifs
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	99%	Riedel de Haën	
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	≥ 97%		
Sulfate de calcium	$CaSO_4$	99%	Sigma-Aldrich	
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	35%	Merck	Réactif de réaction d'oxydation
Acide/base				
Acide chlorhydrique	HCl	99%	Acros Organics	Ajustement du pH
Acide sulfurique	H_2SO_4	95-97%	Biochem	
Acide phosphorique	H_3PO_4	99%	Merck	
Hydroxyde de sodium	NaOH	99%	Acros Organics	

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'Acid Orange 7.

Nom	Acide Orange 7
Famille	Azoïque
Formule moléculaire	$C_{16}H_{11}N_2NaSO_4$
synonyme	Orange II
Masse molaire (g/mol)	350,33
Solubilité dans l'eau (g/L)	116
λ_{max} (nm)	485

**Structure chimique****Tableau II.3** : Propriétés physico-chimiques de l'Acid Yellow 99.

Formule moléculaire	$C_{16}H_{13}CrN_4NaO_8S$
Synonyme	Yellow GR
Stockage	Température ambiante
Masse molaire (g/mol)	496,35
Apparence	Jaune à brun foncé
Couleur Index	13900
λ_{max} (nm)	450

**Structure chimique**

Suite à la présentation des divers produits chimiques employés dans cette étude, il convient également de passer en revue les méthodes de préparation des matériaux et le matériel employés lors de cette étude.

II.2 Synthèses et caractérisation des hétéropolyanions

II.2.1 Protocoles expérimentaux

Le nombre croissant de publications décrivant les différentes stratégies de préparation de POMs [1] montre l'importance de ces composés, due à leur vaste domaine d'application potentielle.

L'étude s'est ici focalisée sur le développement d'un composé tungstophosphorique de la famille de Dawson, en améliorant ces performances catalytiques par sa combinaison à des métaux de transition. Contant et al. ont d'ailleurs montré qu'il était possible de substituer de 1 à 6 centres tungstiques par des centres molybdiques de manières très sélectives [2].

En effet, il est bien connu que les complexes des métaux de transition ont des propriétés intéressantes dans la catalyse [3]. En conséquent, l'insertion de cation métallique Fe^{3+} dans la structure hétéropolyanionique qui contient le tungstène et le molybdène, améliore le pouvoir catalytique de cette dernière [4]. Notre travail s'est porté sur la synthèse des hétéropolyanions tungstodiphosphates riches en Mo et /ou substitués par l'ion métallique Fe^{3+} .

Les méthodes de synthèses des différents composés utilisés dans cette étude sont très bien connues, de plus elles ont été optimisées ces dernières années [5-8].

Les principales étapes de préparation sont les suivantes:

- La préparation du sel hétéropolyanionique (espèce saturé) ;
- L'extraction de l'hétéropolyacide par la méthode dite « éthérate » ;
- La synthèse du complexe substitué, par l'addition d'un sel métallique sur la forme acide de l'hétéropolyanion.

II.2.1.1 Préparation de l'hétéropolyanion saturé $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$, a été effectuée conformément à la procédure établie par R. Contant et J. P. Ciabrini [6]. Cette dernière consiste à acidifier une solution constituée des oxoanions WO_4^{2-} .

La principale réaction chimique qui a lieu est la suivante:



Mode opératoire

Le sel hétéropolyanionique $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$ est obtenue par un chauffage au reflux pendant 4 heures d'une solution de 125 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 250 ml d'eau distillée et 105 ml H_3PO_4 (85%). La solution obtenue à la fin du temps de réaction, est refroidie à température ambiante.

Le produit formé est précipité par 50g de NH_4Cl , puis récupéré par filtration et lavé par une solution de 12,5 g de NH_4Cl dans 50 ml d'eau.

Le produit est redissous dans 125 ml d'eau en chauffant à une température comprise entre 40-45°C.

Après refroidissement, le produit est précipité par 20 g de KCl. Le sel récupéré par filtration est redissous dans 125 ml d'eau à 80° C, la solution ainsi obtenue est abandonnée à température ambiante. Au bout de 2 heures, un sel blanc se dépose sous forme d'aiguilles : il s'agit de $K_{14}P_5W_{30}O_{110}, nH_2O$ [3] qui sera éliminé par filtration.

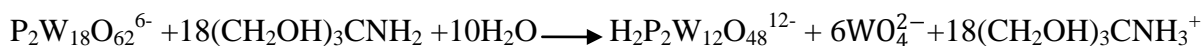
L'addition de 125g de KCl au filtrat, permet d'obtenir le mélange des isomères ($\alpha+\beta$) $K_6P_2W_{18}O_{62}$ [9]. Le mélange ($\alpha+\beta$) $K_6P_2W_{18}O_{62}$ est traité dans 125 ml d'eau chaude à reflux pendant 6 heures, pour convertir l'isomère β en α . Après refroidissement, 12,5 g de KCl sont ajoutés. L'isomère α $K_6P_2W_{18}O_{62}$ est récupéré par filtration, puis laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours.

II.2.1.2 Synthèse de l'hétéropolyanion mixte saturé $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$

Les dérivés molybdiques de la famille polytungstate de Dawson sont bien connus et leurs voies de synthèses sont particulièrement aisées à mettre en place afin d'obtenir un produit pur (Figure II.2) [5-7]. Les molybdotungstophosphates sont obtenus en solution en traitant le dérivé lacunaire correspondant par une solution de molybdate de lithium en milieu acide, cette méthode consiste à remplacer les groupements tungstiques par les groupements molybdiques [10].

II.2.1.3 Préparation du composé hexavacant $H_2P_2W_{12}O_{48}^{12-}$

La synthèse des différents dérivés lacunaires se fait par action d'une base plus ou moins forte suivant le nombre de lacunes voulues (Figure II.1) [11]. Le α - P_2W_{12} s'obtient par hydrolyse alcaline par action successive de deux bases : le trishydroxyméthylaminométhane (THAM) puis le carbonate de potassium. Il en résulte la perte de six entités WO_x sur une « face » du HPA : une de chaque chapeau et deux de chaque couronne. Selon la réaction suivante :



Mode opératoire

40g de αP_2W_{18} , dissous dans 150 ml d'eau, sont traités par 100 ml d'une solution de tris (hydroxy méthyl) aminométhane (2M) pendant 30 minutes. Le produit formé est précipité par 40g de KCl, puis 100 ml d'une solution de K_2CO_3 (2M). Le précipité blanc cristallin qui apparaît est filtré puis lavé avec une solution saturée de KCl puis à l'alcool éthylique et séché à l'air libre [12].

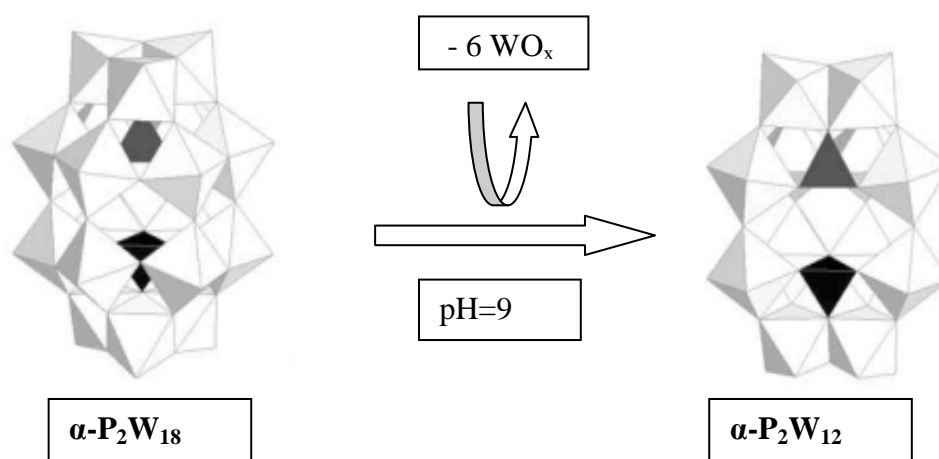


Figure II.1: Schéma présentant la voie de synthèse de l'espèce lacunaire.

Mode opératoire

Pour préparer le composé mixte $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$, une solution préparée contenant un mélange de 45 ml de molybdate de lithium (1M), 337,5 ml de HCL dilué au tiers et 30g du sel $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}$ sous agitation vigoureuse, une solution jaune bouton d'or bien limpide est obtenue. L'ajout de 45g de KCl conduit à la précipitation du $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$. Le précipité obtenu au bout d'un quart d'heure est laissé à l'air libre pour sécher [10].

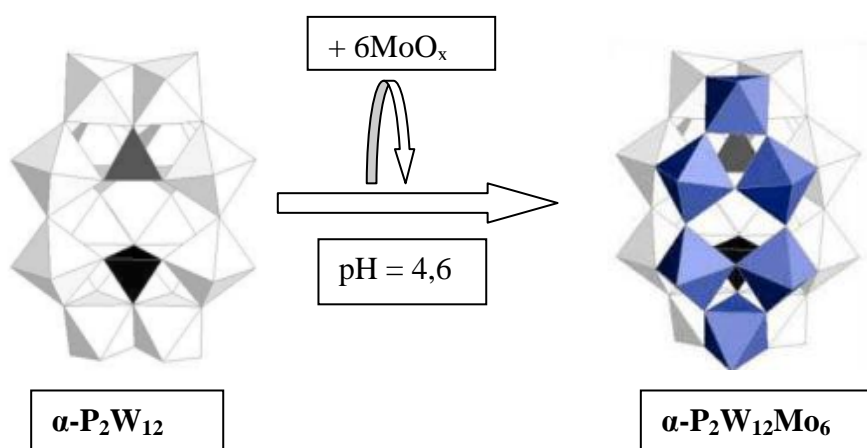


Figure II.2: Schéma de synthèse de l'espèce mixte.

II.2.1.4 Préparation des formes acides des hétéropolyanions saturés

Les hétéropolyacides sont obtenus par la méthode "éthérate" [13,14], par échange d'ions. C'est une méthode d'extraction, qui nécessite une solution aqueuse fortement acidifiée de l'hétéropolyanion (à partir d'une solution aqueuse soluble du sel hétéropolyanionique) qui est agitée avec de l'éther diéthylique pour obtenir trois phases: une couche d'éther supérieure, une couche aqueuse et une couche dense qui contient un éthérate de l'hétéropolyacide.

L'éthérate est décomposé avec de l'eau et la solution est évaporée jusqu'à cristallisation de la forme acide, conduit aux composés : $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ et $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, nH_2O$.

Mode opératoire

Le mode opératoire est identique pour les deux sels hétéropolyanioniques saturés $K_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ et $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, nH_2O$. Ce dernier consiste à dissoudre 10 g de sel de potassium des HPAs dans 50 ml HCl (0,5N). La solution obtenue est mélangée avec 30 ml d'HCl concentré et 100 ml d'éther. Agiter puis laisser déposer la phase dense au sein d'une ampoule à décanter. Extraire l'hétéropolyacide du bas de l'ampoule. Aux 10 ml d'hétéropolyacide récupérés, ajouter 5 ml d'eau puis agiter. Abandonner ensuite la solution à l'air libre pendant cinq jours.

II.2.1.5 Préparation des hétéropolyanions substitués

L'addition des ions métalliques sur la forme acide de l'hétéropolyanion en solution, dans des proportions stoechiométriques connues (3/1 pour notre composé) conduit à la substitution de certains protons par ces ions métalliques [15].

Mode opératoire

a) Préparation de $HFe_{2,5}P_2W_{18}O_{61}, 23H_2O$

5 g (1,088 mmol) de $H_6P_2W_{18}O_{62}$ sont dissous dans 20 ml d'eau à température ambiante. Puis 0,592g de $FeCl_3, 6H_2O$ (3,26 mmol) sont ajoutés, durant 10 minutes d'agitation. Des cristaux jaunes-bruns ont été obtenus après une semaine de cristallisation, par une lente évaporation.

b) Préparation de $H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}, 22H_2O$

5 g (1,2 mmol) de $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ sont agités énergiquement dans 20 ml d'eau puis on ajoute 0,541g de $FeCl_3, 6H_2O$ (3,56 mmol). Des cristaux de couleur jaune foncée ont été obtenus après une évaporation naturelle pendant une semaine.

II.2.2 Techniques de caractérisation des hétéropolyanions préparés

L'identification des espèces formées a été effectuée en combinant diverses techniques de caractérisation spectroscopique telles que l'UV-Visible, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la Spectroscopie Infrarouge IR. Ainsi que pour l'étude des propriétés électrochimiques, nous avons fait appel à la voltammétrie cyclique.

Les différentes techniques d'analyse utilisées dans ce travail sont présentées en aperçu dans l'annexe.

II.3 Evaluation des performances catalytiques des HPAs en oxydation des colorants organiques par le peroxyde d'hydrogène

II.3.1 Choix des polluants modèles

Dans la catégorie des colorants synthétiques pour textiles, les teintures azotées constituent plus de la moitié de la production globale (700,000 tonnes par an) [16]. Cependant, ces colorants tels que : l'Acide Orange 7 (AO7) et l'Acide Yellow 99 (AY99) sont couramment utilisés dans les industries pharmaceutiques, alimentaires, cosmétiques et textiles, notamment dans la teinture de la soie, de la laine et du cuir mouvant [17-20].

Pendant les procédures de teinture, environ 15 % de ces colorants se retrouvent dans les eaux usées [16]. La grande stabilité chimique, biochimique et photochimique des colorants synthétiques modernes, rend leur présence dans le milieu aquatique inacceptable, non seulement parce qu'ils constituent une menace importante pour la vie aquatique, mais aussi parce qu'ils présentent un risque potentiel pour la santé humaine [21-25]. Ces deux colorants cités, peuvent causer des problèmes de santé au niveau des yeux, de la peau et de la muqueuse ainsi que l'irritation des voies respiratoires supérieures : maux de tête sévères, nausées, méthémoglobinémie, tumeurs, maladies hydriques telles que la dermatite, etc. [26, 27].

Afin d'examiner les taux d'oxydation catalytique en utilisant des polyoxotungstates en présence de peroxyde d'hydrogène, les deux colorants azoïques : AO7 et AY99, ont été sélectionnés comme modèle de colorants textiles polluants dans cette étude en raison de leurs applications répandues et leur commercialisation importante, ainsi que leur disponibilité facile. Toutefois, dans la littérature, on s'aperçoit que les études consacrées à la dégradation de l'AO7 sont nombreuses par rapport à l'AY99.

L'AO7: $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ sel monosodique de l'acide ((hydroxy-2 naphthalenyl)-1 azo)-4 benzenesulfonique, aussi appelé Orange II, est l'un des colorants produit en grande quantité dans le monde. La substitution ortho a tendance à stabiliser ce colorant grâce à la formation de la forte liaison interne ainsi que la tautomérie qui inhibe l'ionisation, l'abstraction de l'hydrogène et même l'isomérisation cis-trans étant commun pour de nombreux colorants azoïques et azobenzènes [28]. L'AO7 résiste à l'irradiation visible proche de la lumière UV (300 nm $<\lambda<$ 400 nm), la biodégradation, l'action de O_2 , H_2O_2 , les acides et bases communs, représentant ainsi un polluant modèle réfractaire typique [28,29]. Seule l'ozonolyse à haute dose ainsi que les processus d'oxydation avancée à base de radicaux libres, tels que le traitement photochimique induit par l' H_2O_2 en présence des réactions Fenton et de Photo-Fenton, ont conduit à la décomposition de l'AO7 [28, 30-44], son oxydation non catalysée [33] et catalysée [35, 42,45] dans l'eau sous-critique via les métaux de transition et les oxydes métalliques supportés a déjà été étudiée dans le passé, d'où cette étude va ajouter une contribution importante à ce domaine.

L'AY99: $C_{16}H_{13}CrN_4NaO_8S$ Sodium hydroxyl[2-hydroxy-5-nitro-3-[[2-oxo (phenylcarbamoyl) propyl]azo]benzenesulphonato(3-)]chromate(1-), est un composé aromatique coloré caractérisé par la présence d'un groupe hydroxyle ortho au groupe azoïque qui nécessite la présence de chrome [46-47,19]. Cependant, on sait qu'une réduction incomplète du dichromate pourrait conduire à la libération du sel toxique au chrome (VI) dans l'environnement [48]. Par conséquent, les eaux usées contenant ce colorant doivent être traitées avant leur décharge.

Parmi les méthodes appliquées pour la décoloration de l'AY99 qui ont été examinées, on distingue: l'adsorption en utilisant la fibre de coco et le coton [49-51], l'adsorption sur la sépiolite de dodécyléthylidiméthyl ammonium (DEDMA) étudiées en solution aqueuse [52] et la décoloration photocatalytique des solutions AY99 sous l'action du rayonnement solaire en utilisant le ZnO ainsi que le TiO_2 - β -cyclodextrine comme photocatalyseurs [53,54].

II.3.2 Dispositif expérimental

L'oxydation catalytique de l'AO7 et de l'AY99 en présence de H_2O_2 , en utilisant un HPA comme catalyseur a été réalisée dans un réacteur discontinu (Figure II.3), de volume de 500ml, le volume de la solution étudié est fixé à 100 ml et à une concentration de 30 mg.L^{-1} pour toutes les expériences. La réaction a été réalisée sous une température ambiante et sous une agitation modérée à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant (IKAMAG).

Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode reliée au pH mètre (EUTCH INSTRUMENTS). Il est à noter que le contrôle de la température a été effectué par une simple lecture au thermomètre ou bien à l'aide de la sonde de température reliée au pH mètre.

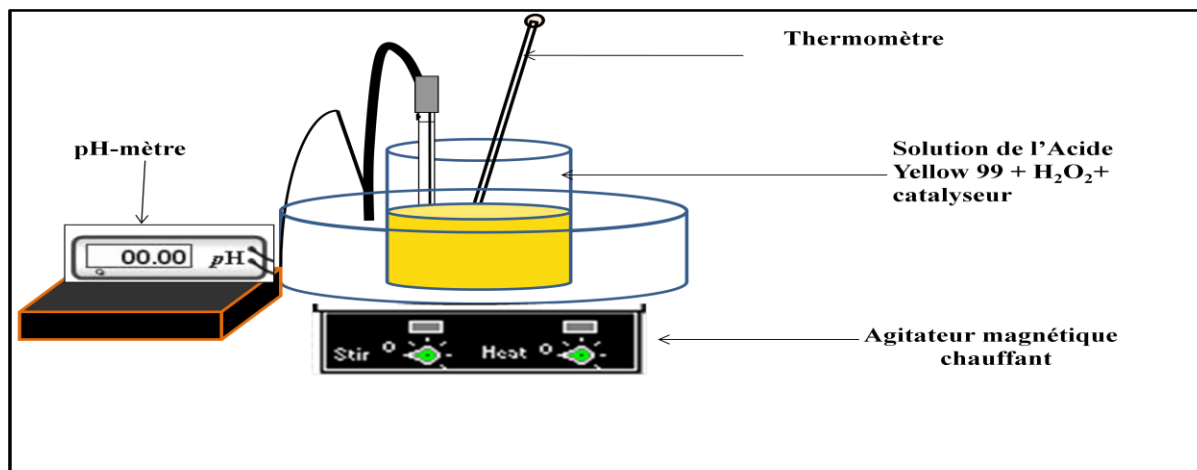


Figure II.3 : Dispositif expérimental de l'oxydation catalytique.

II.3.3 Prélèvement et traitement des échantillons

Il s'agit ici de décrire la manière dont les solutions modèles sont préparées et la façon dont les courbes d'étalonnage sont obtenues.

II.3.3.1 Préparation des solutions

Les solutions mères en Acid Orange 7 ($2,85 \cdot 10^{-4} \text{M}$) et en Acid Yellow 99 ($2,01 \cdot 10^{-4}$) ont été préparées par dissolution de 0,1g de colorant dans 1L d'eau distillée. Elles sont ensuite homogénéisées par agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète du colorant.

II.3.3.2 Dosage des colorants

a) Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Pour suivre la cinétique de l'oxydation des colorants, nous avons procédé à un prélèvement d'échantillon chaque 10 minutes. La concentration est déterminée en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption caractéristique de chaque colorant. A cet égard, les spectres UV-Vis de l'Acid Orange 7 (Figure II.4) et de l'Acid Yellow 99 (Figure II.5) ont été examinés.

Les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Cole-Parmer JENWAY 6705 UV-Visible dans le domaine (190-1100 nm).

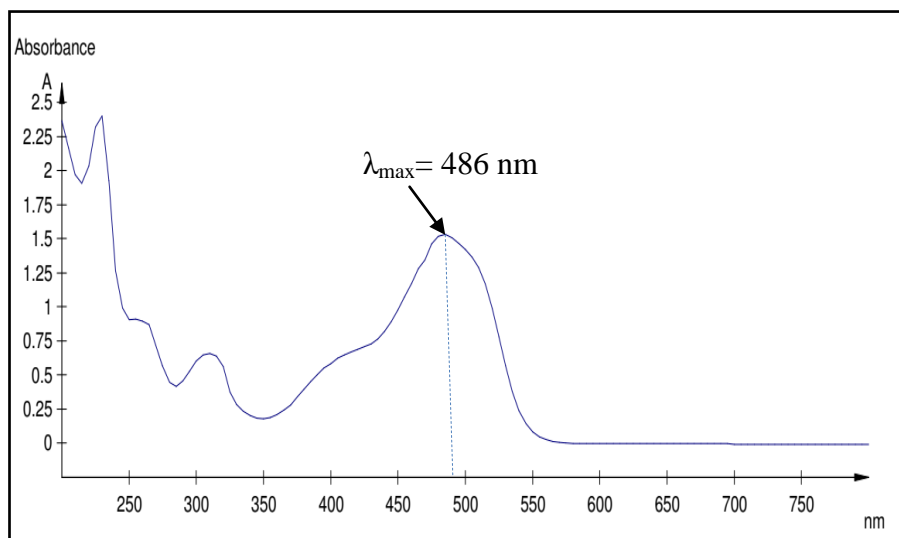


Figure II.4 : Spectres UV-Vis de l'Acide Orange 7.

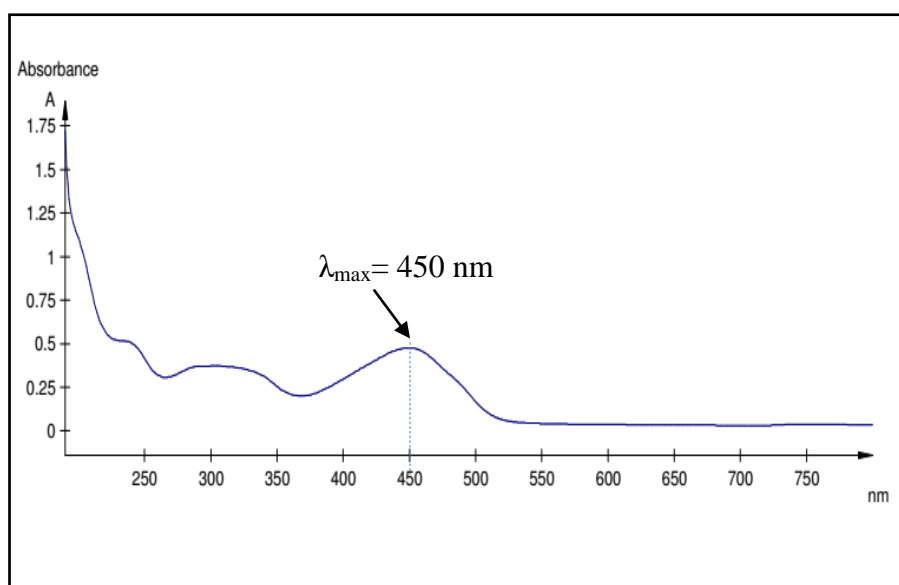


Figure II.5 : Spectres UV-Vis de l'Acide Yellow 99.

Les différents échantillons d'AO7 et d'AY99 prélevés au cours du traitement ont été analysés à une longueur d'onde égale à 486 nm et 450 nm correspondante respectivement à l'absorbance maximale des deux colorants.

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage

L'évolution de la concentration au cours de la réaction d'oxydation a été calculée à l'aide de la courbe de calibration construite à partir de la mesure d'absorbance des solutions étalons dont les concentrations varient de (1-30 mg/L), les solutions filles des deux colorants, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnage reliant la concentration en fonction de l'absorbance lue sur le spectrophotomètre UV-Vis illustrées sur les figures (II.6 et II.7) ci-dessous, ont été établies par application de la loi de Beer-Lambert, à partir de l'équation (II.1) suivante :

$$DO_{\lambda}=A = -\log(I/I_0) = \varepsilon.C.L.d \quad (II-1)$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution ;

A : Absorbance ou densité optique (sans unité) ;

I et **I₀** représentent respectivement, l'intensité lumineuse émise par la lampe ayant traversé l'échantillon et l'intensité initiale ;

L : trajet optique (dans notre cas L=10 mm) ;

ε: Coefficient d'extinction molaire du composé ;

d: Facteur de dilution.

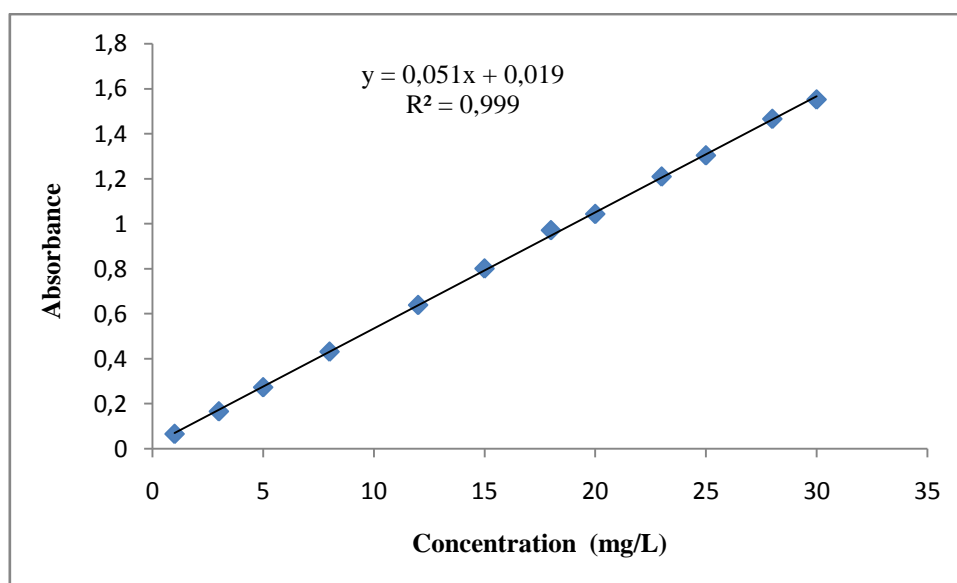


Figure II.6: Courbe d'étalonnage de l'Acid Orange 7 au maximum d'adsorption.

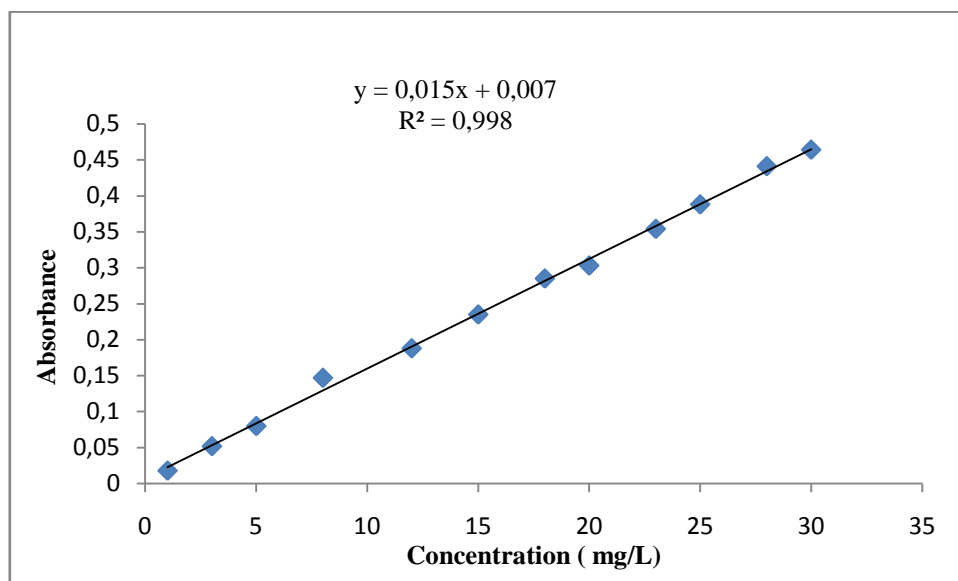


Figure II.7: Courbe d'étalonnage de l'Acid Yellow 99 au maximum d'adsorption.

II.3.4 Dosage du peroxyde d'hydrogène

La quantité du peroxyde d'hydrogène (introduite et résiduelle) au cours de la réaction de l'oxydation a été déterminée par la méthode iodométrique [55]. La réaction a eu lieu directement dans la cuve spectrophotométrique en quartz de 1 cm de trajet optique dans laquelle une solution contenant 1000 μL de KI (0,1 M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,01 M) est préalablement introduite et à laquelle sont ajoutés immédiatement 200 μL de H_2O_2 ou de l'échantillon prélevé. Tout de suite, le mélange est vigoureusement agité et laissé à l'abri de la lumière. L'absorbance est mesurée après (5-10) minutes afin que la réaction soit globale par spectrophotométrie à 353 nm ($\epsilon = 26033$ L/mol.cm) [56-58]. La concentration en H_2O_2 est déduite de la loi de Beer-Lambert (II-1).

II.3.5 Procédure expérimentale

Après avoir préparé la solution du colorant étudié à une concentration connue, on l'introduit dans le réacteur d'oxydation. Puis pour ajuster le pH de la solution, on utilise l'acide pour le milieu acide et une base pour le milieu basique, sous agitation pour obtenir une solution homogène. La réaction d'oxydation catalytique consiste à injecter le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à une concentration connue dans la solution contenant déjà une masse de catalyseur connue, à une température ambiante (20-25°C) et sous une agitation modérée. Afin de suivre la cinétique d'oxydation, des échantillons de (1-2) ml sont prélevés et analysés, à un intervalle de temps régulier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. R. Graham, R. G. Fink, The classic Wells-Dawson polyoxometalate, $K_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ answering an 88 year-old question: What is its preferred, optimum synthesis, *Inorganic Chemistry*, 47(2008) 3679-3686.
- [2] R. Contant, G. Herve, The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures, *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22(2002) 63-111.
- [3] B. Keita, F. Girard, L. Nadjo, R. Contant, J. Canny, M. Richet, Metal ion complexes derived from the α_1 isomer of $(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{10-}$: comparison with the corresponding α_2 species, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 478 (1999) 76-82.
- [4] C. Rocchiccioli - Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyaions $\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ de structure de type Keggin ($X = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ et $M = \text{W}^{\text{VI}}$ et MO^{VI}), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32 (1976) 587-597.
- [5] R. Contant, J.P. Ciabrini, Préparation et propriétés des solutions de quelques hétéropolyanions lacunaires dérivés des 18-tungsto-2-phosphates (isomères α et β), *Journal of Chemical Research*, (1977) 2601-2609.
- [6] R. Contant, J. P. Ciabrini, Stereospecific preparations of new n-molybdo-(18-n)-tungsto-2 phosphates and related "defect" compounds ($n = 2, 4$ or 5), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 23 (1981) 1525-1528.
- [7] J. P. Ciabrini, R. Contant, J. M. Fruchart, Heteropolyblues: relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca(molybdotungsto)diphosphate anions, *Polyhedron* 2 (1983) 1229-1233.
- [8] I.M. Mbomekalle, Y. W. Lu, B. Keita, L. Nadjo, Simple, high yield and reagent-saving synthesis of pure $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry Communications*, 7 (2004) 86-90.
- [9] R. Contant, Thèse de doctorat, Paris, 1972.
- [10] J. S. Santos, J. A. Dias, S. C. L. Dias, F. A. C. Garcia, J. L. Macedo, F. S. G. Sousa, L. S. Almeida, Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization, *Applied Catalysis A: General*, 394 (2011) 138-148.
- [11] R. Contant, Potassium octadecatungstodiphosphates (V) and related lacunary compounds, *Inorganic Syntheses*, 27(1990) 104-111.
- [12] J. P. Ciabrini, Thèse de doctorat, Université de Paris IV, 1983.
- [13] M. Abbessi, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanadomolybdotungsto-phosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation, Université de Paris VI, 1989.

- [14] L. Zair, Thèse de doctorat, Oxydation sélective de l'isobutane en acide méthacrylique sur des composés molybdo-vanado-phosphoriques. Influence de la texture sur la performance catalytique, Université de Lille1, 2003.
- [15] R. Belghiche, O. Bechiri, M. Abbessi, S. Golhen, Y. L. Gal, L. Ouahab, 2D and 3D polymeric Wells-Dawson polyoxometallates: synthesis, crystal structures, and cyclic voltammetry of $[(M(H_2O)_4)_x][H_6-2xP_2W_{18} - nMoO_{62}]$ ($M = Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$), *Inorganic Chemistry*, 48 (2009) 6026-6033.
- [16] H. Park, W. Choi, Visible light and Fe(III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H_2O_2 , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159 (2003) 241-247.
- [17] D. Méndez-Paz, F. Omil, J. M. Lema, Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions, *Journal of Water Research*, 39 (2005) 771-778.
- [18] J. Oakes, P. Gratton, Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 2 (1998) 1857-1864.
- [19] A. Genc, A. Oguz, Sorption of acid dyes from aqueous solution by using non-ground ash and slag, *Desalination*, 264 (2010) 78-83.
- [20] M. R. Khan Motiar, M. Ray, A. K. Guha, Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 2394-2399.
- [21] S. K. Kansal, A. Kumari, Potential of *M. oleifera* for the Treatment of Water and Wastewater *Chemical Reviews*, 114 (2014) 4993-5010.
- [22] M. Stoyanova, I. Slavova, S. Christoskova, V. Ivanova, Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron-cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxy monosulfate, *Applied Catalysis*, 476 (2014) 121-132.
- [23] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review *Environment International*, 30 (2004) 953-971.
- [24] R. Khan, P. Bhawana, M. H. Fulekar, Microbial decolorization and degradation of synthetic dyes: a review, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12 (2013) 75-97.
- [25] H. Ali, Biodegradation of Synthetic Dyes: a review, *Water, Air, & Soil Pollution*, 213 (2010) 251-273.
- [26] V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 1446.
- [27] K. Z. Elwakeel, A. El-Bindary, A. Z. El-Sonbati, A. R. Hawas, Adsorption of toxic acidic dye from aqueous solution onto diethylenetriamine functionalized magnetic glycidyl methacrylate- N,N' -methylenebisacrylamide, *RSC Advances*, 6 (2016) 3350-3361.

- [28] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtchenko, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environmental Science & Technology*, 34 (2000) 2162-8.
- [29] J. T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence of benzene generation, *Environmental Science & Technology*, 28 (1994) 1389-90.
- [30] H.Y. Shu, C.R. Huang, M.C. Chang, Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation processes: a case study with Acid Red 1 and Acid Yellow 23, *Chemosphere*, 29 (1994) 2597-2607.
- [31] C. Morrison, J. Bandara, J. Kiwi, Sunlight induced decoloration/degradation of non-biodegradable Orange II dye by advanced oxidation technologies in homogeneous and heterogeneous media, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1 (1996) 160-169.
- [32] K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop, P. V Kamat, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye Acid Orange 7 on TiO₂ particles using visible light, *Environmental Science & Technology*, 30 (1996) 1660-1666.
- [33] J. Donlagic, J. Levec, Oxidation of an azo dye in sub-critical aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 3480- 3486.
- [34] J. Donlagic, J. Levec, Comparison of catalyzed and non catalyzed oxidation of azo dye and effect on biodegradability, *Environmental science & technology*, 32 (1998) 1294-1302.
- [35] A. M. Le Marechal, Y. M. Slokar, T. Taufer, Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV, *Dyes and Pigments*, 33 (1997) 281-298.
- [36] I. Arslan, I. A. Balcioglu, T. Tuhkanen, Advanced oxidation of synthetic dye house effluent by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/ UV process, *Environmental Technology*, 20 (1999) 921-931.
- [37] I. Arslan, I. A. Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study, *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95-108.
- [38] I. Arslan, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dye house effluents by ferrioxalate/Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes and Pigments*, 47 (2000) 207-218.
- [39] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Research*, 34 (2000) 327-333.
- [40] J. M. Joseph, H. Destailats, H. M. Hung, M. R. Hoffmann, The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *Journal Physical Chemistry A*, 104 (2000) 301-307.
- [41] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 140 (2001) 87-92.

- [42] I. I. Raffainer, P. R. von Rohr, Promoted wet oxidation of the azo dye Orange II under mild conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 1083-1089.
- [43] S. Nam, V. Renganathan, P.G. Tratnyek, Substituent effects on azo dye oxidation by the Fe(III)-EDTA-H₂O₂ system, *Chemosphere*, 45 (2001) 59-65.
- [44] K. H. Saunders, R. L. M. Allen, *Aromatic diazo compounds*, London, Edward Arnold Publishers, 1985.
- [45] I. Arslan-Alaton, J. L. Ferry, Application of polyoxotungstates as environmental catalysts: wet air oxidation of acid dye Orange II, *Dyes and Pigments*, 54 (2002) 25-36.
- [46] G. M. Zimina, G. P. Tkhorzhnitskii, D. V. Krasnyi, and A. V. Vannikov, Radiation-Chemical Degradation of Azo Dye Solutions, *High Energy Chemistry*, 36 (2002) 7-9 .
- [47] G. M. Zimina, N. K. Zaitsev, D. V. Krasnyi, A. L. Karasev, and A. V. Vannikov, Photochemical degradation of aqueous solutions of organic dyes under exposure to vacuum ultraviolet radiation, *High Energy Chemistry*, 34 (2000) 376-379.
- [48] T. M. Elmorsi, Y. M. Riyad, Z. H. Mohamed, H. M. H. Abdl El Bary, Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 352-358.
- [49] M. R. Khan Motiar, M. Ray, A. K. Guha, Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith, *Bioresource Technology* ,102 (2011) 2394-2399.
- [50] I. Bouzaida, M. B. Rammah, Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. *Materials Science and Engineering C*, 21 (2002) 151-155.
- [51] V. Kumar, N. K. Goel, Y. K. Bhardwaj, S. Sabharwal, L. Varshney, Development of functional adsorbent from textile cotton waste by radiation induced grafting process: equilibrium and kinetic studies of acid dye adsorption, *Separation Science and Technology*, 47 (2012) 1937-1947.
- [52] A. S. Ozcan, A. Ozcan, Adsorption of Acid Yellow 99 onto DEDMA-sepiolite from aqueous solutions, *International Journal of Environment and Pollution*, 34 (2008) 308-324.
- [53] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi , N. Kannan , P. Velusamy , Enhancement of zinc oxide mediated solar light decoloration of Acid Yellow 99 dye by addition of b-CD, *Applied Water Science*, 5 (2015) 201-208.
- [54] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi , N. Kannan , P. Velusamy , Enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide by b-cyclodextrin in decoloration of Acid Yellow 99 dye, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 3392-3402.
- [55] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand, *Environmental Science and Technology*, 22 (1988) 798–806.
- [56] Y. Iida, K. Yasui, M. Sivakumar, Sonochemistry and its dosimetry, *Microchemical journal*, 80 (2005) 159-164.

- [57] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 593-598.
- [58] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2009) 455-461.

CHAPITRE III :

CARACTERISATION DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES

CHAPITRE III :**CARACTERISATION DES COMPOSES HETEROPOLYANIONIQUES**

Depuis la première synthèse du 12-molybdophosphate d'ammonium $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ décrite en 1826 par le chimiste suédois Berzélius [1], la chimie des hétéropolycomposés n'a cessé de se développer. Si, dans les années 1960 à 1970, de nombreuses études ont été conduites à des fins essentiellement analytique, c'est à partir de la fin des années 1970 qu'on a commencé à se multiplier les travaux mettant en avant les applications potentielles de ce type de composés et en particulier dans les domaines de la catalyse homogènes et hétérogène.

Dans ce chapitre nous allons traiter de façon exhaustive la caractérisation par différentes techniques d'analyse des catalyseurs préparés (voir chapitre II) à base des hétéropolyanions de type Dawson substitués au fer à savoir : $H_6P_2W_{18}O_{62}$, nH_2O et $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$, $n H_2O$, afin d'identifier plus précisément leurs structures. Ces composés sont destinés à être utilisés en oxydation catalytique des deux polluants organiques.

III.1 Analyse élémentaire des composés synthétisés

La composition chimique de chaque hétéropolyanion a été déterminée à partir des analyses élémentaires qui ont été réalisées par le service central d'analyse (université de Rennes1).

Les tableaux (III.1 et III.2) reportent la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques obtenus, pour chaque composé synthétisé.

Tableau III.1 : Analyse élémentaire de l'hétéropolyanion $H_xX_y P_2W_{18}O_{61} nH_2O$: $X= Fe^{3+}$.

<i>Composé</i>	<i>Elément</i>	<i>% théorique</i>	<i>% expérimental</i>
HFe_{2,5}P₂W₁₈O₆₁ 23H₂O	P	1,27	1,20
	W	68,10	62,05
	Fe	1,72	2,01

Tableau III.2 : Analyse élémentaire de l'hétéropolyanion $H_xX_y P_2W_{12}Mo_6O_{61} nH_2O$: $X = Fe^{3+}$.

<i>Composé</i>	<i>Elément</i>	<i>% théorique</i>	<i>% expérimental</i>
H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁ 22H₂O	P	2,13	1,87
	W	76,08	74,63
	Mo	19,80	18,70
	Fe	1,92	3,01

Les résultats enregistrés sur les tableaux (III.1 et III.2), révèlent l'existence de tous les éléments constitutifs de chaque HPA synthétisé. L'insertion de l'élément en question (Fe^{3+}) dans des matrices polytungstiques et ploytungtomolybdiques, est ainsi confirmée.

Par ailleurs, un déficit en éléments P, W, Mo et métal de transition est constaté, dont les teneurs de ces derniers sont relativement inférieures à ceux des valeurs théoriques ou l'inverse dans les deux composés HPAs analysés. Ce déficit serait dû à la présence d'impuretés charriées par les composés (KCl par exemple).

III.2 Caractérisation des composés synthétisés par spectroscopie IR

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels et la structure de certaines molécules. Dans le cas des HPAs de type Dawson, elle constitue un moyen de vérification rapide, de leurs structure [2].

Les attributions données reposent toutes sur des travaux réalisés par C. Rocchioli et R. Thouvenot [3, 4] qui suggèrent la séparation de l'édifice anionique en parties distinctes (tétraèdre PO_4 et octaèdres MO_6), supposées vibrer séparément. La possibilité de couplage entre les vibrations des groupements PO_4 et MO_6 n'a pas été envisagée. L'hypothèse du tétraèdre isolé semble être bien justifiée. Dans les structures symétriques telles que αP_2W_{18} , la vibration asymétrique d'élongation de la liaison P-O se traduit par une bande fine et intense à 1090 cm^{-1} .

En ce qui concerne l'espèce αP_2W_{18} , les bandes situées à 960 , 912 et 780 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations des bandes suivantes :

- Ion métallique et atomes d'oxygène terminaux ($M=O_d$).
- Ions métalliques via les atomes d'oxygène de jonction entre deux octaèdres d'un même groupement métallique ($M-O_c-M$).

- Ions métalliques via les atomes d'oxygène de jonction entre deux octaèdres de deux groupements trimétalliques différents (**M-O_b-M**).

En partant de ces données, les différents spectres des produits synthétisés ont ainsi été analysés.

Les spectres IR ont été enregistrés en phase solide, dans le KBr, sur un spectrophotomètre de type Shimadzu-8400S, à transformée de Fourier. Pour les différents complexes, les spectres enregistrés sont regroupés dans les figures (III.1 et III.2). Les principales transitions de chaque hétéropolyanion préparé, sont récapitulées dans les tableaux (III.3 et III.4).

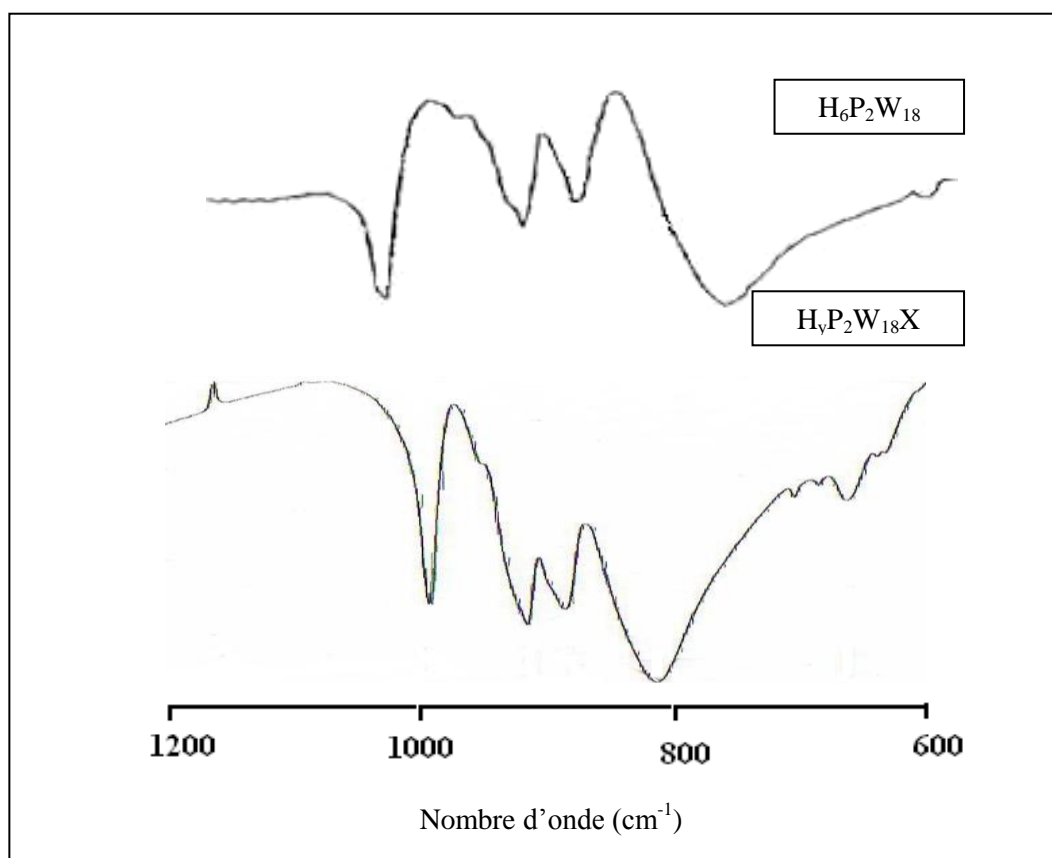


Figure III.1 : Spectres IR de l'hétéropolyanion $H_yP_2W_{18}X$ ($X=Fe$).

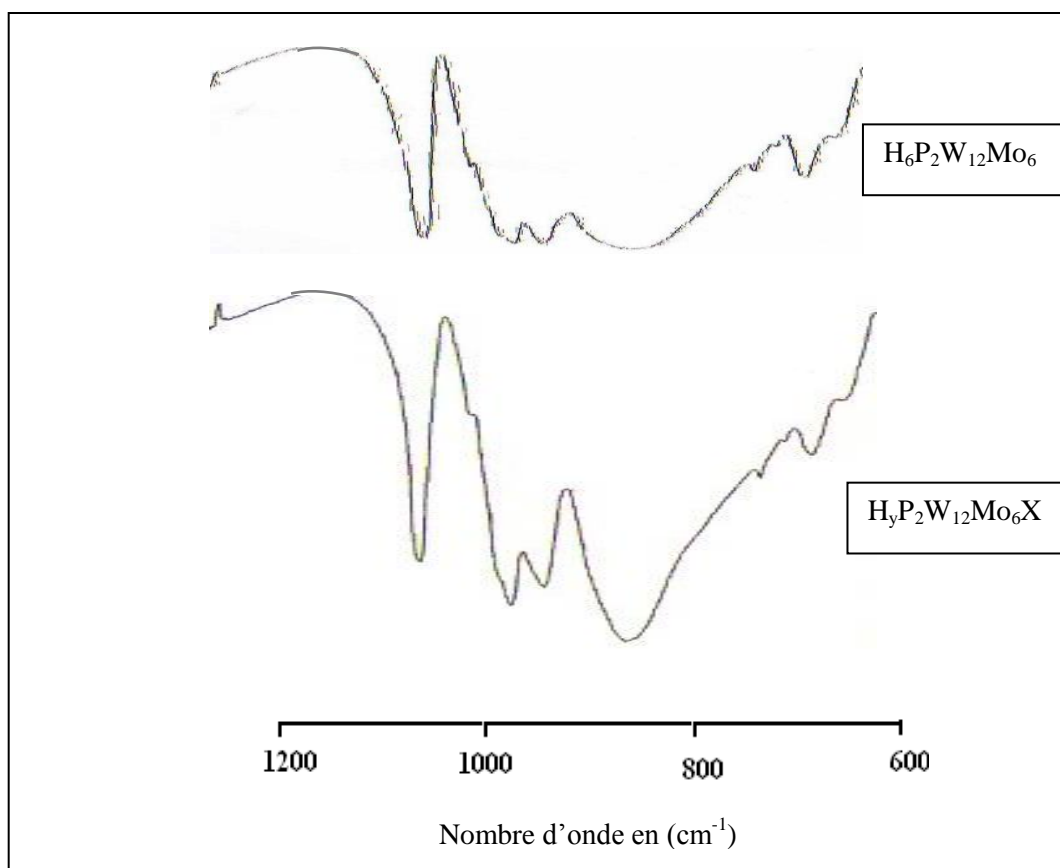


Figure III.2 : Spectres IR de l'hétéropolyanion $H_yP_2W_{12}Mo_6X$ ($X=Fe$).

Tableau III.3: Fréquences de vibration IR de l'hétéropolyanion $HP_2W_{18}X$ ($X=Fe$).

Produits	Fréquences I.R. (cm^{-1})			
	P-O _a	M = O _d	M-O _b -M	M-O _c -M
$H_6P_2W_{18}$	1090	962	914	769
$H_yP_2W_{18}X$	1092, 1025	960	909	784

Tableau III.4: Fréquences de vibration IR de l'hétéropolyanion $HP_2W_{12}Mo_6X$: ($X=Fe$).

Produits	Fréquences I.R. (cm^{-1})			
	P-O _a	M = O _d	M-O _b -M	M-O _c -M
$H_6P_2W_{12}Mo_6$	1084	955	914	789
$H_yP_2W_{12}Mo_6X$	1084, 1025	953	912	789

Les spectres IR des composés $H_6P_2W_{18}O_{62}$, $14H_2O$, $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$, $14H_2O$ et les FeHPAs présentent des bandes de vibration caractéristiques d'une structure de Dawson.

Le spectre IR de $H_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ présente une bande située à 1090 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\nu_{as} P=O$. Les bandes situées à $962, 914, 769\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations métal-oxygène $M = O_d, M-O_b-M, M-O_c-M$ respectivement (Figure III.1).

Le spectre IR de $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 14H_2O$ présente une bande située à 1084 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\nu_{as} P=O$. Les bandes situées à $955, 914, 789\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations métal-oxygène $M = O_d, M-O_b-M, M-O_c-M$ respectivement (Figure III.2).

Le remplacement de W par Mo, dans le composé mère $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$, pour former $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, nH_2O$, induit un éloignement de la bande d'élongation $P-O_a$ (de 1090 à 1084) cm^{-1} .

L'incorporation de l'élément Fe^{3+} , dans les composés $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ et $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, nH_2O$, en milieu aqueux, en quantité stœchiométrique (3/1), induit une faible bande, située à 1050 cm^{-1} . Cette bande, constatée dans les composés monolacunaires, est attribuée par Deltchev et Thouvenot [4], à la dissymétrie des deux atomes phosphores présents dans la structure. Ce qui signifie que la répartition des ions métalliques, autour de ces derniers, n'est pas équivalente.

III.3 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du phosphore ($RMN^{31}P$)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil privilégié pour la détermination structurale sur un produit purifié. De nombreuses études de RMN du phosphore et du tungstène ont d'ailleurs été faites par Contant et al. [5-8].

On s'est basé sur la RMN du phosphore ^{31}P (abondance 100%), pour caractériser et accéder à la pureté, des différents produits synthétisés.

La zone des déplacements chimiques observée des hétéropolyanions est très grande et se situe dans le domaine des champs forts par rapport à une référence externe constituée de H_3PO_4 à 85 % et de D_2O .

Les hétéropolyanions de type Dawson, contiennent deux atomes de phosphore. Ces derniers sont suffisamment séparés pour que le couplage phosphore-phosphore soit pratiquement négligeable [5]. Ces espèces présenteraient, par conséquent, un seul signal en $RMN^{31}P$, si les deux atomes de phosphore se trouvent dans deux environnements identiques (équivalents). Ce qui est le cas, par exemple pour αP_2W_{18} : cette espèce présente, en effet, une symétrie D_{3h} . Le signal observé est situé à -12.44 ppm [6].

Pour $P_2W_{12}Mo_6$, les six molybdènes sont répartis de manière symétrique sur les deux demi-anions PW_9 (même type de symétrie le P_2W_{18}), le signal observé se situe à -9.47 ppm [6]. Deux signaux seront observés, si les deux atomes de phosphore se trouvent dans deux environnements différents, c'est par exemple, le cas de βP_2W_{18} dont la symétrie est abaissée à C_{3V} , par la rotation de l'un des deux groupements tritungstiques d'un angle de $\pi/3$. Cette espèce présente, en effet, deux signaux situés à -10.86 et -11.83 ppm [9].

Dans ce travail, les spectres ont été réalisés à l'aide d'un appareil Bruker 2000 à transformée de Fourier, dans D_2O et H_3PO_4 à 85 %.

Les déplacements chimiques des différents produits synthétisés sont résumés dans le tableau (III.5) et les spectres illustrés dans les figures (III.3 et III.4).

Tableau III.5 : Déplacement chimique (par rapport à H_3PO_4 85 %) des FeHPAs.

Espèces	δ (ppm)
$Fe_xH_yP_2W_{18}$	-12,43
$Fe_xH_yP_2W_{12}Mo_6$	-8,82

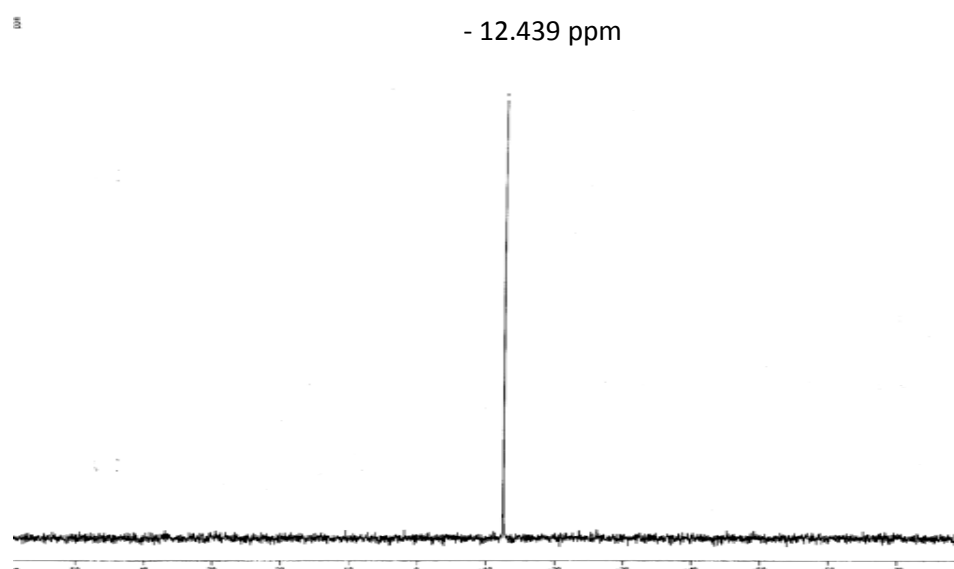


Figure III.3: Spectre RMN du phosphore de $XH_yP_2W_{18}$ ($X= Fe^{3+}$).

L'hétéropolyacide $H_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ présente une structure symétrique, par conséquent un seul signal apparaît sur le spectre RMN ^{31}P situé à $-12,440$ ppm, ce qui révèle le degré de

pureté du produit. Un seul signal, aussi a été observé sur le spectre RMN³¹P du composé Fe_xH_yP₂W₁₈O₆₂, à une valeur de déplacement chimique -12.439 ppm (Figure III.3). Le pic du deuxième phosphore, proche aux ions ferreux n'a pas été observé à cause du paramagnétisme de ces ions. Le pic du phosphore voisin aux éléments paramagnétiques est souvent absent ou apparaît dans des champs très forts [10,11].

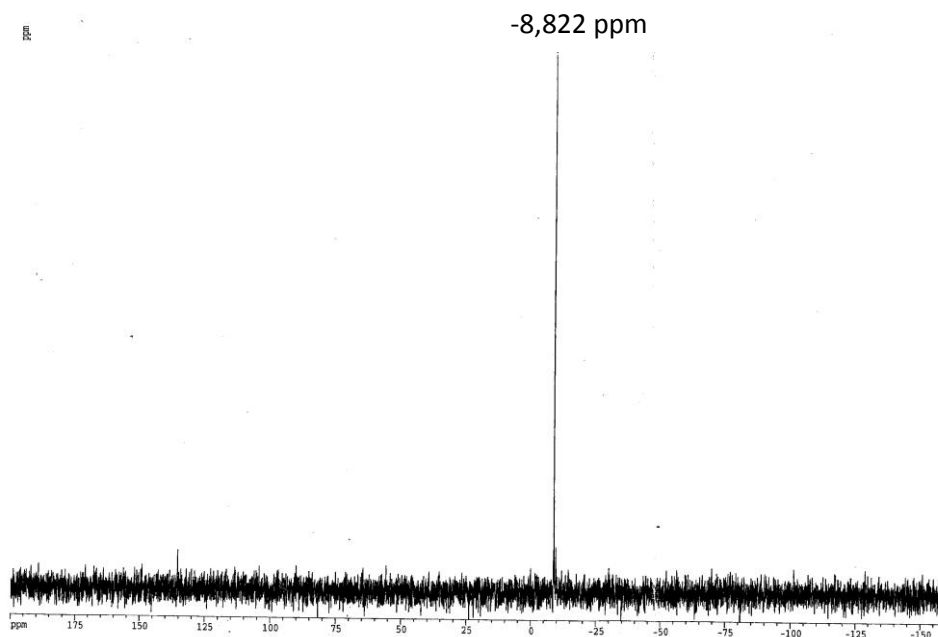


Figure III.4: Spectre RMN du phosphore de XH_yP₂W₁₂Mo₆ (X= Fe³⁺).

L'hétéropolyacide H₆P₂W₁₂Mo₆O₆₂, 14H₂O présente une structure symétrique, par conséquent un seul signal apparaît sur le spectre RMN³¹P situé à -8,847 ppm, ce qui révèle le degré de pureté du produit. Un seul signal, aussi a été observé sur le spectre RMN³¹P du composé Fe_xH_yP₂W₁₂Mo₆O₆₂, à une valeur de déplacement chimique -8.822 ppm (Figure III.4). La présence d'un seul signal ne peut être expliquée que par l'absence du couplage entre les métaux et le phosphore.

III.4 Caractérisation des composés synthétisés par voltammétrie cyclique

Nous nous sommes appuyés sur la voltammétrie cyclique, pour confirmer d'avantage la présence des métaux de transition dans la structure des composés synthétisés et aussi, pour déterminer leur potentiel redox en solution.

L'étude des propriétés électrochimiques des hétéropolyanions, a été effectuée dans une cellule en verre à double paroi, sous atmosphère inerte assurée par l'azote.

Cette cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes :

- Electrode de travail (E.T) : en carbone vitreux de diamètre $d = 3\text{mm}$;
- Contre électrode (C.E) : disque en platine, de large surface ;
- Electrode de référence (E.R) : électrode au calomel saturé en KCl.

L'enregistrement des voltammogrammes a été assuré par un potentiostat de type e-Corder 401 de la société EDAQ.

III.4.1 Conditions de travail

L'électrode de travail est polie à l'aide de trois différents disques de polissage :

- Le premier à une taille de 6μ pendant 15 minutes ;
- Le second à une taille de 3μ pendant 15 minutes ;
- Le dernier à une taille de 1μ pendant 30 minutes.

La solution est dégazée avec de l'azote pendant 10 minutes.

La propreté de l'électrode de travail, est vérifiée en premier temps (absence de pic en présence de l'électrolyte seul).

10^{-3}M de l'hétéropolyanion sont introduits dans un milieu tampon, de pH égal à 3 ($1\text{M NaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) ou égal à 5 ($1\text{M CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).

Tous les voltammogrammes ont été réalisés à une vitesse de balayage égale à 50mv/s . Les voltammogrammes des différents composés synthétisés, sont illustrés dans les figures (III.5, III.6 et III.7).

III.4.2 Voltammogrammes de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ et $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}$

Le comportement électrochimique en milieu aqueux acide du $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$ est connu depuis plusieurs décennies [12,13]. Le voltammogramme cyclique obtenu est très caractéristique de ce composé (Figure III.5).

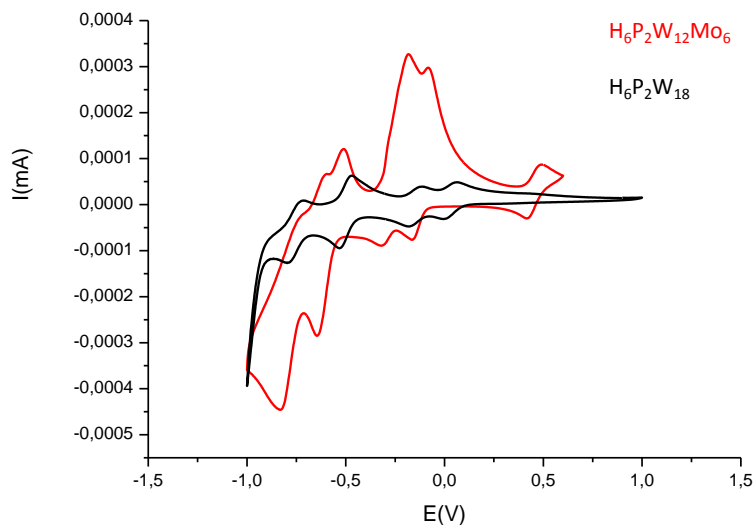


Figure III.5 : Voltammogrammes de $H_6P_2W_{12}Mo_6$ et $H_6P_2W_{18}$ à $pH=3$

Les voltammogrammes ont été interprétés par rapport à la littérature. Dans les hétéropolyanions, le molybdène est connu pour être plus facilement réductible que le tungstène [14]. Ainsi le pic, situé à 0,45 V, dans la figure (III.5), peut être attribué à la réduction du molybdène (Mo^{6+}/Mo^{5+}). Le pic situé à +0,1V correspond au premier stade de réduction du tungstène (W^{6+}/W^{5+}). Les pics situés à -0,1 et -0,9V peuvent être attribués aux autres stades de réduction du tungstène [15] et du molybdène. Au retour cinq pics de réoxydation bien distincts sont observés pour $H_6P_2W_{12}Mo_6$.

III.4.3 Voltammogramme de $HP_2W_{18}Fe^{3+}$

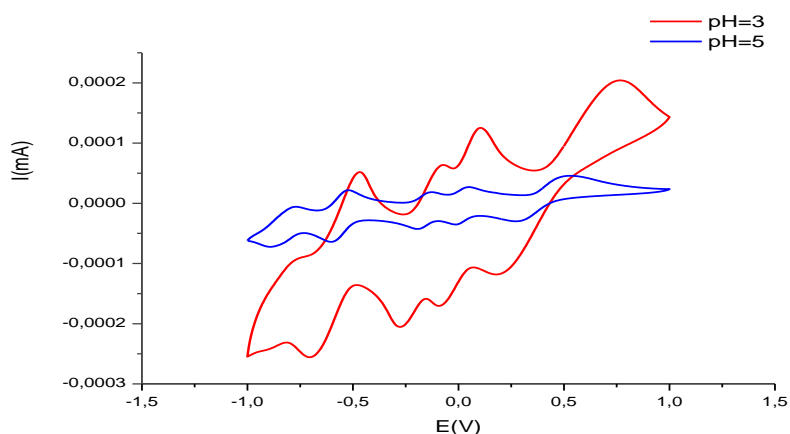


Figure III.6: Voltammogrammes de $HP_2W_{18}Fe^{3+}$ à pH 3 et 5.

D'après le Voltampérogramme enregistré sur la figure (III.6), on observe cinq systèmes redox.

Le premier pic, situé à +0,77V/ECS, apparaît dans les différents voltammogrammes de complexes hétéropolytungstiques contenant du Fe^{3+} , à savoir : $(\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$, $(\alpha_1\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe})^{7-}$ [10] et $(\text{Fe}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{59})^{9-}$ [16]. Il est attribué à la réduction du Fe (III) en Fe(II) selon équation suivante:



Les autres pics qui apparaissent à 0,1, -0,07, -0,4, et 0,7 V/ECS, sont attribués à la réduction du tungstène.

III.4.4 Voltammogramme de $\text{HP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}^{3+}$

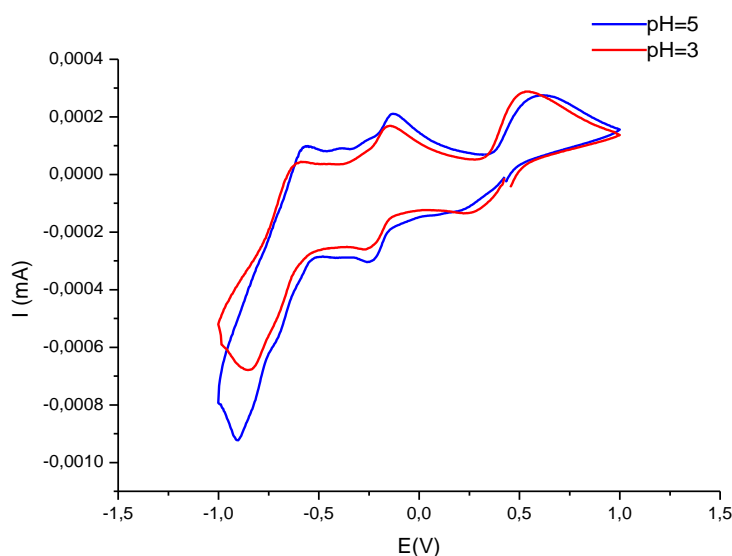


Figure III.7: Voltammogrammes de $\text{HP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}^{3+}$ à pH 3 et 5.

D'après le voltammogramme du composé $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}$ (Figure III. 7), on observe deux pics de réduction. Le premier pic, situé à 0,5 V/ECS, est attribué à la réduction du molybdène. Le second pic, situé à -0,12 V/ECS, est attribué à la réduction du fer. Au balayage retour, deux pics de réoxydation bien distincts sont observés ce qui dénote que l'introduction du fer dans le composé $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$, entraîne la disparition du pic de réduction du tungstène.

Conclusion

A l'issu de ce troisième chapitre, consacré à la caractérisation de nouveaux complexes hétéropolyanioniques de type Dawson synthétisés par l'addition de l'ion métallique Fe^{3+} sur les espèces saturées $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ et $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$.

L'insertion du métal en question, sur les matrices polytungstiques et polymolybdotungstiques, a été confirmée par l'analyse élémentaire.

Les différents composés ont été caractérisés par la spectroscopie IR, qui révèle la structure de Dawson par la présence des bandes P-O, W-Oter, W-OW, pour tous les hétéropolyanions synthétisés.

La RMN³¹P confirme la pureté de tous les composés. L'écart du déplacement chimique des composés substitués par rapport à celui observé avec le substrat de départ est probablement dû à la présence des ions métalliques Fe^{3+} . Les spectres des complexes ferriques ne présentent qu'un seul pic correspondant à l'atome (P_2), plus éloigné des ions ferriques.

L'étude électrochimique des HPAs par voltammétrie cyclique révèle que les ions Fe^{3+} ont affecté l'oxydoréduction des ions tungstènes présents dans la structure du composé substitué.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Berzelius, *Annals of Physics*, Leipzig, 6 (1826) 369-380.
- [2] M. Abbessi, Thèse de doctorat, Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanadomolybdotungsto-phosoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation, Université de Paris VI, 1989.
- [3] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Fanck, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32 (1976) 587-597.
- [4] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Fanck, *Spectroscopy letters: An International Journal for Rapid Communication*, 12 (1979) 127-138.
- [5] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, Phosphorus-31 NMR studies on molybdic and tungstic hétéropolyanions. Correlation between structure and chemical shift, *Inorganic chemistry*, 16 (1977) 2916-2921.
- [6] M. Abbessi, R. Contant, R. Thouvenot, G. Herve, Dawson type hétéropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca (molybdotungstovanado) diphosphates. Alpha.-1, 2, 3-[P₂MM'₂W₁₅O₆₂]ⁿ⁻ (M, M'=Mo, V, W) : syntheses of new related compounds, *Inorganic Chemistry*, 30 (1991) 1695-1702.
- [7] R. Contant, M. Abbessi, R. Thouvenot, G. Herve, Dawson Type Heteropolyanions. 3. Syntheses and ³¹P, ⁵¹V, and ¹⁸³WNMR Structural Investigation of Octadeca(molybdo-tungstovanado) diphosphates Related to the [H₂P₂W₁₂O₄₈]¹²⁻ Anion, *Inorganic Chemistry*, 43 (2004) 3597-3604 .
- [8] R.G. Finke, B. Rapko, R. J. Saxton, P. J. Domaille, Trisubstituted Heteropolytungstates as Soluble Metal Oxide Analogues. 3. Synthesis, Characterization, ³¹P, ²⁹Si, ⁵¹V, and 1- and 2-D ¹⁸³WNMR, Deprotonation, and H⁺ Mobility Studies of Organic Solvent Soluble Forms of H_xSiW₉V₃O₄₀^{X-7} and H_xP₂W₁₅V₃O₆₂^{X-9}, *Journal of American Chemical Society*, 108 (1986) 2947-2960.
- [9] J. Toufaily, J. L. Guth, M. Souldard, J. Patarin, H. Hamad, T. Hamieh, RMN du ³¹P et mesure du temps de relaxation de l'acide 12-tungstophosphorique incorporé par synthèse directe dans une charpente silicique mésoporeuse, *Journal de physique IV France*, 124 (2005) 69-73.
- [10] R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, M. Richet, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, Synthesis, characterisation and electrochemistry of complexes derived from [(1),2,3-P₂Mo₂W₁₅O₆₁]¹⁰⁻ and first transition metal ions, *Inorganic Chemistry*, 3 (2000) 567-574.
- [11] R. Belghiche, R. Contant, Y. Wei Lu, B. Keita, M. Abbessi, L. Nadjo, J. Mahuteau, Synthesis and characterization of Fe- or Cu-substituted molybdenum enriched tungstodiphosphates, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2002) 1410-1414.

- [12] M. T. Pope, E. Papaconstantinou, Heteropoly blues. II. Reduction of 2:18-tungstates, *Inorganic Chemistry*, 6 (1967) 1147-1152.
- [13] B. Keita, L. Nadjo, New aspects of the electrochemistry of heteropolyacids part IV. Acidity dependent cyclic voltammetric behaviour of phosphotungstic and silicotungstic heteropolyanions in water and n,n-dimethylformamide, *Journal Of Electroanalytic Chemistry*, 227(1987) 77-98.
- [14] H. d'Amour, Vergleich der heteropolyanionen $[\text{PMo}_9\text{O}_{31}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ und $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ *Acta Crystallographica*, 32 (1976) 729-740.
- [15] I. Mbomekalle, Y. W. Lu, B. Keita, L. Nadjo, Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviors of $\alpha\text{-K}_6[\text{As}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Inorganic Chemistry*, 7 (2004) 893-898.
- [16] R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, Iron-substituted Dawson-Type tungstodiphosphates: Synthesis, characterization, and single or multiple inictronation due to the substituent nature or position, *Inorganic Chemistry*, 36 (1997) 718-722).

CHAPITRE IV :

PERFORMANCES DES HPA SYNTHETISES EN OXYDATION CATALYTIQUE DES COLORANTS AZOÏQUES AO7 ET AY99

CHAPITRE IV :

PERFORMANCES DES HPA SYNTHETISES EN OXYDATION CATALYTIQUE DES COLORANTS AZOÏQUES L'AO7 ET L'AY99

La synthèse bibliographique développée dans le chapitre I, a permis de mettre en évidence le danger que présentent les eaux résiduaires comportant les colorants synthétiques qui sont difficilement biodégradables, leurs décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficaces. Les techniques d'oxydation avancée ont été développées afin de pallier à ce problème. Dans ce contexte, le principal objectif de ce chapitre est de traiter des eaux polluées par des colorants qui appartiennent à une grande famille des colorants textiles, tel que les colorants azoïques à savoir: l'Acid Orange 7 (AO7) et l'Acid Yellow 99 (AY99), par deux systèmes catalytiques en utilisant des hétéropolyanions de type Dawson substitués au fer ($Fe(III)P_2W_{18}$, $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6$), synthétisés au niveau de notre laboratoire et en présence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) utilisé comme oxydant.

Dans un premier temps, nous avons essayé d'évaluer les performances catalytiques des systèmes $Fe(III)P_2W_{18}/H_2O_2$ et $Fe(III)P_2W_{12}Mo_6/H_2O_2$ dans la dégradation des deux colorants modèles. Ainsi, une optimisation des conditions opératoires a été réalisée, telles que : le pH initial de la solution, la masse du catalyseur, la concentration en H_2O_2 , la concentration initiale en colorant. Par la suite, une étude comparative a été menée entre les deux systèmes de dégradation des colorants étudiés par le procédé d'oxydation catalytique homogène en utilisant les HPA synthétisés. En outre, la cinétique de dégradation a été étudiée dans les conditions optimales trouvées.

Cependant, l'utilisation de catalyseurs dans les procédés industriels (à grande échelle) est intéressante au point de vue économique et écologique que si ces derniers peuvent être facilement récupérés et réutilisés [1], il est donc important d'étudier et mettre en évidence les propriétés du catalyseur utilisé au cours de ce travail en matière de stabilité et de recyclage.

IV.1 Etude de l'oxydation des deux colorants (AO7) et (AY99) par le système Fe(III) P₂W₁₈/H₂O₂

L'efficacité du système Fe(III)HPA/H₂O₂ dépend de nombreux paramètres tels que: le pH initial de la solution aqueuse, la concentration initiale en catalyseur et en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du polluant organique, la température de réaction, ainsi que les composés inorganiques présents initialement dans le milieu tels que les ions sulfates ou chlorures. L'efficacité du procédé est exprimée en termes de pourcentage de décoloration et déterminée, en utilisant la relation suivante [2-4]:

$$ED = \frac{c_i - c_f}{c_i} \cdot 100 \quad (IV-1)$$

ED: Efficacité de décoloration;

C_i: Concentration initiale du colorant (mg.L⁻¹);

C_f: Concentration finale du colorant (mg.L⁻¹).

IV.1.1 Essai préliminaire

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés vis à vis de l'oxydation des colorants azoïques AO7 et AY99. Nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires et évaluer l'activité de ces catalyseurs. Cette dernière consiste à faire dégrader 50 mg.L⁻¹ de colorant avec et sans Fe(III)P₂W₁₈, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (IV.1).

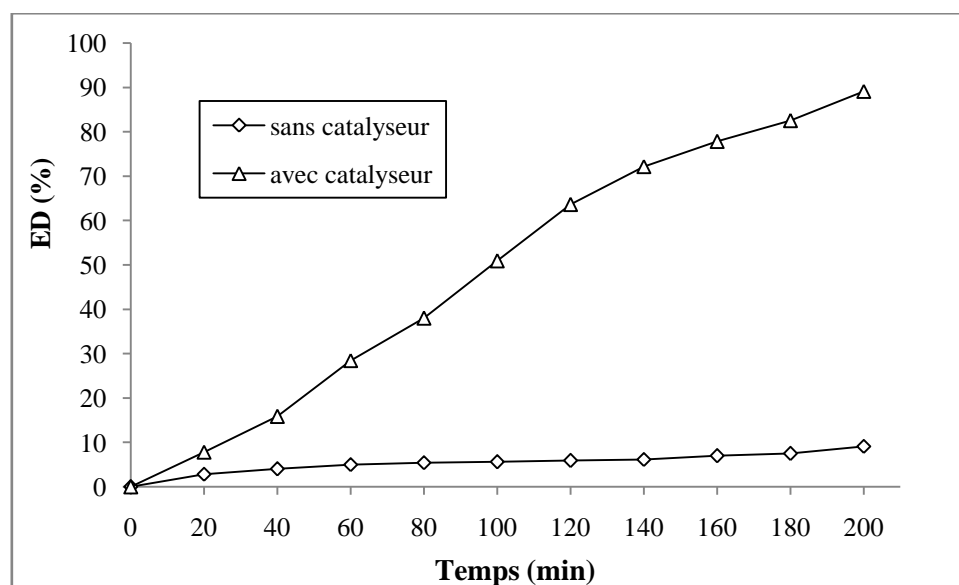


Figure IV.1: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence et en absence du catalyseur : ([AO7]₀ = 50 mg/L, [H₂O₂]₀ = 0,4mM, m(P₂W₁₈Fe) = 0,02g, T = 25°C).

Tout d'abord nous avons évalué la possibilité de la réaction en absence du catalyseur, en présence d' H_2O_2 seul (en vert), les résultats ont indiqué que la capacité d'oxydation de H_2O_2 est très limitée, ceci est en accord avec la littérature [5]. Ainsi, l'attaque directe d'un substrat organique par H_2O_2 n'est souvent pas considérée.

Cependant, avec la présence simultanée du catalyseur $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}$ et H_2O_2 , l'efficacité de la décoloration est de l'ordre de 90% en 3h20 min, ce qui montre que le catalyseur présente une excellente activité catalytique en présence de H_2O_2 permettant de générer plus de radicaux pour dégrader les molécules de colorant.

IV.1.2 Influence des paramètres expérimentaux sur l'activité catalytique de $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}$

Dans le but d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité du système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$, nous avons effectué des expériences systématiques en tenant compte de: l'effet du pH initial, la quantité de catalyseur, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la présence des sels ainsi que la température de réaction.

IV.1.2.1 Effet du pH de la solution

L'eau rejetée par les industries textiles a habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques de ces rejets et de la génération des radicaux hydroxyles [6].

La variation de pH, procure aux groupements OH^- la capacité de donner ou d'arracher des protons. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'oxydation et par conséquent sur la dégradation du colorant. Dans des conditions de pH inférieur ($\text{pH} < 3,0$), le peroxyde d'hydrogène forme un ion oxonium stable (par exemple, H_3O_2^+) et l'effet piégeant des OH^\bullet par les H^+ augmente [7, 8]. De plus, les molécules de H_2O_2 sont instables dans la solution alcaline, de sorte que la dégradation des colorants diminue dans cette dernière [9].

Toutefois, le pH de la solution de colorant a une influence significative sur l'efficacité du système catalytique, et peut affecter la stabilité du catalyseur [10]. Pour des pH plus acides ($\text{pH} < 3$), on a un risque de dimérisation du catalyseur, tandis que pour des pH supérieurs à 8, le catalyseur est susceptible de se dégrader [11].

Cependant, l'effet du pH sur la dégradation catalytique des deux colorants AO7 et AY99 a été étudié dans une gamme de pH comprise entre 3 et 8.

Le pH a été ajusté par addition de NaOH (0,1M) pour les milieux basiques et H₂SO₄ (0,1M) pour les milieux acides. Tout en gardant constantes: la concentration de la solution du colorant (30 mg/L), la concentration en H₂O₂ (0,11mM), la masse du catalyseur (0,01g) et la température (25°C). Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (IV.2, IV.3).

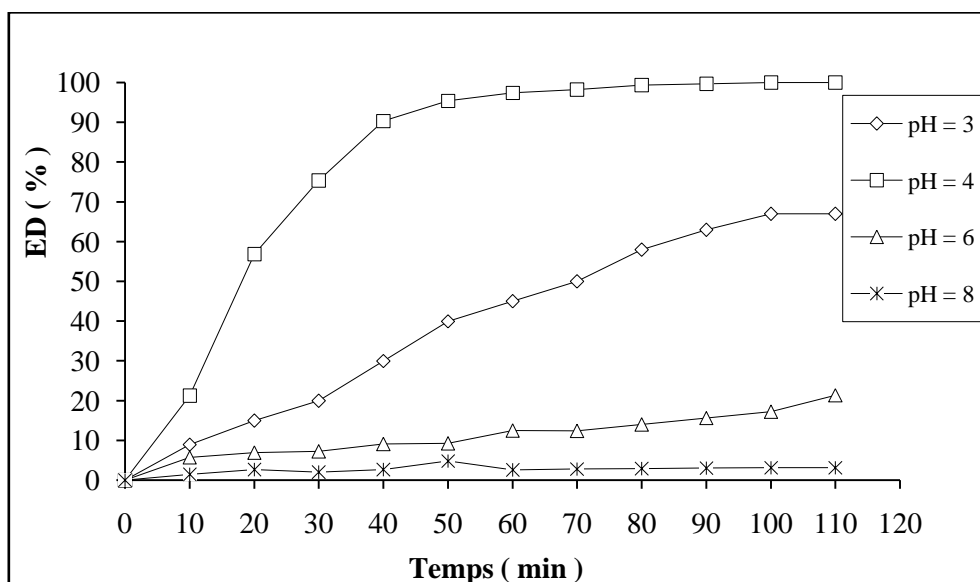


Figure IV.2: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents pH: ([AO7]₀= 30mg/L, [H₂O₂]₀= 0,11mM, m(P₂W₁₈Fe)= 0,01g, T= 25°C).

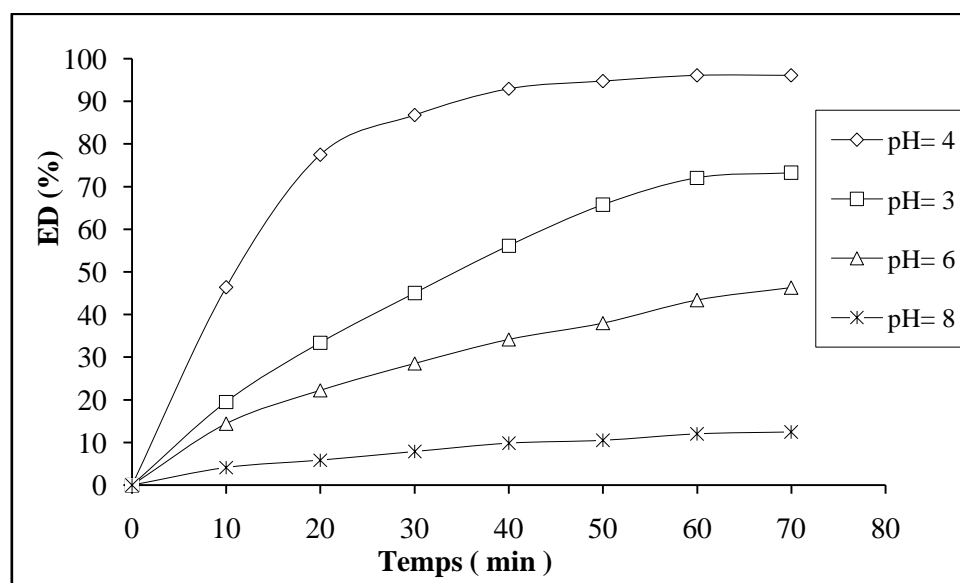


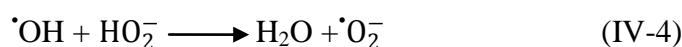
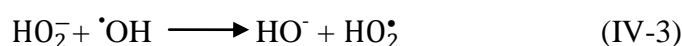
Figure IV.3: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différents pH: ([AY99]₀= 30mg/L, [H₂O₂]₀= 0,11mM, m(P₂W₁₈Fe)= 0,01g, T= 25°C).

L'évolution de l'efficacité de décoloration en fonction du temps de la réaction d'oxydation reportée sur les figures (IV.2, IV.3), nous indique que la performance catalytique du système Fe(III)P₂W₁₈/H₂O₂ est affectée par le pH initial de la solution. Donc, ce dernier joue un rôle important sur la capacité de dégradation des deux colorants.

Les résultats obtenus, nous permettent de dire que le système P₂W₁₈Fe/H₂O₂ est efficace pour la dégradation des deux colorants aux différents pH initiaux étudiés. Néanmoins, le taux maximal de dégradation des deux colorants est atteint au pH initial égal à 4, dont l'efficacité de décoloration obtenue est de 94,25 % pour l'AO7, et de 96,04 % pour l'AY99. Ceci peut être expliqué par la stabilité du catalyseur dans cette valeur de pH [12, 13]. De plus, la grande stabilité de H₂O₂ dans une solution acide conduit à la réduction de sa décomposition immédiate en H₂O et O₂, ce qui favorise la production des radicaux HO[•] [14-17].

Ce résultat confirme ce qui a été constaté par M. Hu et al. [18] lors de la dégradation du 4-chlorophenol (4-Cp) par le système PW₁₁Fe/H₂O₂/Vis, où la réaction est favorisée à pH= 4,6. Dong et Liu ainsi que T. McCormac et al. [19, 20] ont rapporté précédemment que l'hétéropolyanion de Dawson substitué au Fe(III) est un catalyseur efficace pour la réduction des nitrites à pH 4,50. Il a été également rapporté que le PW₁₁O₃₉⁷⁻ substitué au Fe(III), qui est stable en solution aqueuse à pH 2-8, est actif pour la dégradation électrochimique du diméthylphtalate [21]. Citant aussi, Li et al. [22] qui ont trouvé que la meilleure activité catalytique du composé LiFePO₄ pour la dégradation de rhodamine 6G est obtenue à pH 4.

Par ailleurs, pour des valeurs de pH > 4, l'efficacité de dégradation diminue. D'où, à pH=6 la réaction d'oxydation est plus efficace qu'à pH = 8. C. Lee et D. L. Sedlak ont constaté que le complexe formé entre Fe³⁺ et le phosphotungstate (PW₁₂) en présence de H₂O₂ présente un degré d'oxydation de benzoate (BA) plus élevé dans des valeurs de pH initiales allant de 6,3 à 8,8 [23]. Cette diminution est due à la dissociation du peroxyde d'hydrogène en anion hydroperoxyde (HO₂⁻) qui consomme les radicaux [•]OH selon les réactions suivantes:



Bien que la meilleure activité du catalyseur Fe(III)P₂W₁₈ obtenue à pH 4 (pH acide) soit motivante, l'efficacité de la réaction au pH 6 est tout de même considérable.

Stabilité du catalyseur

L'étude de la stabilité du composé hétéropolyanionique $P_2W_{18}Fe$ a été réalisée par le suivi de la variation de l'absorbance du complexe en fonction du temps (Figure IV.4).

La solution du composé HPA a été préparée par la dissolution d'une masse de ce dernier dans un volume d'eau distillée à pH 4 qui a été utilisé comme solvant.

Une détermination préalable du domaine d'absorption de $P_2W_{18}Fe$, est nécessaire. Le composé étudié absorbe dans le domaine de l'UV, dont le maximum d'absorption se situe à 210 nm.

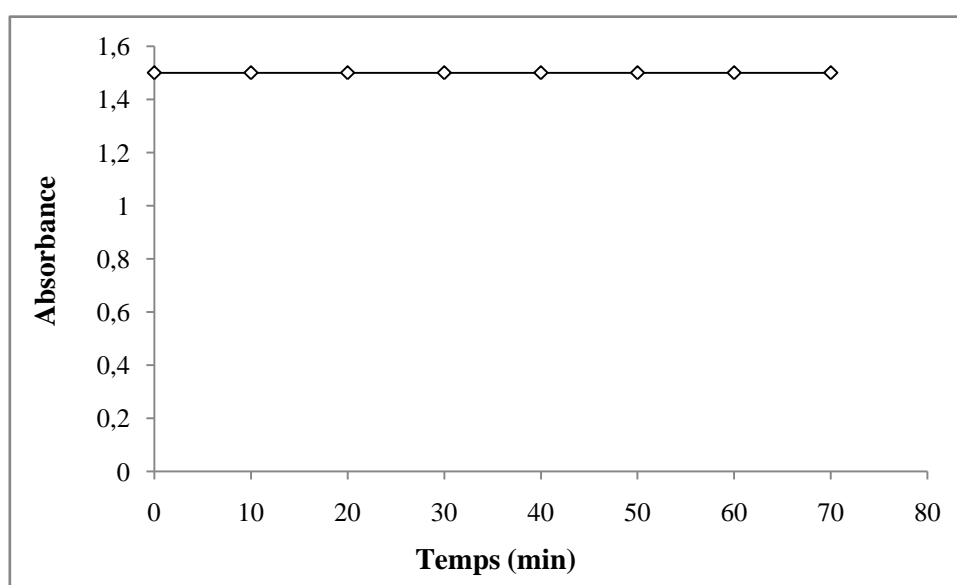


Figure IV.4: Variation de l'absorbance de $P_2W_{18}Fe$ en fonction du temps à pH= 4.

Les résultats illustrés sur la figure (VI.4) indiquent que le complexe en question est stable dans un intervalle de temps assez large qui dure 1h10 min.

IV.1.2.2 Effet du choix de l'acide utilisé pour ajuster le pH

Le pH de la solution à traiter a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et un acide fort pour les milieux acides. Cependant, la présence des différents anions à savoir : SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et PO_4^{3-} , peut influencer sur le procédé d'oxydation catalytique [24]. Par conséquent, l'acide employé pour fixer le pH peut également être un facteur déterminant du bon déroulement du procédé de traitement. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié au cours de ce travail l'incidence de quatre acides forts (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 et H_3PO_4) sur la cinétique et l'efficacité du traitement.

Les résultats obtenus sont illustrées dans les figures (IV.5) et (IV.6).

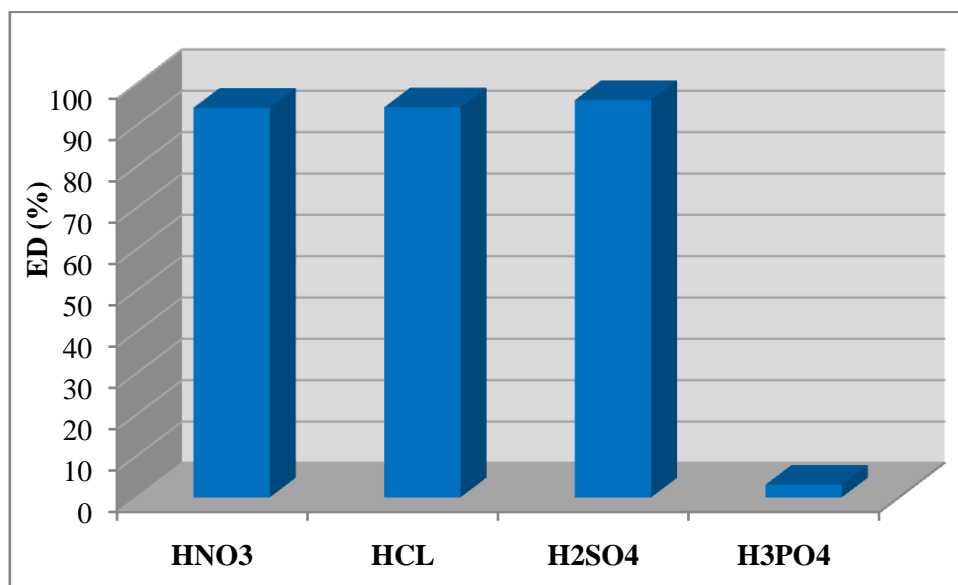


Figure IV.5: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, à différents acides : ($[AO7]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

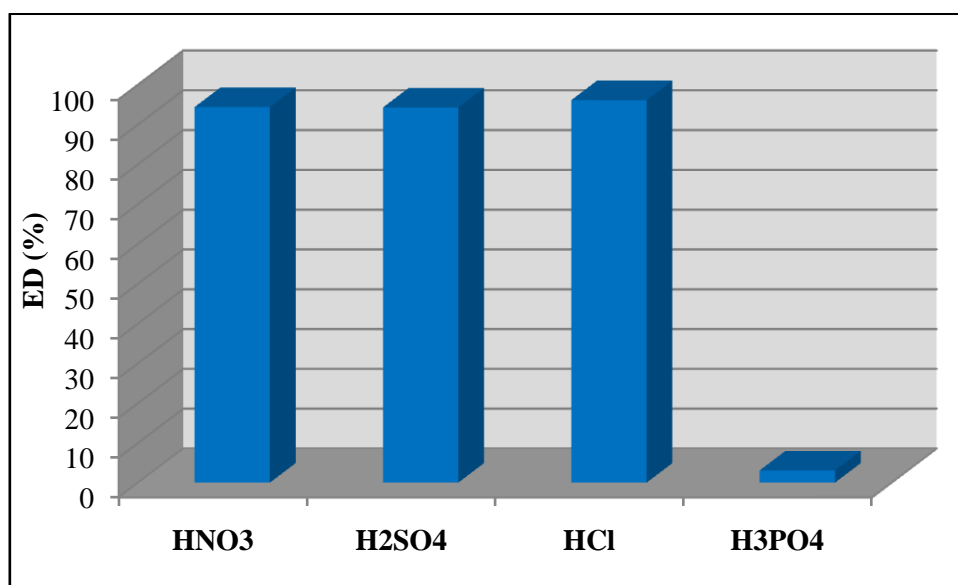
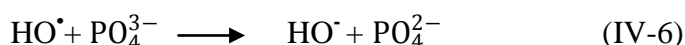


Figure IV.6: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, à différents acides : ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus indiquent que la dégradation de ces colorants par les radicaux hydroxyles, générés par la réaction catalytique, progresse plus rapidement dans le milieu ajusté par H_2SO_4 relatif à la dégradation de l'AO7 ($ED = 96,09\%$) et par HCl relatif à la dégradation de l'AY99 ($ED = 96,09\%$), que dans le milieu ajusté par HNO_3 et H_3PO_4 (c'est-à-dire en présence de SO_4^{2-} et Cl^- que de NO_3^- et PO_4^{3-}).

En effet, l'efficacité de dégradation des deux colorants diminue évidemment en présence des ions NO_3^- et PO_4^{3-} . Cet effet peut être attribué à l'interaction compétitive des ions avec les deux colorants dans la réaction de l'oxydation catalytique par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ et au piégeage des radicaux hydroxyles par ces ions inorganiques [25, 26]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de la dégradation des autres colorants [27, 28]. L'effet inhibiteur des anions PO_4^{3-} qui apparaît de manière significative (Figures IV.5, IV.6), peut être dû à l'extinction des radicaux $\cdot\text{OH}$ selon les réactions (IV-5) et (IV-6) suivantes [29-31]:



Il a été rapporté, que les espèces dominantes, résultantes de l'extinction des radicaux hydroxyles par les ions PO_4^{3-} , sont des radicaux hydroperoxy qui provoquent seulement la N-dééthylation de colorant [32]. De même que ces ions peuvent complexer le catalyseur HPAFe, selon les réactions de complexation suivantes:



IV.1.2.3 Effet de la masse du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}$

L'influence de la masse du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}$ sur l'efficacité de dégradation catalytique de l'AO7 et l'AY99 (30 mg/L) a été également déterminé pour des masses en $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}$ comprises entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $4 \cdot 10^{-2}$ g. Les résultats sont représentés sur les figures (IV.7, IV.8).

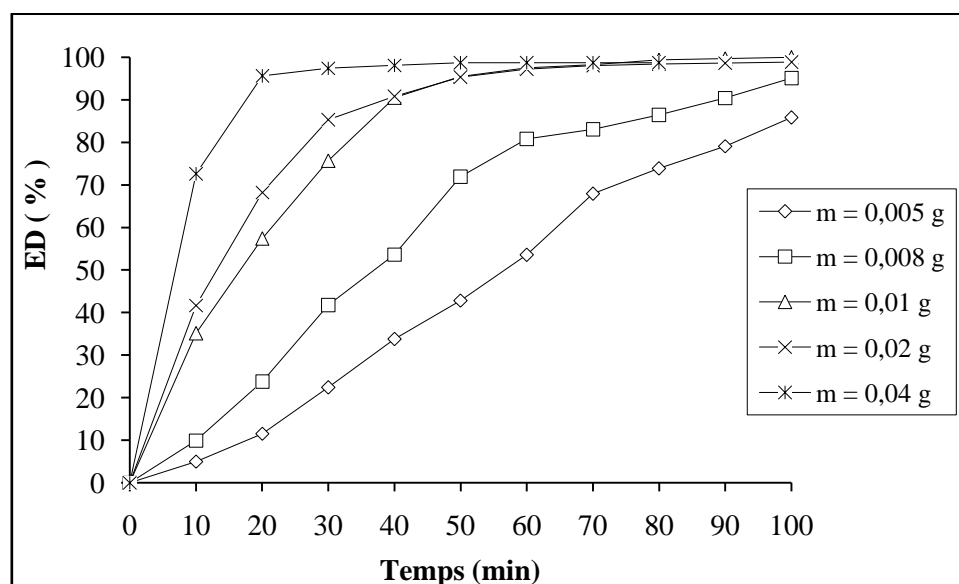


Figure IV.7: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}$: ($[\text{AO7}]_0 = 30\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

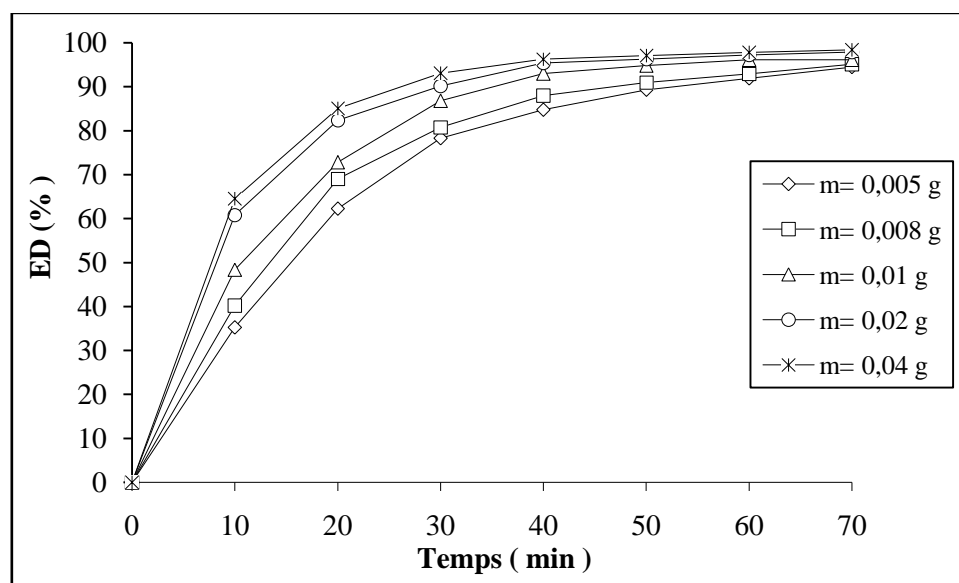


Figure IV.8: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur $P_2W_{18}Fe$: ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,11\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation des deux colorants augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur de $5 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-2}$ g. Cela est dû principalement, à l'accroissement des sites actifs du catalyseur conduisant à la production de plus d'oxydants réactifs tels que les radicaux hydroxyles, à travers la décomposition de H_2O_2 [33].

Néanmoins, l'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation catalytique des colorants. L'efficacité de dégradation a diminué lorsque la masse du catalyseur a été augmentée jusqu'à une valeur égale à $4 \cdot 10^{-2}$ g.

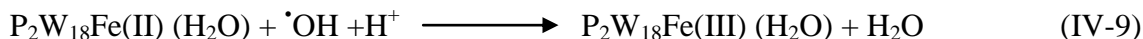
L'existence de la masse optimale du catalyseur qui permet d'obtenir une meilleure efficacité de dégradation, implique qu'il existe au moins deux facteurs dans le système réactionnel.

D'une part, des travaux précédents ont indiqué qu'il existe une interaction entre le colorant et le catalyseur HPAFe [28, 34]. Ce phénomène est considéré comme s'il se produit de la même manière que dans le système $P_2W_{18}Fe$. Alors, l'augmentation de la masse de $P_2W_{18}Fe$ facilite la complexation des deux substrats avec le catalyseur, ce qui fait que les sites actifs perdent leur capacité à générer des radicaux hydroxyles et le taux de dégradation de l'AO7 et l'AY99 diminue.

D'autre part, l'augmentation de la quantité de $P_2W_{18}Fe$ provoque l'agglomération des particules de $P_2W_{18}Fe$ [17], ce qui facilite l'accélération de l'effet de piégeage des radicaux hydroxyles vis-à-vis du développement des réactions parallèles indésirables, entre l'excès de

catalyseur et les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, selon la réaction (IV-9), conduisant à la réduction de l'efficacité de dégradation des colorants [35, 36].

Les mêmes résultats ont été constatés par S. H Tian et al. [7, 33] ainsi que Q. Zhai et al. [17].



La valeur optimale ainsi obtenue est de 10^{-2} g. Cette valeur permet d'atteindre une efficacité de décoloration de l'ordre de 100% après 1 heures 40 minutes de réaction d'oxydation pour l'AO7 et de 96% après 1 heure 10 minutes pour l'AY99.

IV.1.2.4 Effet de la concentration en H_2O_2

Après avoir mis en évidence le rôle du peroxyde d'hydrogène dans la décomposition des colorants organiques par les POAs (chapitre I), nous avons procédé à la détermination de la concentration optimale en H_2O_2 .

L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de 30 mg/L de l'AO7 et de l'AY99 a été étudiée en faisant varier la concentration de l' H_2O_2 de 0,04 à 0,44 mM.

Les figures (IV.9, IV.10) ci-dessous représentent l'évolution de l'efficacité du système catalytique $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ utilisé.

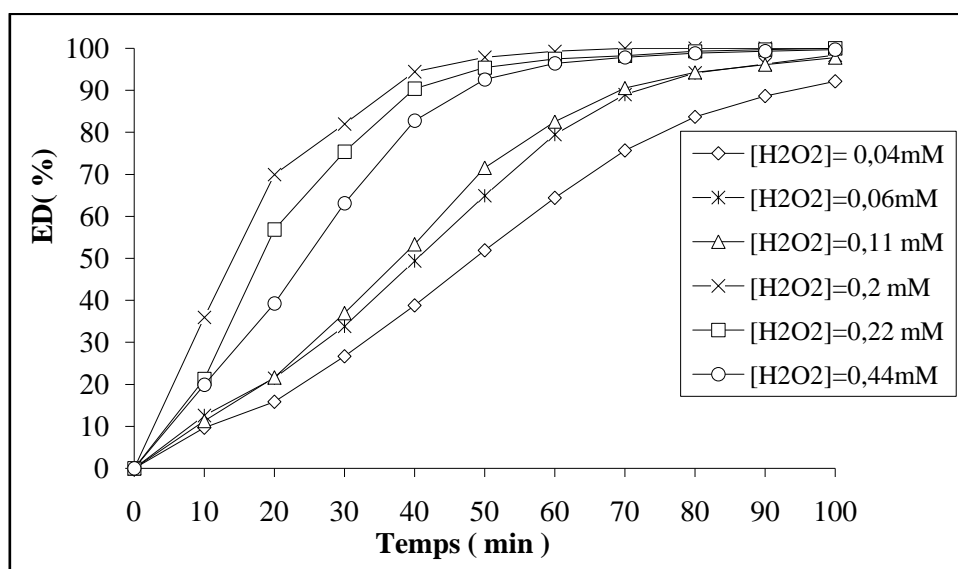


Figure IV.9: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes concentrations de H_2O_2 : (pH= 4, $[\text{AO7}]_0= 30\text{mg/L}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe})= 0,01\text{g}$, $T= 25^\circ\text{C}$).

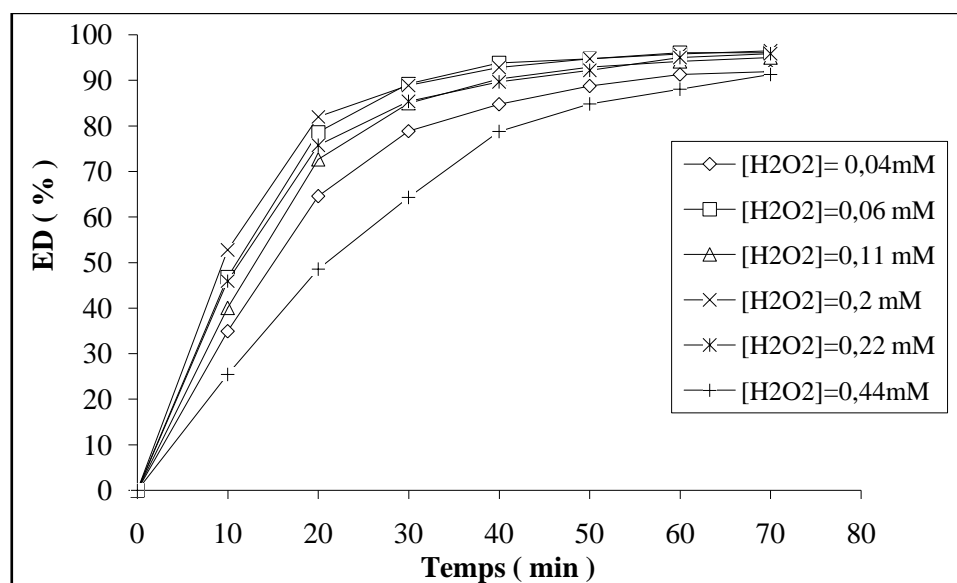
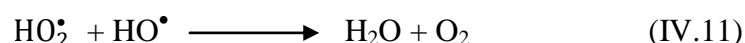


Figure IV.10: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes concentrations de H₂O₂: (pH= 4, [AY99]₀= 30mg/L, m(P₂W₁₈Fe)= 0,01g, T= 25°C).

Il ressort des graphes ci-dessus que l'efficacité du procédé d'oxydation par le système P₂W₁₈Fe(III)/H₂O₂ croît effectivement avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ introduite initialement dans le milieu réactionnel. Lorsque cette dernière était de l'ordre de 0,2 mM, l'élimination complète de l'AO7 (ED=100%) a été réalisée en 70 min, ainsi pour la même durée de réaction, l'efficacité d'élimination de l'AY99 obtenue a atteint 96,43%. Cependant, l'efficacité d'élimination croissante s'est graduellement régressée à mesure que la concentration de H₂O₂ devenait supérieure à 0,2 mM.

À faible concentration en oxydant, la molécule de H₂O₂ ne pouvait pas générer suffisamment de $\cdot\text{OH}$ et la vitesse d'oxydation était lente. L'augmentation de H₂O₂ a conduit à une augmentation de la vitesse de réaction à mesure que davantage de radicaux étaient formés. Par ailleurs, à des concentrations plus élevées de H₂O₂, le piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ se produit [37]. Ce qui peut être attribué à l'importance accrue des réactions suivantes [38]:



Dans ces réactions, une partie des radicaux générés est captée par des molécules de H₂O₂ et ne peut donc participer à la dégradation du colorant. En d'autres termes, en agissant comme un piège aux radicaux plus efficace, l'excès de l'H₂O₂ crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur relatif à l'augmentation de la concentration initiale en H₂O₂.

Les radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet) sont produits en présence d'un excès local de H_2O_2 [39]. Ces derniers sont beaucoup moins réactifs et ne contribuent pas à la dégradation oxydative du substrat organique qui n'a lieu que par la réaction avec $\bullet\text{OH}$ [40]. Par conséquent, l'augmentant de la concentration en H_2O_2 fait diminuer l'efficacité de dégradation.

En effet, plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de l' H_2O_2 sur la dégradation des colorants et d'autres molécules organiques [41-43]. Dans notre cas, cet effet a généralement lieu pour des concentrations de H_2O_2 comprises entre 0,2mM et 0,44mM. Il faut cependant noter que cette concentration limite dépend de la nature du colorant et surtout de sa concentration initiale dans le milieu réactionnel.

Mise en évidence des radicaux

L'activation du peroxyde d'hydrogène par des catalyseurs homogènes conduit à la formation de radicaux hydroxyles hautement actifs [44]. Le rôle des radicaux hydroxyles dans l'oxydation de l'AO7 par le système $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ a été confirmé par la mise en œuvre du processus de dégradation en présence des piègeurs des radicaux hydroxyles tels que: l'éthanol, le méthanol et le 2-propanol (Figure IV.11). Ces derniers désactivent le radical hydroxyle [45-48]. A titre d'exemple, le méthanol réagit avec le radical hydroxyle et dans une moindre mesure avec le radical hydrogène selon les réactions suivantes:

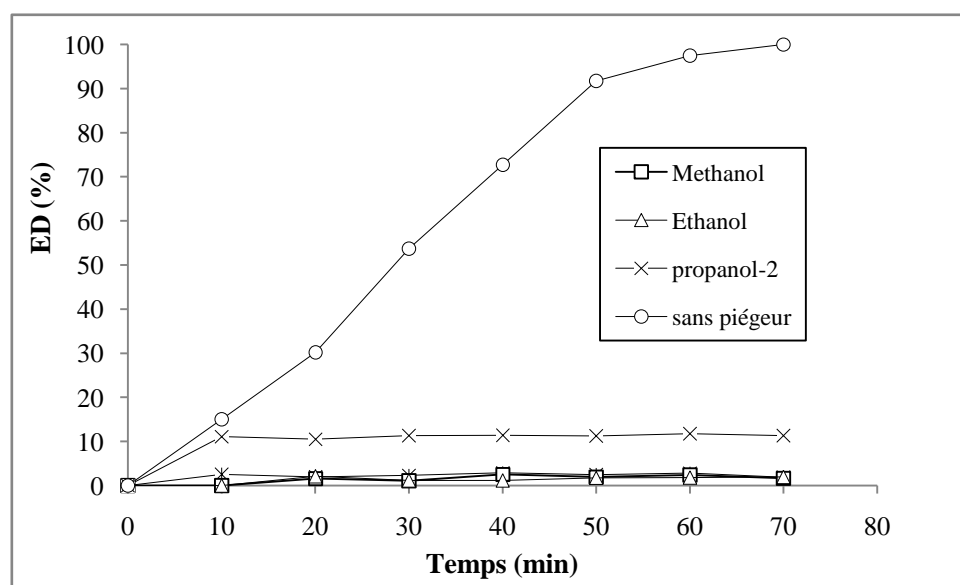
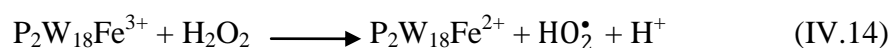


Figure IV.11: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence des piègeurs d' HO^\bullet : ($\text{pH}= 4$, $[\text{AO7}]_0= 30\text{mg/L}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe})= 0,01\text{g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0= 0,2\text{mM}$, $T= 25^\circ\text{C}$).

Les résultats montrent que l'ajout des piègeurs des $\cdot\text{OH}$ entraîne une forte diminution de l'efficacité de décoloration de l'AO7 de 100% à 1,68, 1,95 et 11,3% en présence de méthanol, d'éthanol et de 2-propanol, respectivement. Ce qui confirme que, la dégradation des molécules d'AO7 dépend de la disponibilité des radicaux $\cdot\text{OH}$, qui apportent une contribution majeure au processus de dégradation. Les piègeurs des $\cdot\text{OH}$ ajoutés à la réaction d'oxydation consomment les espèces oxydantes $\cdot\text{OH}$ d'où la diminution de l'efficacité de décoloration.

De plus, il a été montré [49-51] que le mécanisme du système (complexe de Fe^{3+})/ H_2O_2 implique la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} avec l'apparition de $\text{HO}_2\cdot$. Le complexe de Fe^{2+} formé réagit alors avec H_2O_2 pour générer $\cdot\text{OH}$ des radicaux, qui sont prêts à dégrader les composés organiques.

Suite aux résultats trouvés, nous pouvons proposer le mécanisme suivant:



IV.1.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant

Pour voir l'effet de la concentration initiale en colorant sur l'efficacité de la réaction d'oxydation catalytique de l'AO7 et de l'AY99, on a testé cinq concentrations en colorant à savoir: 5, 10, 20, 30 et 50 mg/L, en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes (pH= 4, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe})= 0,01\text{g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0= 0,2\text{mM}$, $T= 25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les figures (IV.12, IV.13).

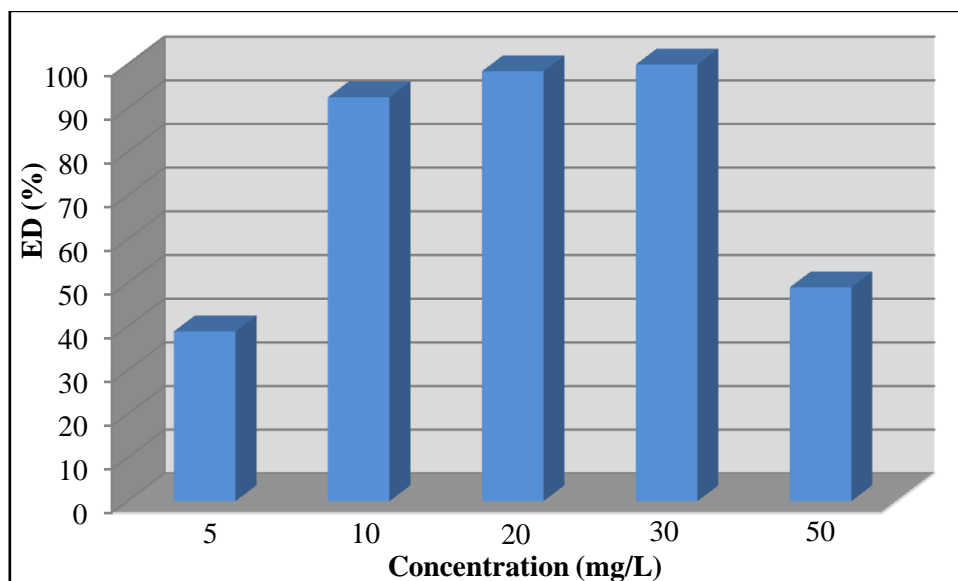


Figure IV.12: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes concentrations en colorant: (pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).

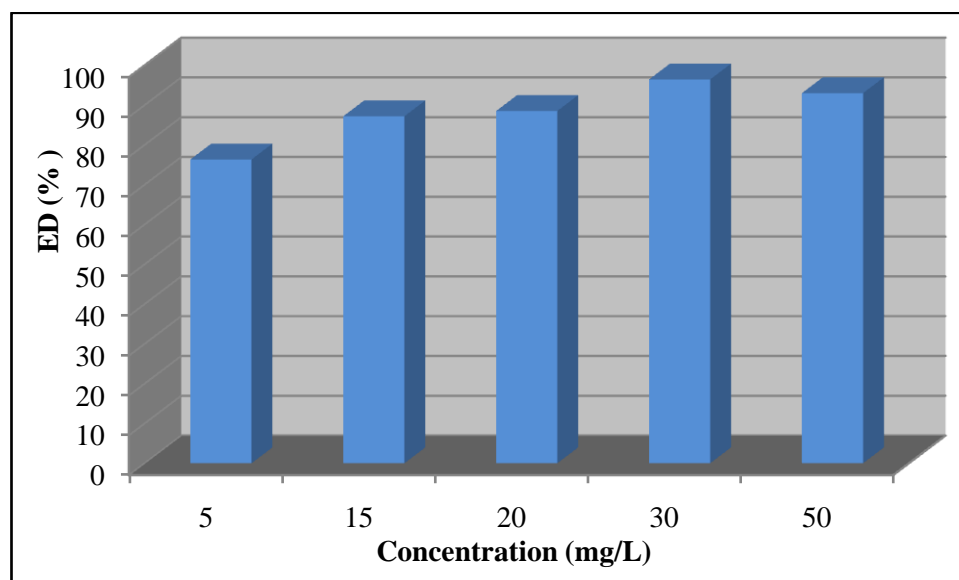


Figure IV.13: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes concentrations en colorant: (pH= 4, $[H_2O_2]_0 = 0,2mM$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01g$, $T = 25^\circ C$).

Les résultats des figures (IV.12, IV.13) montrent que :

Après 70 min de traitement, on a pu atteindre une efficacité de décoloration de 39, 92, 98, 100% pour les solutions d'AO7 à 5, 10, 20, 30 mg/L, respectivement, et de 48% pour 50 mg/L d'AO7. Pour l'AY99 l'efficacité de dégradation varie de 92, 96,5, 88,5, 87% lorsque la concentration du colorant varie de 50, 30, 20, 15 mg/L, respectivement, et de 76% pour 5mg/L d'AY99.

Il a été constaté qu'avec l'augmentation de la concentration en colorants (AO7, AY99) de 30 à 50 mg/L, l'efficacité de décoloration a diminué. En effet, plus la concentration en colorant est forte moins la décoloration est importante. Ce comportement est l'une des caractéristiques des procédés d'oxydation avancée [52]. Ce phénomène pourrait être dû au fait qu'avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, davantage de molécules de colorant réagissent avec le catalyseur [53]. Par conséquent, la réaction entre le catalyseur et H_2O_2 a été affectée, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation.

Malgré l'influence négative de la forte concentration en colorant sur l'efficacité de la décoloration, nous avons obtenu 50 et 93% d'efficacité de décoloration après 70 minutes de réaction, lorsque la concentration initiale en AO7 et AY99 était 50 mg/L.

Un maximum de dégradation a été atteint à une concentration en colorant égale à 30 mg/L pour les deux colorants.

IV.1.2.6 Effet de la température

Il est important de noter que, par rapport à la plupart des eaux usées industrielles, la température de l'effluent des usines de teinture et d'ennoblissement est exceptionnellement élevée. Au cours du processus de teinture, on rencontre normalement une température de rinçage supérieure à 40°C [54]. En conséquent, il est nécessaire d'étudier l'effet de la température sur l'efficacité de décoloration des deux colorants (AO7 et AY99) en vue d'avoir une approche pour une éventuelle application pratique.

La réaction d'oxydation catalytique par le système $P_2W_{18}Fe/H_2O_2$ a été testée à pH égal à 4, pour une solution de concentration de 30 mg/L en colorants (AO7 et AY99), à des températures 25, 35, 45, et 55°C, séparément. Les résultats obtenus sont montrés sur les figures (IV.14, IV.15).

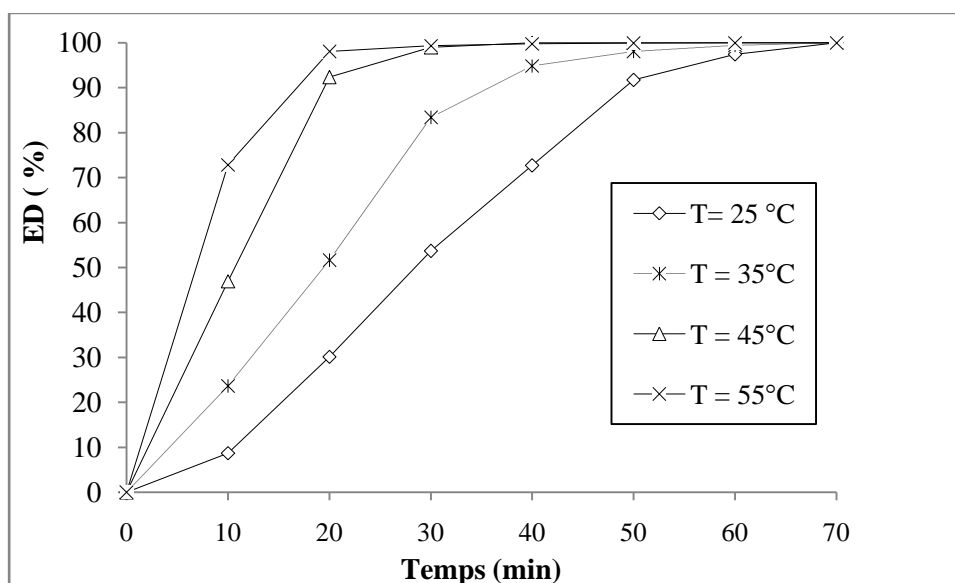


Figure IV.14: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différentes températures de réaction: ($[AO7]_0 = 30$ mg/L, $pH = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2$ mM, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01$ g).

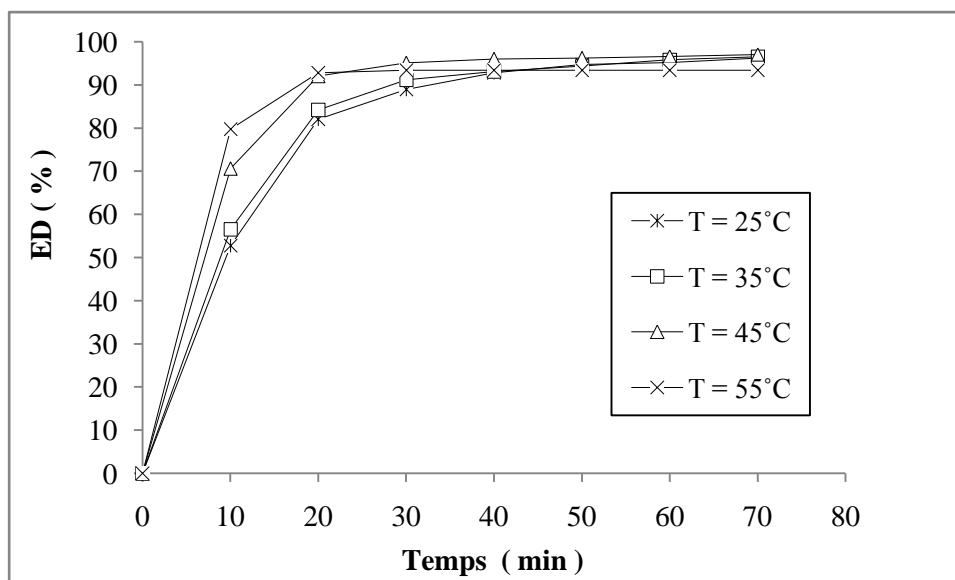


Figure IV.15: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes températures de réaction: ($[AY99]_0 = 30$ mg/L, $pH = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2$ mM, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01$ g).

Il est évident que la réaction d'oxydation s'accélère en augmentant la température, ce qui était attendu, en raison de la dépendance exponentielle des constantes cinétiques avec la température, pour la génération de radicaux ou pour leur attaque aux molécules de colorant (loi d'Arrhenius) [55]. Néanmoins, l'efficacité de décoloration de l'AO7 est égale à 100%, quelle que soit la température de réaction comprise entre 25 et 55 °C.

En ce qui concerne le temps nécessaire pour atteindre 100% de la dégradation de l'AO7, nous avons constaté que cette durée diminuait de manière significative avec l'augmentation de la

température jusqu'à ce qu'elle atteigne les 40 minutes à une température de 45°C. Puis, elle commence à augmenter à 55°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de J. R Dominguez et al. [56], qui ont indiqué qu'une augmentation de la température d'un milieu réactionnel augmenterait la probabilité de collision entre les polluants et les agents oxydants, ce qui accélère la vitesse de réaction.

A partir des résultats présentés dans la figure (IV.15), on peut voir que l'augmentation de la température a un effet positif sur la dégradation de l'AY99.

L'efficacité de la dégradation de l'AY99 dans les 20 premières minutes du temps de réaction a augmenté de 82% à 92,74%, lorsque la température est passée de 25 à 55°C. La meilleure efficacité de décoloration est obtenue à 45°C où elle a atteint 97% au bout de 70 minutes de réaction.

Des résultats similaires d'une autre étude confirment que, les températures plus élevées sont efficaces aux stades initiaux du processus de dégradation en raison de l'augmentation de la mobilité des ions et ou les molécules de colorant [57].

Les performances d'élimination des deux colorants obtenues à 25°C peuvent être considérées comme satisfaisantes, bien que le processus ne soit pas aussi rapide qu'à des températures plus élevées.

La température choisie pour effectuer nos essais (abordés ultérieurement) est de 25°C, ce qui est plus proche de la température de référence dans la plupart des études (environ 25-30° C).

Pour l'application industrielle, la température pourrait être augmentée pour améliorer la performance du processus, dans certains cas particuliers, cela n'est même pas nécessaire, car la température des effluents textiles est très élevée. Cependant, en tenant compte du fait que dans la plupart des applications, une température plus basse pouvait réduire les coûts du procédé ainsi que la lixiviation possible de la phase active.

IV.1.2.7 Effets des ions inorganiques

Dans l'industrie textile, les sels ont un usage principal dans certains procédés de coloration ou de teinture, pour avoir une fixation directe des colorants sur les fibres cellulosiques. Les chlorures de sodium et les sulfates de sodium sont utilisés fréquemment comme agents d'épuisement ou de retard [58-60], avec des quantités pouvant atteindre les 60 g.L⁻¹, ce qui augmente la charge de pollution de l'effluent produit.

Par ailleurs, les colorants azoïques commerciaux, utilisés dans l'industrie textile, sont des mélanges de colorants bruts et des additifs tels que, les chlorures de sodium et les sulfates de sodium [61, 62].

Dans le présent travail, les ions sulfate et chlorure ont été utilisés pour étudier l'effet de la présence des sels sur la dégradation catalytique de l'AO7 et l'AY99 dans des solutions aqueuses à pH 4. Dans cet ensemble d'expériences, la concentration initiale en colorants, la masse de catalyseur et la concentration en oxydant étaient de 30 mg/L, 0,01g, 0,2mM, respectivement, sous une température égale à 25°C.

L'effet des anions inorganiques sur l'efficacité de décoloration est présenté dans les figures (IV.16, IV.17) suivantes:

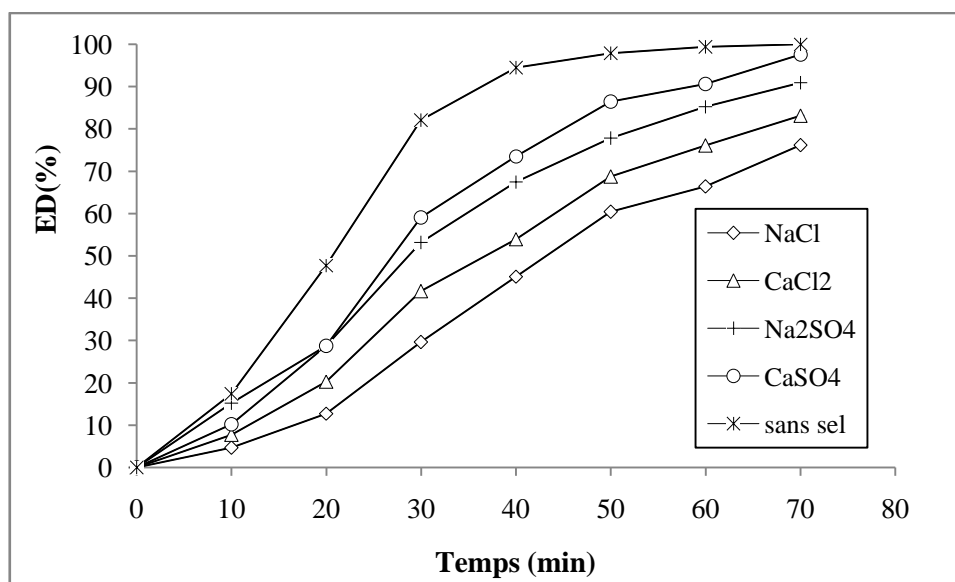


Figure IV.16: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, en présence de différents ions inorganiques: ($[AO7]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

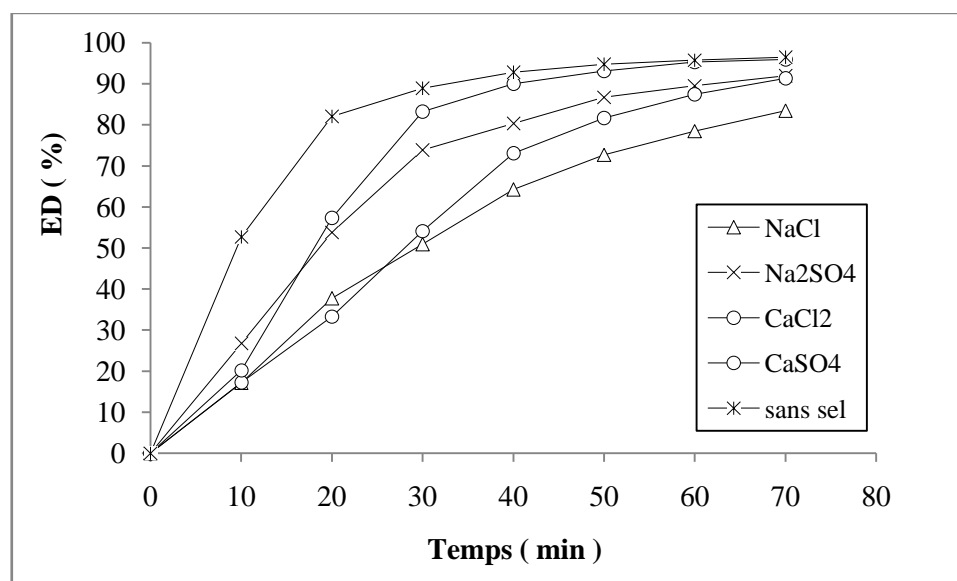
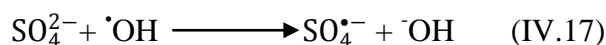
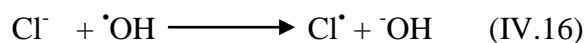


Figure IV.17: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, en présence des différentes ions inorganiques: ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2\text{mM}$, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

A partir des figures (IV.16, IV.17), on remarque qu'à la même concentration des espèces ioniques (1 g/L), les ions Cl^- diminuent significativement l'efficacité de décoloration du colorant. Tandis que, les ions SO_4^{2-} diminuent l'efficacité de la décoloration dans une moindre mesure et seulement dans les premières étapes de la réaction.

La présence de ces ions dans la solution de colorant a inhibé la dégradation catalytique en raison de leur effet de piégeage des radicaux réactifs [63, 64]. Ce qui confirme que, l'attaque par les radicaux libres représente le mécanisme de contrôle dominant de la réaction d'oxydation catalytique des colorant organique AO7 et AY99 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Les réactions possibles qui peuvent se produire en présence de différents capteurs de radicaux sont comme suit:



Les anions SO_4^{2-} et Cl^- réagissent avec le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) pour produire un radical anion $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et Cl^\bullet , qui empêche l'oxydation des deux colorants. Conduisant ainsi, à des valeurs d'efficacité de décoloration plus faibles.

En outre, l'addition de ces dernières peut augmenter la tendance à l'agrégation des molécules de colorant ioniques dans la solution. Généralement, la dissolution des colorants dans l'eau

dépend principalement de leur agrégation et de leur ionisation. L'agrégation augmentée par les sels inorganiques peut limiter de manière significative la solubilisation et l'ionisation des molécules de colorant dans l'eau, réduisant ainsi la capacité de ces molécules à réagir avec les radicaux hydroxyles [65].

IV.2 Etude de l'oxydation de l'AO7 et l'AY99 en utilisant le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$

IV.2.1 Effet du pH de la solution

Pour étudier l'effet du pH sur le rendement de dégradation de l'AO7 et l'AY99, une série d'expériences a été réalisée, en faisant varier le pH de 3 jusqu'à 8, dont les conditions opératoires étaient comme suit:

la concentration initiale des solutions égale à 30 mg/L, la masse du catalyseur ($\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61,22}\text{H}_2\text{O}$) égale à 0,01g pour l'AO7 et 0,05g pour l'AY99, la concentration en H_2O_2 égale à 0,05mM pour l'AO7 et 0,06 mM pour l'AY99, la température était maintenue à 25°C.

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures (IV.18, IV.19) ci-dessous.

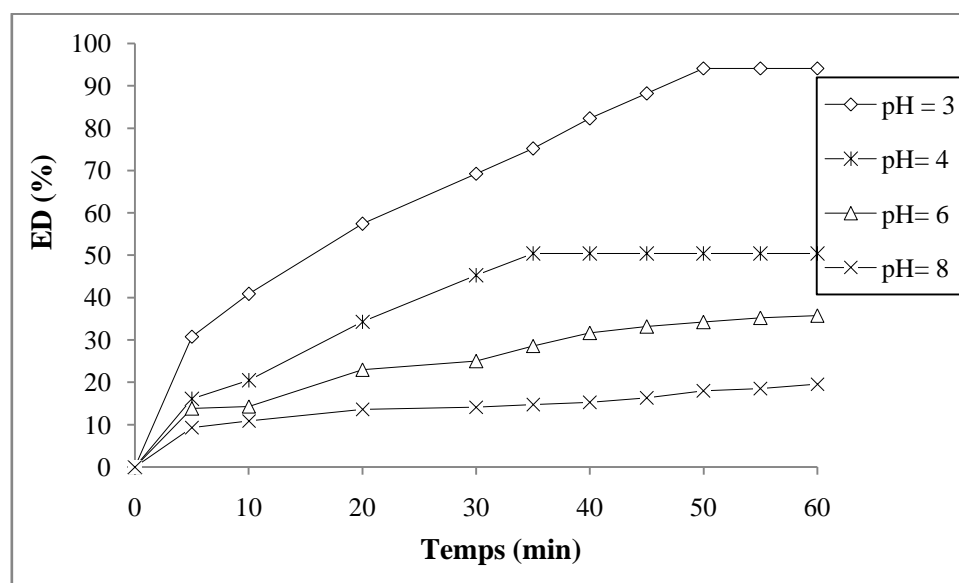


Figure IV.18: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents pH, ($[\text{AO7}]_0 = 30\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

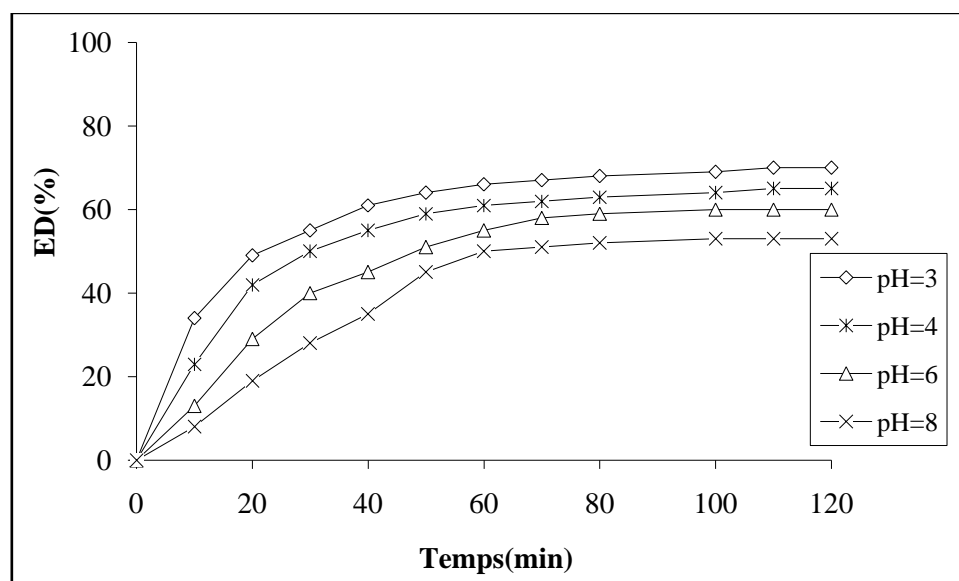


Figure IV.19: Variation d'efficacité de dégradation de l'AY99, en fonction du temps, à différents pH, ($[AY99]_0 = 30\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 0,06\text{mM}$, $m(P_2W_{12}Mo_6Fe) = 0,05\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

L'examen des deux figures montre que la réaction d'oxydation est favorisée à $\text{pH} = 3$, où nous avons obtenu un rendement de dégradation de 95% au bout de 60 min de réaction pour l'AO7, et de 70% pour l'AY99 durant 120 min. Ce résultat est en accord avec ce qui a été observé dans l'étude de l'oxydation du colorant organique (Naphtol Bleu Black) par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5/\text{H}_2\text{O}_2$, où la réaction était favorisée à pH égal à 3 [66].

De plus, il a été montré par certains auteurs que l'efficacité catalytique des systèmes $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ vis-à-vis de l'oxydation de l'acide orange7 et le bleu de méthylène, est meilleure à $\text{pH} = 3$ [7, 33, 67]. Ceci est dû à la stabilité du catalyseur hétéropolyanionique dans cette valeur de pH .

A pH neutre et basique, la décoloration des deux colorants est efficace en utilisant le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$. Ce résultat est motivant pour développer de nouveaux catalyseurs par la substitution des ions ferriques (Fe^{3+}) au composé hétéropolyanionique qui permettent d'étendre la gamme de pH et d'éviter ainsi le prétraitement d'acidification coûteux. C'est un avantage important pour l'application du processus Fenton-like homogène dans le traitement des eaux usées industrielles. Cette large gamme du pH de fonctionnement peut être attribuée à la propriété acide-solide de Fe(III)HPA , qui agit comme un tampon acide-base dans le système réactionnel [13].

IV.2.2 Influence de la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH

Pour étudier l'influence de l'acide utilisé pour ajuster le pH sur l'efficacité de la décoloration, des expériences ont été réalisées en utilisant les acides suivants: l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide phosphorique. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.20, IV.21).

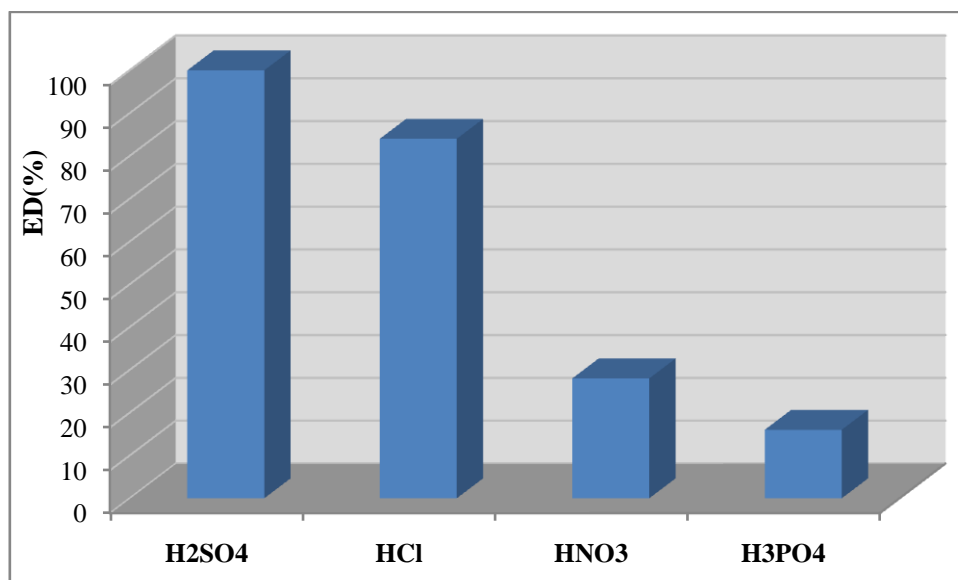


Figure IV.20 : Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 à différents milieux acides (pH=3, [AO7]₀= 30mg/L, [H₂O₂]₀= 0,05mM, m(P₂W₁₂Mo₆Fe)= 0,01g, T= 25°C).

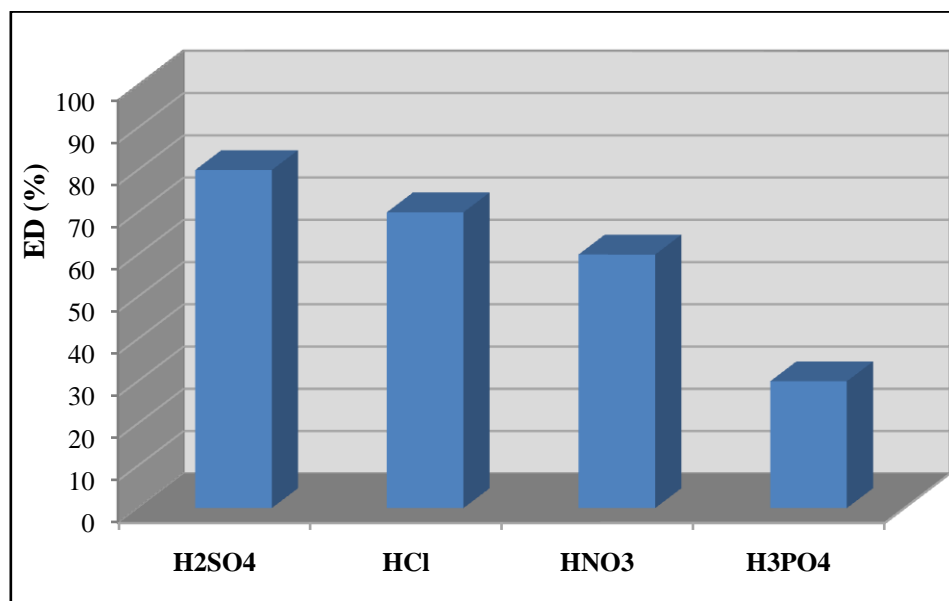


Figure IV.21: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY 99 à différents milieux acides (pH= 3, [AY99]₀= 30mg/L, [H₂O₂]₀= 0,06mM, m(P₂W₁₂Mo₆Fe)= 0,05g, T= 25°C).

D'après les figures (IV.20, IV.21), on constate que la meilleure efficacité de décoloration est obtenue lors de l'utilisation de l'acide sulfurique pour ajuster le pH initial des solutions des colorants, où nous avons obtenu des valeurs d'efficacité de décoloration égales à 100% pour l'AO7 et de 80% pour l'AY99.

Par ailleurs, l'ordre de l'efficacité de décoloration en fonction de l'action des différents acides utilisés, est de: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$. La présence des ions chlorure entraîne une légère diminution de l'efficacité de décoloration (ED = 81% pour AO7, ED = 70% pour AY99). Tandis que, la présence des ions nitrates et phosphates a une influence négative sur la réaction d'oxydation de l'AO7 et de l'AY99 par le peroxyde d'hydrogène en utilisant ($\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}$) comme catalyseur. Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été observé dans la littérature [68, 69].

IV.2.3 Effet de la masse du catalyseur ($\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}$)

Pour trouver la masse optimale du catalyseur qui nous permet d'avoir une meilleure efficacité de décoloration des deux colorants azoïques (AO7 et AY99), une série d'expériences a été réalisée en utilisant différentes masses de catalyseur entre 0,006 et 0,1g. Les résultats de l'efficacité de décoloration en fonction du temps sont représentés sur les figures (IV.22, IV.23).

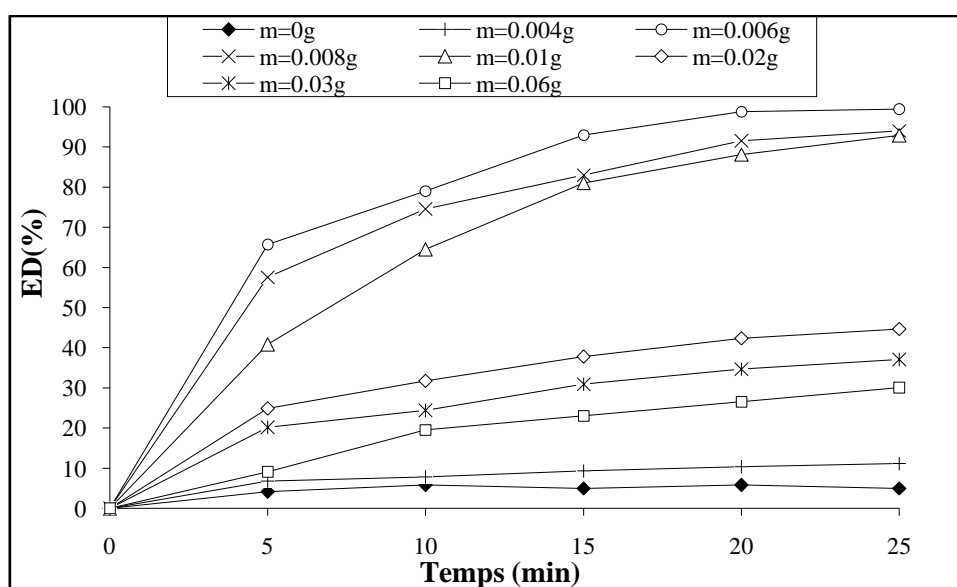


Figure IV.22: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 en fonction du temps, à différents masses du catalyseur (pH= 3, $[\text{AO7}]_0 = 30\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

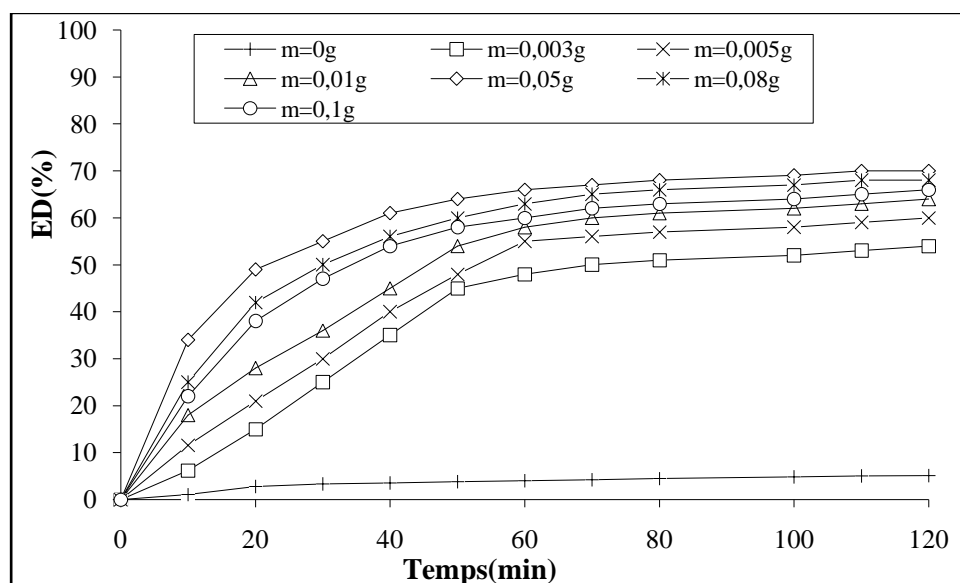


Figure IV.23: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur (pH= 3, [AY99]₀= 30mg /L, [H₂O₂]₀= 0,06mM, T= 25°C).

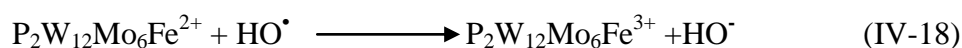
D'après les graphes illustrés ci-dessus, on constate que:

L'efficacité de dégradation de l'AO7 augmente de façon progressive avec l'augmentation de la masse du catalyseur dans l'intervalle compris entre 0 et 0,006 g. Puis, elle diminue lorsque la masse du catalyseur devient supérieure à 0,006g.

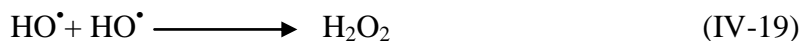
L'efficacité de décoloration maximale (100%) de l'AO7 a été obtenue après 25 min de réaction d'oxydation par le système Fe(III)P₂W₁₂Mo₆/H₂O₂, pour une masse optimale de catalyseur égale à 0,006 g.

Toutefois, la variation de la masse du catalyseur de 0 à 0,05g entraîne une amélioration du rendement de dégradation de l'AY99. Au-delà de cette valeur l'efficacité de dégradation diminue, ce même phénomène a été rencontré avec l'AO7. Ce résultat est dû au fait que P₂W₁₂Mo₆Fe³⁺ joue un rôle très important dans la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyles.

La diminution d'efficacité peut être expliquée par la réaction (IV-18) ci-dessous, qui devient compétitive avec la réaction d'oxydation des colorants à haute quantité en P₂W₁₂Mo₆Fe³⁺. Ce résultat est conforme avec la littérature [66, 70-71].



De plus, la production des HO[•] rapide et élevée conduit à des combinaisons de ces radicaux entre eux suivant la réaction (IV-19) [72].



Pour l'AY99, la masse optimale de Fe(III)P₂W₁₂Mo₆ est égale à 0,05g, pour une efficacité de décoloration égal à 70% au bout de 120 min.

IV.2.4 Effet de la concentration en H₂O₂

Afin de déterminer la concentration de H₂O₂ donnant une efficacité de décoloration maximale de l'AO7 et de l'AY99 (30mg/L) , une série d'expérience a été réalisée à différentes concentrations en H₂O₂ variant de 0,006 à 0,1mM, et à un pH égal à 3, en introduisant la masse optimale du catalyseur dans le mélange réactionnel pour dégrader les deux colorants, sous une température de 25°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur les graphes (IV.24, IV.25).

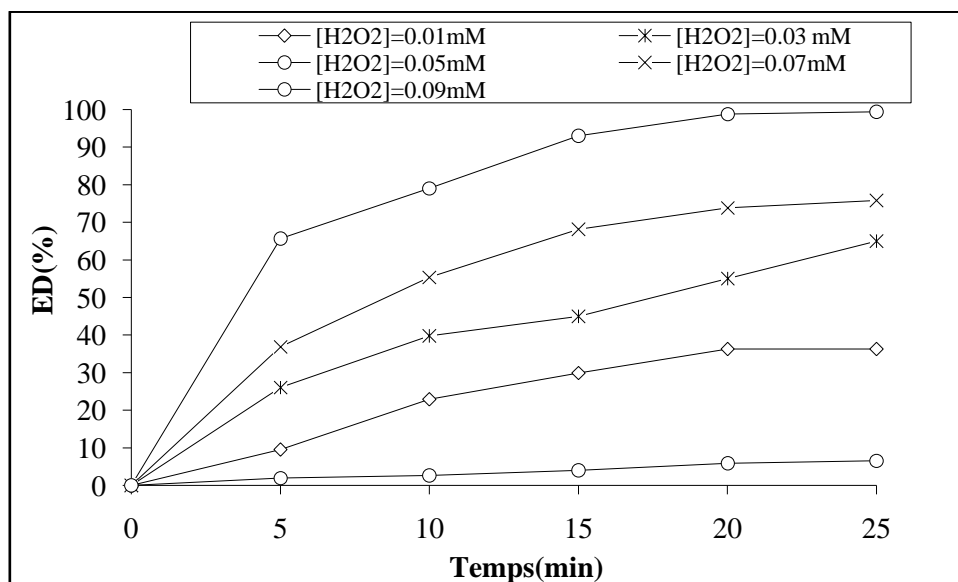


Figure IV.24: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 en fonction du temps, à différentes concentrations en H₂O₂ (pH= 3, [AO7]₀= 30mg /L, m(P₂W₁₂Mo₆Fe)= 0,006g, T= 25°C).

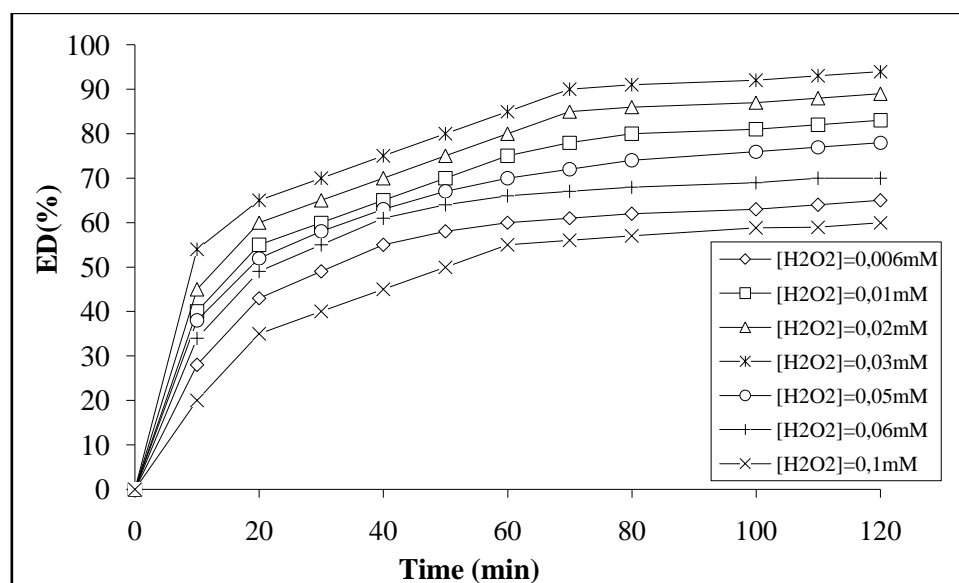


Figure IV.25: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99, en fonction de temps, à différentes concentration en H₂O₂ (pH= 3, [AY99]₀= 30mg /L, m(P₂W₁₂Mo₆Fe)= 0,05g, T= 25°C).

Les résultats présentés dans les figures (IV.24, IV.25), nous indiquent que la réaction d'oxydation de l'AO7 et de l'AY99 dépend de la concentration en H₂O₂. En effet, l'efficacité de décoloration augmente à mesure que la concentration en H₂O₂ augmente jusqu'à ce qu'une valeur optimale de H₂O₂ soit atteinte. Cependant, pour des valeurs de concentration supérieure à cette dernière, l'efficacité de dégradation des deux colorants diminue relativement à la suite de l'effet dit piégeage [73-74]. Ainsi, la concentration optimale en H₂O₂ relative à la dégradation maximale (100%) de l'AO7 est égale à 0,05mM, et de 0,03mM pour obtenir un maximum de décoloration (94%) de l'AY99.

IV.2.5 Effet de la concentration initiale en colorant

L'oxydation catalytique de l'AO7 et l'AY99 a été réalisée à différentes concentration en colorants, allant de 10 à 50 mg/L, par le système Fe(III)P₂W₁₂Mo₆/H₂O₂. Les essais ont été effectués aux conditions optimales déterminées précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.26, IV.27) ci-dessous:

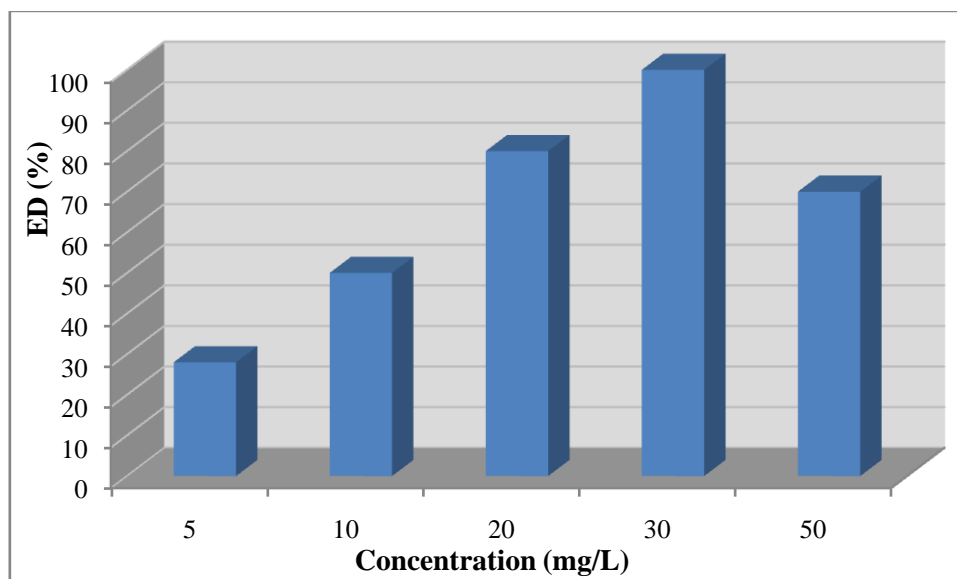


Figure IV.26: Variation d'efficacité de décoloration de l'AO7 à différentes concentrations en colorant, (pH= 3, $m(\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}) = 0,006\text{g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

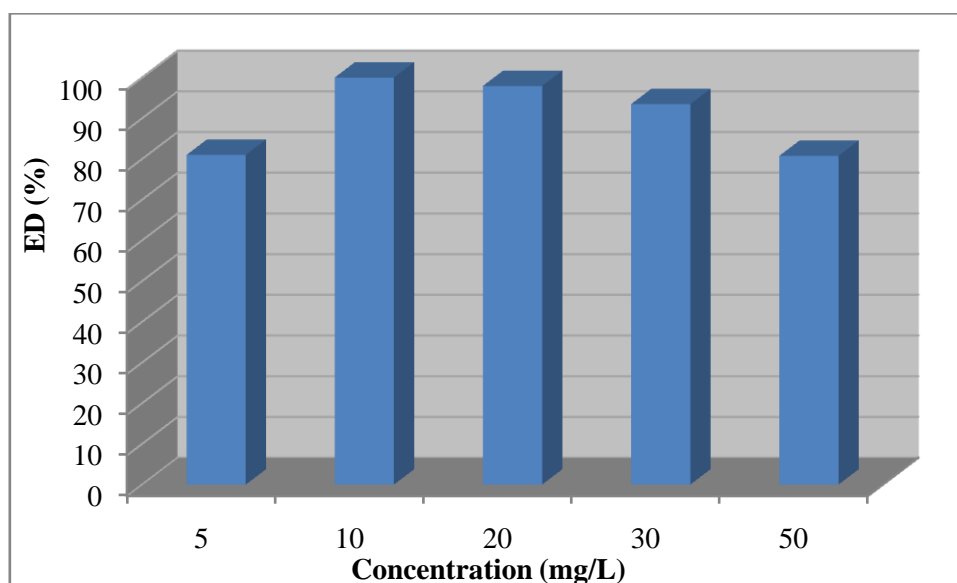


Figure IV.27: Variation d'efficacité de décoloration de l'AY99 à différentes concentrations en colorant, (pH= 3, $m(\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}) = 0,05\text{g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,03\text{mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

D'après les figures illustrées ci-dessus, on constate que:

L'efficacité de décoloration de l'AO7 augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur égale à 30 mg/L, mais au-delà de cette valeur, elle diminue.

L'efficacité de décoloration de l'AY99 diminue pour des valeurs supérieures à 10 mg/L.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [7,75].

IV.3 Etude cinétique et comparative des deux systèmes utilisés

Afin de comparer la performance des deux systèmes catalytiques $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ utilisés dans la réaction d'oxydation de l'AO7 et l'AY99, il est nécessaire d'établir l'étude cinétiques de chaque système.

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle avec les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 ou d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique, et d'ordre 1 par rapport à la concentration en $\bullet\text{OH}$ [76]. Ainsi, la vitesse de disparition d'un substrat organique R peut s'écrire de la manière suivante:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{\text{HO}\bullet} [\bullet\text{OH}][R]$$

Où: $k_{\text{HO}\bullet}$ est la constante de vitesse de la réaction entre RH et $\bullet\text{OH}$.

$$\text{D'où : } -\frac{d[R]}{dt} = k_{\text{app}} [R], \text{ avec } k_{\text{app}} = k_{\text{HO}\bullet} [\bullet\text{OH}]$$

La concentration en radicaux hydroxyles est constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique. Il s'ensuit que la cinétique de dégradation du substrat organique peut être décrite par l'équation ci-dessous:

$$\ln \frac{[R]}{[R_0]} = -k_{\text{app}} t$$

Le suivi de la concentration du colorant en fonction du temps de traitement permet donc d'estimer de manière expérimentale la constante cinétique du pseudo-premier ordre.

La cinétique de disparition des colorants AO7 et AY99 par les deux systèmes étudiés et dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment est représentée sur les figures suivantes:

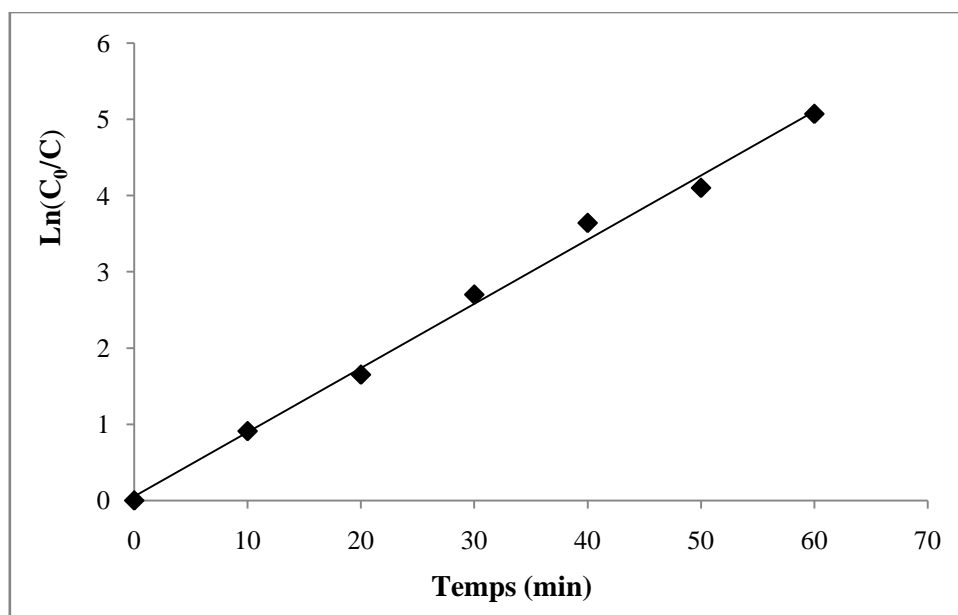


Figure IV.28: Cinétique de dégradation de l'AO7 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ dans les conditions optimales: ($[\text{AO7}]_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2\text{mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

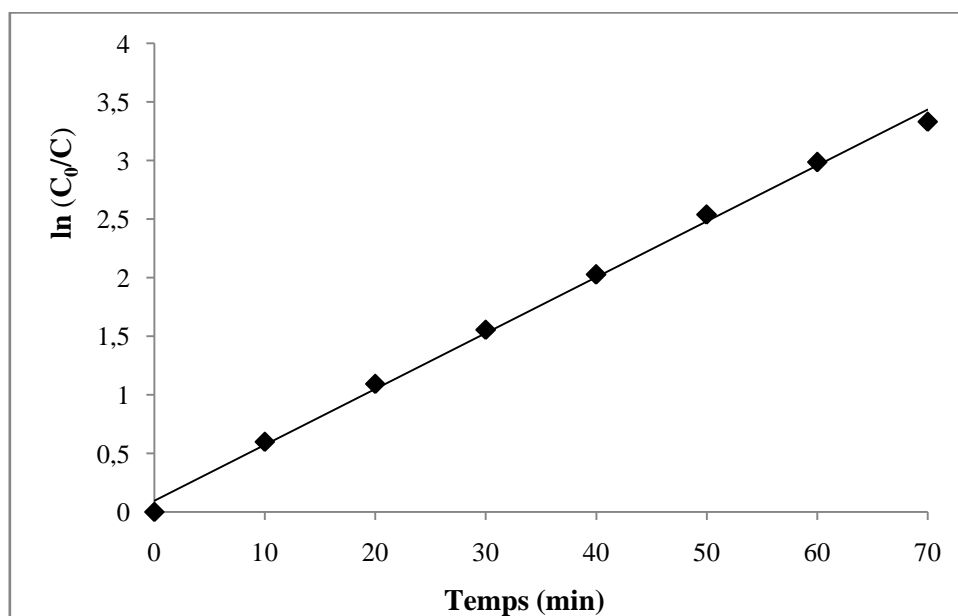


Figure IV.29: Cinétique de dégradation de l'AY99 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ dans les conditions optimales: ($[\text{AY99}]_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2\text{mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}) = 0,01\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

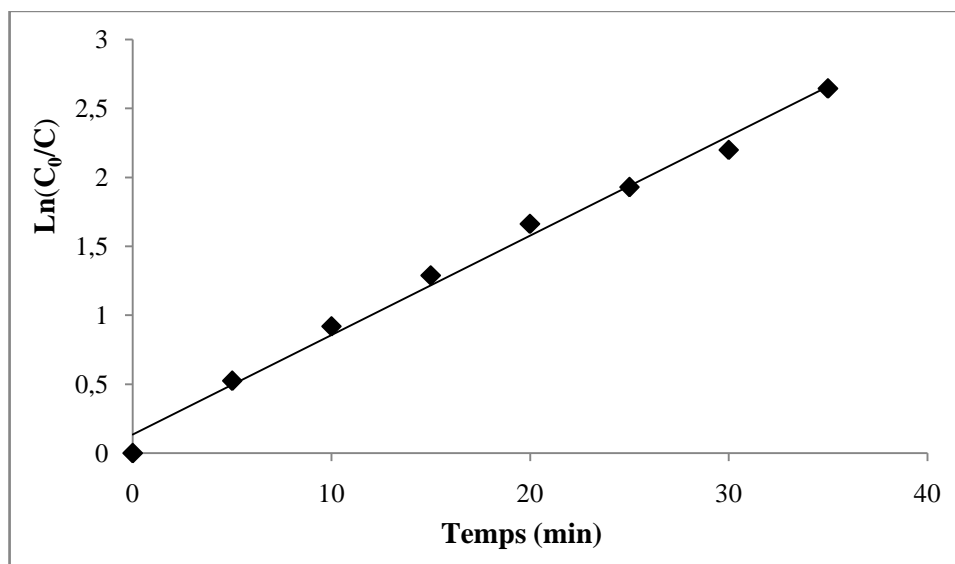


Figure IV.30: Cinétique de dégradation de l'AO7 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ dans les conditions optimales: ($[\text{AO7}]_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05\text{mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}) = 0,006\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

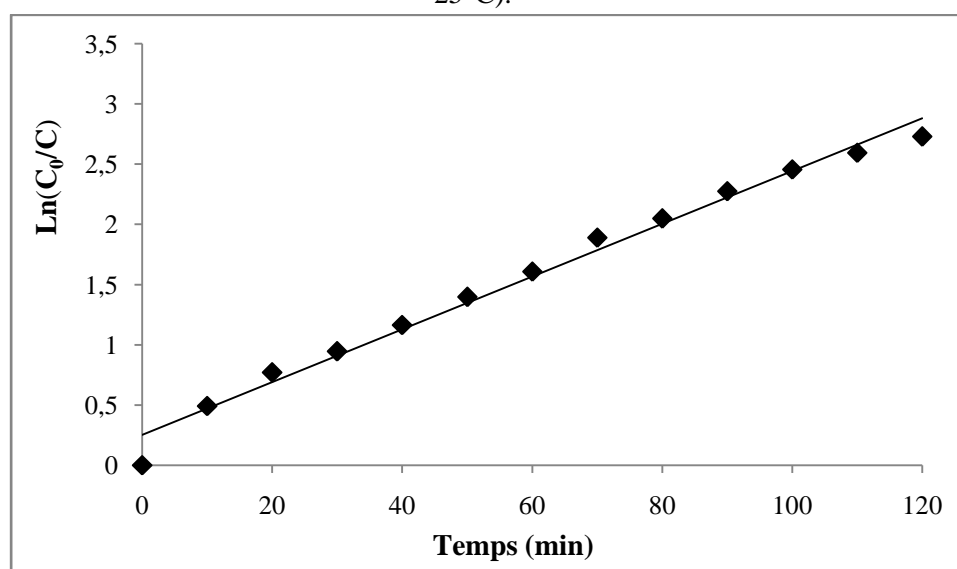


Figure IV.31: Cinétique de dégradation de l'AY99 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ dans les conditions optimales: ($[\text{AY99}]_0 = 30\text{mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03\text{mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{Fe}) = 0,05\text{g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Le tableau (IV.1), regroupe les constantes apparentes de dégradation des deux colorants par les deux systèmes.

Tableau IV.1: Constantes apparentes de dégradation.

Système catalytique	$k_{\text{AO7}} (\text{min}^{-1})$	$k_{\text{AY99}} (\text{min}^{-1})$
$\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,084	0,047
$\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$	0,072	0,021

A titre d'illustration, Les courbes de cinétique de disparition lors du traitement de l'AO7 et l'AY99 par les deux systèmes (Figure IV.28, IV.29, IV.30, IV.31) montrent que la concentration initiale des colorants diminue de manière exponentielle au cours de l'oxydation catalytique, impliquant une cinétique de pseudo-premier ordre, ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [34, 77-78].

La constante de vitesse de la réaction de dégradation des colorants par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ calculée, est de: $0,084 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) et $0,047 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) pour AO7 et AY99, respectivement. Tandis que, la valeur correspondante au système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ est de $0,072 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) pour AO7, et de $0,021 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$) pour AY99.

Il ressort des résultats obtenus que, le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ était plus efficace que $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$, ce qui nous indique que l'effet de la composition chimique des hétéropolyanions sur leur activité catalytique est significatif et que la substitution du fer au espèce saturée de Dawson P_2W_{18} peut contribuer à avoir un catalyseur très efficace pour la dégradation des colorants anioniques. Par contre, la présence du molybdène, dans une matrice polytungstoferrique ne procure pas une amélioration de l'activité du catalyseur.

IV.4 Evolution des spectres UV-Visibles pendant la réaction d'oxydation catalytique de l'AO7 et l'AY99

Auparavant, il a été démontré que l'analyse des spectres UV-Vis pouvait révéler la complexité des processus d'oxydation [79].

Les figures (IV.32, IV.33) présentent les spectres UV-Vis dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, avant et après 70 min du processus étudié dans la présente recherche. La dégradation de l'AO7 et l'AY99 par H_2O_2 catalysée par l'hétéropolyanion $\text{HFe}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ peut être bien étayée par la modification du spectre d'absorption UV-Vis au cours de la réaction d'oxydation.

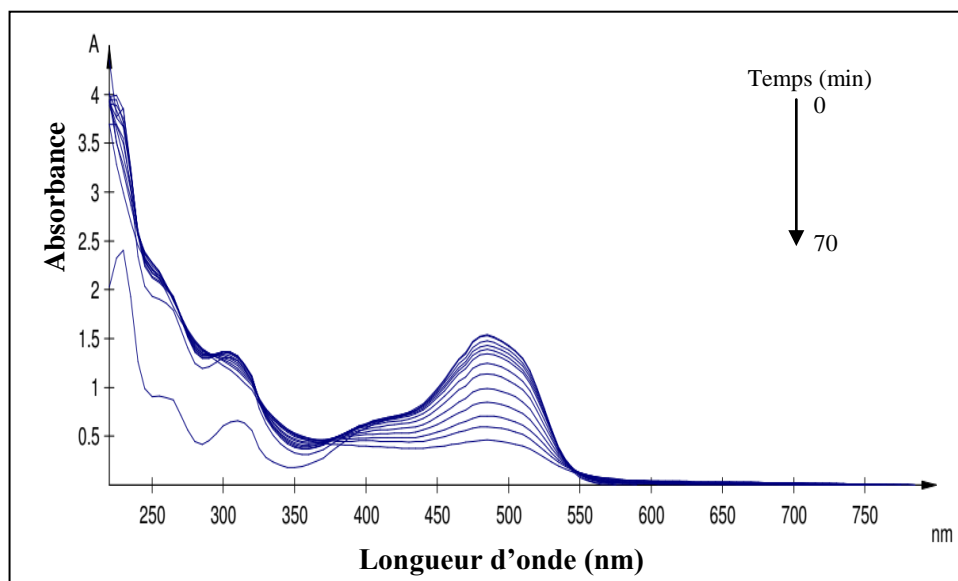


Figure IV.32: Evolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours de l'oxydation catalytique de l'AO7: ($[AO7]_0 = 30$ mg/L, $pH = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2$ mM, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01$ g, $T = 25^\circ C$).

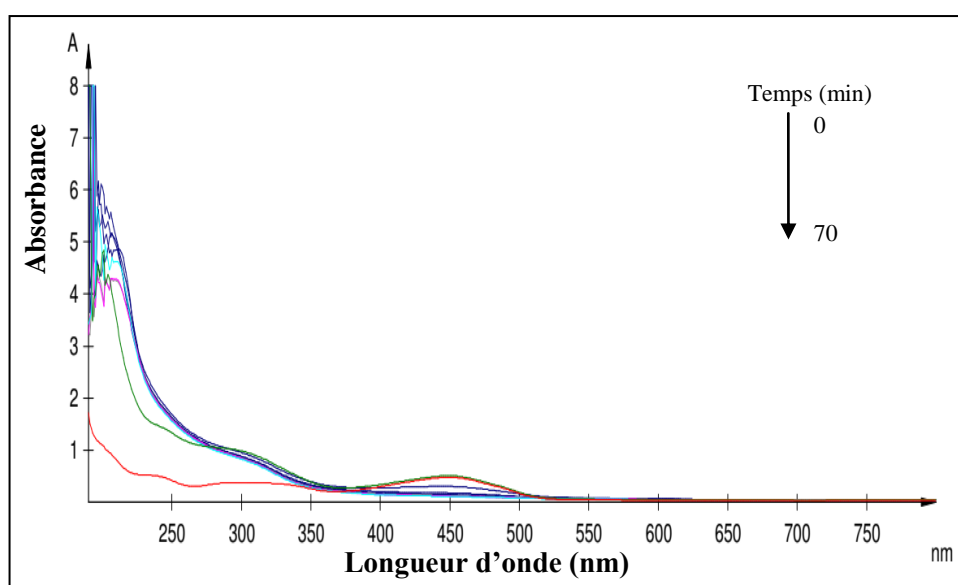


Figure IV.33: Evolution des spectres d'absorption UV-Vis au cours de l'oxydation catalytique de l'AY99: ($[AY99]_0 = 30$ mg/L, $pH = 4$, $[H_2O_2]_0 = 0,2$ mM, $m(P_2W_{18}Fe) = 0,01$ g, $T = 25^\circ C$).

Le spectre de l'AO7 est caractérisé principalement de trois pics bien résolus à 486, 310 et 228 nm et deux épaules à 254 et 430 nm. Dans la région visible, les deux pics à 486 et 430 nm sont respectivement affectés à la forme hydrazone et azoïque de l'AO7. Tandis que, les deux autres pics à 228 et 310 nm dans la région ultraviolet, sont attribués aux cycles benzène et naphtalène du colorant, respectivement [80-81].

Au cours de la réaction de dégradation, ces bandes caractéristiques ont été nettement affaiblies, tendant à disparaître complètement après 70 min, sans apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les régions visibles ou ultraviolets dues à la destruction des structures chromophore et auxochrome par la réaction d'oxydation catalytique homogène.

Sur le spectre de l'AY99, une large bande d'absorption dans la gamme de 260 à 370 nm et un pic à 449 nm ont été observés. Selon la littérature, le pic à 449 nm provient du chromophore de colorant qui inclut la liaison azoïque. Tandis que, le pic d'absorption large dans la gamme de longueurs d'onde de 260 à 370 nm peut être attribué au groupement aryle [82-84].

La figure (IV.33) montre que le processus d'oxydation catalytique est rapide (la couleur du colorant disparaît rapidement). Le pic d'absorption maximum situé à 450 nm relatif à l'évaluation de l'efficacité de dégradation du colorant azoïque AY99, diminue en intensité avec le temps et disparaît complètement après 70 min du début de la réaction. La diminution de ce pic est causée par le clivage des liaisons $-N=N-$ dû à l'attaque par les radicaux hydroxyles [85-86].

IV.5 Recyclage du catalyseur

La stabilité et la réutilisation des catalyseurs sont des questions très importantes du points de vue économique et industriel. Une caractéristique intéressante des POM est que la structure inhérente du catalyseur est stable vis-à-vis de la dégradation oxydative, ce qui nous permet de les récupérer après la réaction [87].

Pour vérifier cette caractéristique, nous avons essayé de récupérer le catalyseur $P_2W_{18}Fe^{3+}$, après 70 min de réaction par la méthode de précipitation, car elle est simple et moins coûteuse à mettre en place. Elle consiste à précipiter le catalyseur à la fin de la réaction sous forme de sel de potassium, en ajoutant une masse de KCl à la solution dans un milieu basique. Le précipité ainsi obtenu est isolé et séché, puis caractérisé par spectroscopie infrarouge. Les spectres enregistrés sont illustrés dans la figure (IV.34).

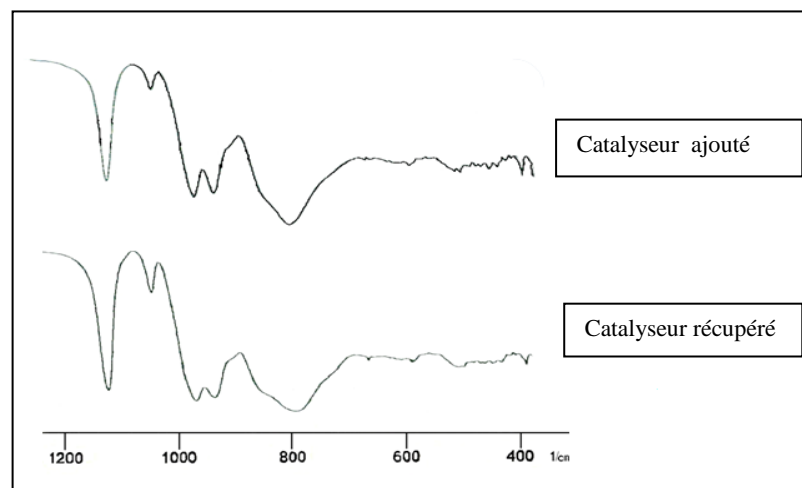


Figure IV.34: Spectre IR de $\text{HFe}_{2.5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ ajouté à la réaction d'oxydation et récupéré à la fin de réaction.

D'après le résultat obtenu, il apparaît que le spectre de l'hétéropolyanion récupéré est identique à celui de l'hétéropolyanion ajouté initialement. On peut donc en conclure que le catalyseur reste stable et robuste après la réaction.

Dans notre étude, la stabilité et la réutilisation du catalyseur ont été étudiées par l'utilisation répétée de ce dernier. La figure (IV.35) montre la performance catalytique du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation du colorant AO7 par le peroxyde d'hydrogène, dans les conditions optimales trouvées précédemment.

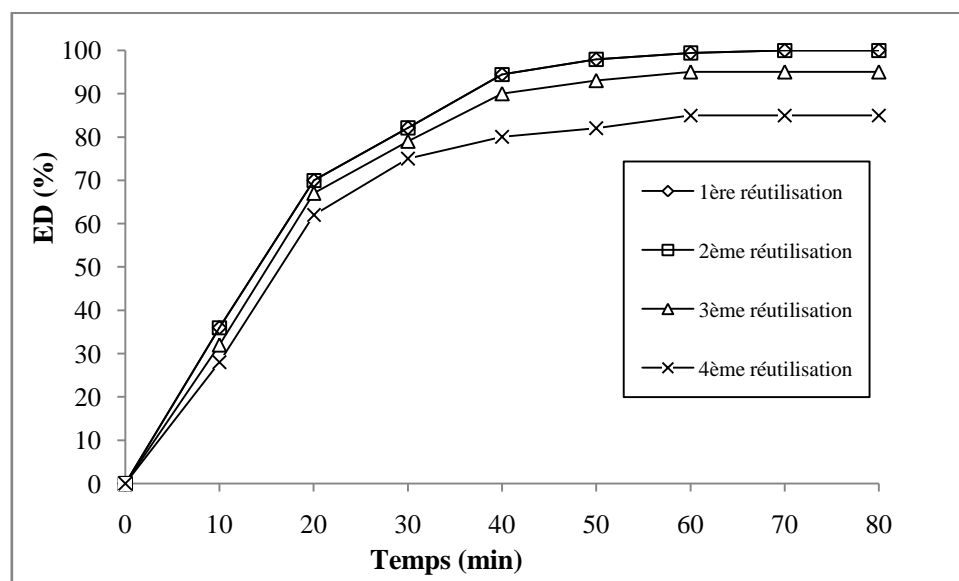


Figure IV.35: Performance catalytique du catalyseur récupéré après quatre cycles de l'oxydation du colorant AO7 par le peroxyde d'hydrogène, ($[\text{AO7}]_0 = 30 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $m(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Fe}) = 0,01 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Après deux cycles d'utilisation, le catalyseur ne présentait pas de perte significative d'activité catalytique, et l'efficacité de décoloration était de 100%. Au troisième cycle, cette dernière a diminué seulement de 5%. Nous avons atteint 89% d'efficacité de dégradation de l'AO7 au quatrième cycle. Ce qui est en bon accord avec la littérature [88]. La perte d'activité peut être expliquée par l'empoisonnement des sites catalytiques actifs dû aux espèces organiques adsorbées. Cependant, ceci pourrait être évité en plaçant le catalyseur dans un four à 180 ° C, pour éliminer le polluant organique.

Conclusion

Au terme de ce chapitre consacré à la dégradation catalytique de deux colorants azoïques, l'acid orange 7 (AO7) et l'acid yellow 99 (AY99), présent dans les effluents de l'industrie textile, par H₂O₂ en solution aqueuse et en présence des hétéropolyanions de type Dawson substitués au fer comme catalyseur. On constate que:

L'addition de polyoxotungstates substitué au fer a un effet spectaculaire sur l'efficacité de décoloration. Le Fe(III)phosphotungstates/H₂O₂ et Fe(III)phosphomolybdotungstates/H₂O₂ sont de nouveaux systèmes homogène, capable d'oxyder les colorant organiques avec un rendement de décoloration élevé pendant une courte durée de réaction. Ce qui représente une voie prometteuse envers la dégradation catalytique efficace des colorants organiques.

La détermination des différents paramètres qui contrôle la réaction d'oxydation catalytique par les deux systèmes utilisés a permis d'améliorer l'efficacité et la cinétique de dégradation des colorants AO7 et AY99. Parmi ces paramètres figurent : le pH initial de la solution aqueuse, la masse du catalyseur, la concentration en oxydant (H₂O₂), la concentration en colorant ainsi que la température de la réaction et la présence des ions inorganiques dans le milieu réactionnel.

En outre, nous avons réussi à atteindre une efficacité de décoloration de 100% pour l'AO7 et de 96,5% pour l'AY99, pour une concentration de 30 mg/L de solution de colorant, par le système Fe(III)P₂W₁₈/H₂O₂ dans les conditions de fonctionnement suivantes: pH égale à 4, masse du catalyseur égale à 0,01 g, concentration en H₂O₂ égale à 0,2mM. Cependant, nous avons obtenu une efficacité de décoloration de 100% pour l'AO7 et de 94% pour l'AY99 en utilisant le système Fe(III)P₂W₁₂Mo₆/H₂O₂ à pH 3 avec une masse de catalyseur égale à 0,006 g pour l'AO7 et 0,05 g pour l'AY99, et une concentration en H₂O₂ égale à 0,05 mM pour l'AO7 et 0,03 mM pour l'AY99.

L'ajout des piègeurs des radicaux hydroxyles a conduit à l'inhibition de la réaction, ce qui indique que les radicaux hydroxyles étaient principalement responsables de l'élimination des colorants organiques.

De plus, la présence des ions chlorures, sulfates et nitrates a un effet légèrement négatif sur l'efficacité de dégradation. Tandis que, la présence des ions phosphates, a un effet négatif fortement significatif.

Afin d'apprécier l'efficacité du traitement et mettre en valeurs les résultats de la décoloration, nous avons déterminé la constante cinétique k , à partir de l'étude de la cinétique de la réaction d'oxydation pour les deux systèmes utilisés, que nous avons trouvé qu'elle obéit à une loi cinétique de pseudo premier ordre. Dont, le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ est plus performant que le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$.

La possibilité de récupération du catalyseur après réaction a été vérifiée en ajoutant une masse de KCl à la solution après décoloration complète.

La stabilité du catalyseur réutilisé a été confirmée après le deuxième cycle.

Au final, nous pouvons considérer que le procédé de traitement utilisant les deux systèmes étudiés, constituent une méthode simple et efficace, comparée aux travaux précédemment rapportées dans la littérature pour la dégradation de l'AO7 et l'AY99.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH Verlag, 2 (2006) 59-82.
- [2] Zh. Chen, J. Liao, Y. Chen, J. Zhang, W. Fan, Y. Huang, Synthesis of oxygen deficient BiOI for photocatalytic degradation of methyl orange, 74 (2016) 39-41.
- [3] D. P. Kumar, N. L. Reddy, M. Karthikeyan, N. Chinnaiyah, V. Bramhaiah, V. Durga Kumari, M. V. Shankar, Synergistic effect of nanocavities in anatase TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, 477(2016) 201-208.
- [4] A. Ayati, A. Ahmadpour, F. F. Bamoharram, M. M. Heravi, H. Rashidi, Photocatalytic synthesis of gold nanoparticles using Preyssler acid and their photocatalytic activity, *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (2011) 978-982.
- [5] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown, Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide, *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, 3 (2011) 33-88.
- [6] B. Neppolian, H. C. Choi, M. V. Shankar, B. Arabindoo, V. Murugesan, Semiconductor-assisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution, *Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management*, (2002) 647-653.
- [7] S. H. Tian, Y. T. Tu, D. S. Chen, X. Chen, Y. Xiong, Degradation of Acid Orange II at neutral pH using Fe₂(MoO₄)₃ as a heterogeneous Fenton-like catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 169 (2011) 31-37.
- [8] J. H. Sun, S. P. Sun, M. H. Fan, H.Q. Guo, Y. F. Lee, R. X. Sun, Oxidative decomposition of p-nitroaniline in water by solar photo-Fenton advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 187-193.
- [9] D. M. Gould, M. Spiro, W. P. Griffith, Mechanism of bleaching by peroxides: part 7. The pH dependence of the oxometalate catalysed bleaching of methyl orange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 (2005) 176-181.
- [10] O. Bechiri, M. Abbessi, M. E. Samar, Decolorization of organic dye (NBB) using Fe(III)P₂W₁₂Mo₅/H₂O₂ system, *Desalination and Water Treatment*, 51(2013) 31-33.
- [11] M. T. Pope, *Heteropolyand IsopolyOxometalate*, Springer, (1983).
- [12] A. Troupis, T. M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 98-107.

- [13] L. E. Briand, G.T. Baronetti, H. J. Thomas, The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications, *Applied Catalysis A: General*, 256 (2003) 37-50.
- [14] S. D. Jang, A. Robert, Sr. Condrate, The I.R. spectra of lysine adsorbed on several cation-substituted montmorillonites, *Clays and Clay Minerals*, 20 (1972) 79-82.
- [15] H. Jin, Q. Wu, W. Pang, Photocatalytic degradation of textile dye X-3B using polyoxometalate-TiO₂ hybrid materials, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 123-127.
- [16] L. Xu, J. Wang, Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124 (2012)117-126.
- [17] Q. Zhai, L. Zhang, X. Zhao, H. Chen, D. Yin, J. Li, A novel iron-containing polyoxometalate heterogeneous photocatalyst for efficient 4-chlorophenol degradation by H₂O₂ at neutral pH, *Applied Surface Science*, 377 (2016) 17-22.
- [18] M. Hu, Y. Xu, Visible light induced degradation of chlorophenols in the presence of H₂O₂ and iron substituted polyoxotungstate, *Chemical Engineering Journal*, 246 (2014) 299-305.
- [19] S. Dong, M. Liu, Electrochemical and electrocatalytic properties of iron (III) substituted Dawson-type tungstophosphate anion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 372 (1994) 95-100.
- [20] T. McCormac, B. Fabre, G. Bidan, Part II. Role of pH and the transition metal for the electrocatalytic reduction of nitrite with transition metal substituted Dawson type hétéropolyanions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 427 (1997) 155-159.
- [21] C.Wang, Y. Hua, Y. Tong, A novel Electro-Fenton-Like system using PW₁₁O₃₉Fe (III) (H₂O)⁴⁻ as an electrocatalyst for wastewater treatment, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6755–6760.
- [22] Z. J. Li, G. Ali, H. J. Kim, S. H. Yoo, S.O. Cho, LiFePO₄ microcrystals as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst in degradation of rhodamine 6G, *Nanoscale Research Letters*, 276 (2014) 1-7 .
- [23] C. Lee, D. L. Sedlak, A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 311 (2009) 1-6.
- [24] H. J. Fan, S.T. Huang, W.H. Chung, J. L. Jan, W.Y. Lin, C. C Chen, Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification, *Journal of Hazardous Materials*, 71 (2009) 1032-1044.
- [25] M. C. Yin, Z. S. Li, J. H. Kou, Z. G. Zou, Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO₂/Eosin Y/Rhodamine B System, *Environmental Science & Technology*, 43 (2009) 8361-8366.
- [26] T. Aarthi, G. Madras, Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO₂, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007) 7-14.

- [27] N. Modirshahla, M. A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes Pigments*, 73(2007) 305-310.
- [28] Y. Hua, G. Chen, X. Xu, X. Zou, J. Liu, B. Wang, Z. Zhao, Y. Chen, C. Wang, X. Liu, Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic degradation of RhB under visible light irradiation with Keggin-type manganese-substituted catalysts, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 8877-8884.
- [29] P. Maruthamuthu, P. Neta, Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds, *Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 710-713.
- [30] E. D. Black, E. Hayon, Pulse radiolysis of phosphate anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , and $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ in aqueous solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 74 (1970) 3199-3203.
- [31] M. C. Lu, J. N. Chen, C. P. Chang, Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent, *Chemosphere*, 35 (10) (1997) 2285-229.
- [32] C. Chen, W. Zhao, P. Lei, J. C. Zhao, N. Serpone, Photosensitized Degradation of Dyes in Polyoxometalate Solutions versus TiO_2 Dispersions under Visible-Light Irradiation: Mechanistic Implications, *Chemistry: A European Journal*, 10 (2004) 1956-1965.
- [33] S. Tian, J. Zhang, J. Chen, L. Kong, J. Lu, F. Ding, Y. Xiong, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 13333-13341.
- [34] Y. Hua, C. Wang, J. Liu, B. Wang, X. Liu, C. Wu, X. Liu, Visible photocatalytic degradation of Rhodamine B using Fe(III)-substituted phosphotungstic heteropolyanion, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 365 (2012) 8-14.
- [35] J. D. Laat, T. G. Le, Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process, *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(2006)137-146.
- [36] L. J. Xu, J. I. Wang, A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 256-264.
- [37] Y. Zhang, D. L. Li, Y. Chen, X. H. Wang, S. G. Wang, Catalytic wet air oxidation of dye pollutants by polyoxomolybdate nanotubes under room condition, *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 182-189.
- [38] C. Walling, S. I. Kato, The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion, *Journal of American Chemical Society*, 93 (1971) 4275-4281.
- [39] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente, L. M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared claybased catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010) 10-26.
- [40] J. H. Sun, S. H. Shi, Y.F. Lee, S. P. Sun, Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*, 155 (3) (2009) 680-683.

- [41] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141 (2001) 47-56.
- [42] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere*, 55 (2004) 129-134.
- [43] A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 143-148.
- [44] M. S. Lucas, J. A. Peres, Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes and Pigments*, 71 (2006) 236-244.
- [45] B. Tadolini, L. Cabrini, On the mechanism of [•]OH scavenger action, *Biochemical Journal*, 253 (1988) 931-933.
- [46] J. Zheng, Z. Gao, H. He, S. Yang, C. Sun, Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process, *Chemosphere*, 150 (2016) 40-48.
- [47] M. Lindsey, M. Tarr, Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide, *Chemosphere* 41(2000) 409-417.
- [48] R. Overend, G. Paraskevopoulos, Rates of OH radical reactions. 4. Reactions with methanol, ethanol, I-propanol, and 2-propanol at 296 K, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 1329-1333
- [49] H. J. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M. A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A. J Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 44-56.
- [50] W.P. Kwan, B.M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton like systems, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 1150-1158.
- [51] W. Luo, L.H. Zhu, N. Wang, H.Q. Tang, M.J. Cao, Y.B. She, Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 1786-1791.
- [52] M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup, Effect of dealumination of iron (III)-exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 149-157.
- [53] H. Zhang, H. Fu, D. B. Zhang, Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced heterogeneous Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 654-660.
- [54] S. H. Lin, C. F. Peng, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Water Research*, 28 (1994) 277-282.

- [55] V. Dulman, S. M. Cucu-Man, R. I. Olariu, R. Buhaceanu, M. Dumitras, I. Bunia, A new heterogeneous catalytic system for decolorization and mineralization of Orange G acid dye based on hydrogen peroxide and a macroporous chelating polymer, *Dyes and Pigments*, 95 (2012) 79-88.
- [56] J. R. Dominguez, J. Beltran, O. Rodriguez, Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8$, O_3 , H_2O_2 , S_2O_8 , $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4$) for dyes treatment. *Catalysis Today*, 101 (2005) 389-395.
- [57] Z. S. Ghahfarokhi, A.N. Ejhieh, As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39 (2015) 265-275.
- [58] M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, D. Nedumaran, Effect of salt additives on discoloration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation, *Indian Journal of Chemical Technology*, 11(2004) 612-616.
- [59] C. Tang, V. Chen, The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO_2/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, 38 (2004) 2775-2781.
- [60] M. Muthukumar, N. Selvakumar, Studies on the effect of inorganic salts on discoloration of acid dye effluents by ozonation, *Dyes and Pigments*, 62 (2004) 221-228.
- [61] W. Perkins, W. Walsh, I. Reed, C. Namboodri, Demonstration of reuse of spent dye bath water following color removal with ozone, *Textile chemist and colorist*, 28 (1995) 31-37.
- [62] F. Gahr, F. Hermanutz, W. Oppermann, Ozonation as an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment, *Science and Technology*, 30 (1994) 255-63.
- [63] J. D. Laat, T. G. Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$, *Chemosphere*, 55 (2004) 715-723.
- [64] N. M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang, Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon), *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 4754-4764.
- [65] Y. C. Dong, J. L. Chen, C. H. Li, H. X. Zhu, Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of $\text{Fe(III) -oxalate complexes}/\text{H}_2\text{O}_2$ in the presence of inorganic salts, *Dyes and Pigment*, 73 (2007) 261-268.
- [66] O. Bechiri, M. Abbessi, M. E. H. Samar, Decolorization of organic dye (NBB) using $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ system, *Desalination and water treatment*, 51(2013) 31-33.
- [67] H. A. A. Medien, S. M. E. Khalil, Kinetics of the oxidative decolorization of some organic dyes utilizing Fenton-like reaction in water, *Journal of King Saud University*, 22 (2010) 147-153.
- [68] S. Dalhatou, C. Pétrier, S. Laminsi, S. Baup, Sonochemical removal of naphtol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (2015) 35-44.

- [69] C. Bouasla, I. Fadhel, M. E. Samar, Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent, Optimization and kinetics study, *International Journal of Industrial Chemistry*, 3(2012) 2228-5547.
- [70] O. Bechiri, M. Abbessi, L. Ouahab, The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (2012) 2945-2954.
- [71] S. E. Mylon, S. Quan, T. D. Waite, Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations, *Chemosphere*, 81(2010) 127-131.
- [72] I. Gulkaya, G. A. Surucu, f. B. Dilek, Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 763-769.
- [73] M. R. Dhananjeyan, E. Mielczarski, K. R. Thampi, P. Buffat, M. Bensimon, A. Kulik, J. Mielczarski, J. Kiwi, Photodynamics and surface characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 photocatalysts immobilized on modified polyethylene films, *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 12046-12055.
- [74] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, Ph. Buffar, J. Kiwi, Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes, *Langmuir*, 15 (1999) 185-192.
- [75] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi, N. Kannan, P. Velusamy, Enhancement of zinc oxide mediated solar light decoloration of Acid Yellow 99 dye by addition of b-CD, *Applied Water Science*, 5(2014) 201-208.
- [76] V. Flotron, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues, Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique, Paris Grignon, 2004.
- [77] N. Rohani, F. F. Bamoharram, A. Marjani, M. M. Heravi, Gold nanoparticles Wells–Dawson heteropolyacid nanocomposite film as an effective nanocatalyst in photocatalytic removal of azo dyes from wastewaters, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7(2017) 171-178.
- [78] A. Olgun, A. T. Çolak, I. H. Gübbük, O. Sahin, E. Kanar, A new Keggin-type polyoxometalate catalyst for degradation of aqueous organic contaminants, *Journal of Molecular Structure*, 1134 (2017) 78-84.
- [79] Y. Ju, S. Yang, Y. Ding, C. Sun, A. Zhang, L. Wang, Microwave-assisted rapid photocatalytic degradation of malachite green in TiO_2 suspensions: mechanism and pathways, *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 11172-11177.
- [80] Y. N. Hou, J. H. Qu, X. Zhao, P. J. Lei, D.J. Wan, C.P. Huang, Electro-photocatalytic degradation of Acid Orange II using a novel TiO_2/ACF photoanode, *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 2431-2439.

-
- [81] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem, Photodegradation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140 (2001) 87-92.
- [82] M. S. Lucas, C. Amaral, A. Sampaio, J. A. Peres, A. A. Dias, Biodegradation of the diazo dye Reactive Black 5 by a wild isolate of *Candida oleophila*, *Enzyme and Microbial Technology*, 39 (2006) 51-55.
- [83] A. Gurses, M. Acikyildiz, K. Gunes, M. S. Gurses, *Dyes and pigments: their structure and Properties*, Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability, (2016) 13-29.
- [84] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, C. Morrill, *Spectrophotometric identification of organic compounds*, Wiley, New York. 1991.
- [85] G. M. Zimina, N. K. Zaitsev, D. V. Krasnyi, A. L. Karasev, and A. V. Vannikov, Photochemical degradation of aqueous solutions of organic dyes under exposure to vacuum ultraviolet radiation, *High Energy Chemistry*, 34 (2000) 376-379.
- [86] S. Pitchaimuthu, S. Rajalakshmi, N. Kannan, P. Velusamy, Enhanced photocatalytic activity of titanium dioxide by β -cyclodextrin in decoloration of Acid Yellow 99 dye, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 3392-3402.
- [87] H. R. Ghalebi, 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.
- [88] C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. M. Brendle, R. L. Dred, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite, *Water Research*, 37 (2003)1154-1160.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse reposait sur le développement et l'étude d'une nouvelle classe de 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 azoïques). En raison de leurs nombreuses et diverses propriétés, nous nous sommes intéressés aux polyoxométallates (POMs), oxydes métalliques moléculaires solubles, connus pour être d'excellents catalyseurs pour l'activation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en phase homogène.

Pour ce faire, nous avons synthétisé de nouveaux composés mixtes hétéropolyanioniques (HPA) de la famille Dawson, à savoir ; $P_2W_{18}Fe$ et $P_2W_{12}Mo_6Fe$, dont nous avons amélioré leurs performances catalytiques par la substitution des métaux de transition. La synthèse de ces composés HPAs a été réalisée par l'incorporation du fer (Fe^{3+}) dans la forme acide de chaque HPA. Ensuite, on a caractérisé ces composés par différentes techniques d'analyses, pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

L'analyse élémentaire a confirmé la formation des différents hétéropolyanions et l'insertion des métaux en question sur les matrices polytungstiques et polymolybdotungstiques. La RMN du ^{31}P a montré que les hétéropolyanions formés sont purs. Les analyses par spectroscopies Infra-rouge ont montré également que les hétéropolyanions préparés présentent des bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. Nous avons vérifié aussi que les métaux de transition sont présents dans la sphère externe des matrices hétéropolyanioniques.

Par la suite, l'activité catalytique des complexes synthétisés a été évaluée par la dégradation de l'Acid Orange 7 (AO7) et de l'Acid Yellow 99 (AY99), en présence de H_2O_2 en phase homogène. Les résultats ont montré que $P_2W_{18}Fe$ et $P_2W_{12}Mo_6Fe$ peuvent effectivement activer H_2O_2 pour dégrader l'AO7 et l'AY99.

De cette étude, il a été conclu que l'efficacité de décoloration des deux colorants azoïques dépend du pH de la solution, de la masse du catalyseur, de la concentration en H_2O_2 et de la concentration initiale en colorant. Plus précisément :

- Le pH de la solution influe sur l'efficacité de décoloration. La gamme de pH optimale est comprise entre 3 et 4. Ceci est dû à la stabilité accrue du catalyseur et de H_2O_2 à ces valeurs de pH. Cependant, à des valeurs de pH allant jusqu'à 8, la réaction

d'oxydation peut s'effectuer sans diminuer significativement l'efficacité de décoloration en prolongeant le temps de la réaction d'oxydation.

- L'efficacité de dégradation des colorants est évidemment affectée par l'utilisation des différents acides forts pour avoir le pH acide de la solution (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 et H_3PO_4). Cet impact apparaît de manière significative, en présence des anions PO_4^{3-} , ce qui peut être attribué à l'extinction des radicaux HO^\bullet .
- L'efficacité de dégradation de l'AO7 et de l'AY99 diminue légèrement en augmentant la quantité des catalyseurs au-delà de la valeur de la masse optimale. On peut expliquer ceci par le piégeage des HO^\bullet accéléré par le développement de réactions parallèles entre l'excès de catalyseur et les radicaux hydroxyles.
- L'augmentation de la concentration de H_2O_2 favorise la dégradation, en raison de la formation de plus de radicaux HO^\bullet . Cependant, une légère diminution d'efficacité de traitement est observée à une concentration supérieure à la valeur optimale en H_2O_2 . Ceci résulte du fait qu'un excès de H_2O_2 peut induire un effet de piégeage des radicaux HO^\bullet .
- Il a été constaté que l'efficacité de décoloration de l'AO7 a fortement diminué en présence de tous les capteurs des radicaux utilisés (l'éthanol, le méthanol et le 2-propanol). Un mécanisme proposé ici révèle que l'activité catalytique élevée peut être attribuée à la formation des radicaux hydroxydes HO^\bullet .
- Les deux systèmes utilisés ont montré une bonne performance de dégradation à différentes concentrations en AO7 et en AY99. Plus la concentration initiale en colorant est élevée, plus le temps nécessaire pour atteindre un maximum de décoloration augmente.
- Nous avons constaté que la durée de la réaction d'oxydation des deux colorants a diminué de manière significative avec l'augmentation de la température jusqu'à 45°C , ce qui indique qu'une température plus élevée (supérieure à 25°C) augmente la vitesse de réaction entre H_2O_2 et le catalyseur, augmentant ainsi la vitesse de génération de radicaux oxydants.
- Les ions sulfate et chlorure ont été utilisés pour étudier l'effet de la présence des sels sur la dégradation catalytique de l'AO7 et l'AY99, Les anions SO_4^{2-} et Cl^- réagissent avec le radical hydroxyle (OH^\bullet) pour produire des radicaux anions $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et Cl^\bullet , qui empêchent l'oxydation des deux colorants. Conduisant ainsi, à des valeurs d'efficacité de décoloration plus faibles. Ce qui confirme que l'attaque par les radicaux libres HO^\bullet

est le mécanisme de contrôle dominant de la réaction d'oxydation catalytique du colorant.

Les conditions opératoires favorisant la réaction d'oxydation de l'AO7 et l'AY99 par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ (pour une concentration initiale égale à 30 mg/L) sous la température ambiante 25°C sont :

- pH initial de la solution égal à 4 ;
- L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique pour ajuster le pH de la solution ;
- Masse du catalyseur égale à 0.01 g ;
- Concentration de H_2O_2 égale à 0,2 mM.

Ainsi, pour le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$ les résultats obtenus sont les suivants :

- pH initial de la solution égal à 3 ;
- L'acide sulfurique pour ajuster le pH de la solution ;
- Masse du catalyseur égale à 0.006 g pour l'AO7 et 0.05 g pour l'AY99 ;
- Concentration de H_2O_2 égale à 0,05 mM pour l'AO7 et 0.03 mM pour l'AY99.

La réaction d'oxydation est assimilée à une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse de la réaction d'oxydation des colorants par le système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}/\text{H}_2\text{O}_2$ étaient plus importantes que celles du système $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6/\text{H}_2\text{O}_2$, indiquant que la composition chimique des hétéropolyanions a un effet significatif sur leur activité catalytique.

Finalement, le $\text{Fe(III)P}_2\text{W}_{18}$ récupéré a présenté, une bonne stabilité structurale et une légère perte de performance après plusieurs réutilisations.

Ces résultats expérimentaux présentent une nouvelle contribution pour développer des catalyseurs homogènes à base des hétéropolyanions très actifs permettent un traitement plus propre dans une large gamme de pH par rapport aux catalyseurs classiques.

Les principales perspectives de recherche qui apparaissent à l'issue de cette thèse concernent :

- La connaissance détaillée des mécanismes de la catalyse par les polyoxométallates pour leur application à l'échelle industrielle.
- L'évaluation de la minéralisation complète des colorants par le suivi de l'abattement du COT.
- L'examen des produits finaux de dégradation par la technique GC-MS, pour confirmer d'avantage l'oxydation des colorants.

ANNEXE

ANNEXE

I. Spectroscopie Infra-Rouge (I.R)

L'infra-rouge est très utilisée dans le domaine analytique, c'est une méthode d'identification et d'analyse qualitative. A l'aide d'un spectre infra-rouge, on peut se renseigner sur la présence ou l'absence de groupes fonctionnels ainsi que la disposition des groupes spécifiques au sein de la molécule. L'énergie de rayonnement I.R est insuffisante pour exciter des transitions électroniques, mais induit des transitions vibrationnelles. Un spectre I.R est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transition entre les différents niveaux quantiques de vibrations.

Cependant, dans les échantillons liquides ou solide, l'absorption I.R s'observe non seulement pour des molécules organiques mais aussi pour des complexes métalliques liés par covalence, qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'ondes, c'est le cas à titre indicatif, des HPA de type Dawson. Pour ces derniers, l'interprétation des spectres nécessite la connaissance de quelques données générales sur leurs modes vibrationnels.

II. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de phosphore R.M.N ³¹P

La Résonance Magnétique Nucléaire est une technique spectroscopique de détermination des structures moléculaires reposant sur la réponse des noyaux atomiques.

Généralement, la résonance magnétique nucléaire (R.M.N) désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire. Elle est basée sur l'interaction entre les moments magnétiques des noyaux et un champ magnétique extérieur. L'expérience de RMN standard pour un noyau dipolaire comme ³¹P consiste à soumettre la sonde à un champ magnétique externe B_0 d'intensité de champ constante et radiofréquence variable ν .

Par conséquent, le principe de la R.M.N consiste à :

- (i) utiliser un champ magnétique B_0 pour orienter les "spins" nucléaires des atomes ;
- (ii) exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins ;
- (iii) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation).

En titillant les noyaux de phosphore par le champ magnétique perpendiculairement au premier et ayant la bonne fréquence, ces derniers vont réagir en produisant un signal qui sera analysé par un ordinateur.

Pour notre cas, l'analyse par R.M.N ^{31}P a été effectuée par un équipement de type Bruker 2000. La fréquence de Larmor du phosphore ^{31}P est égale à 110 MHz. Des solutions de 10^{-3} M de HPA ont été préparées dans une solution de D_2O . L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique. La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à la référence (solution H_3PO_4 ; 85%). chaque atome de phosphore située dans leur propre environnement est attribue par leur propre valeur de déplacement chimique.

Les hétéropolyanions de type Dawson contiennent deux atomes de phosphore. Ces derniers sont suffisamment séparés pour que le couplage phosphore-phosphore soit pratiquement impossible à observer.

III. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique électrochimique pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réaction et comme technique analytique. C'est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel d'électrode de travail appliqué à l'échantillon, en fonction du temps, exprimé par la relation :

$$E = E_i \pm vt$$

Où : **v** : est la vitesse de balayage du potentiel (v/s) ;

E_i : est le potentiel initial (volts), choisi de telle façon qu'aucune substance ne soit électro active;

t : est le temps (s).

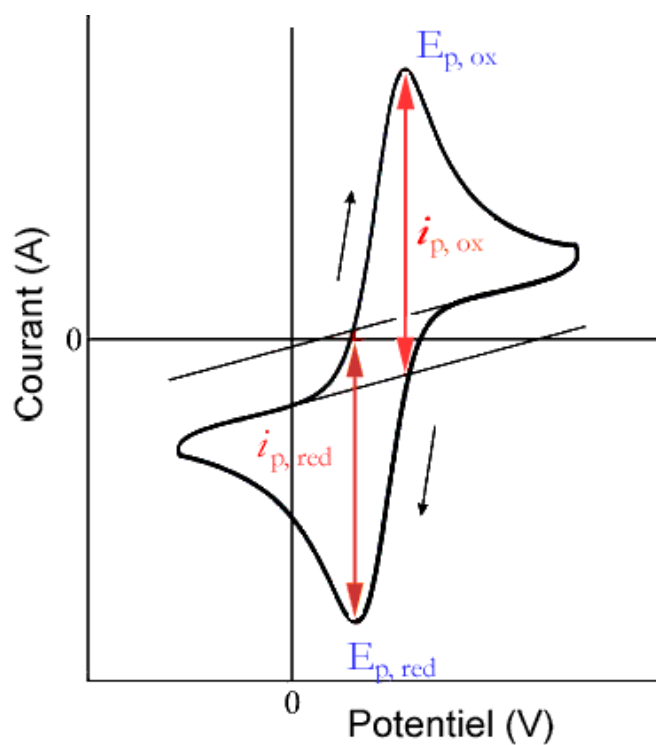
Pour obtenir un diagramme voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle (éventuellement incomplet) que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel.

La technique de voltammétrie cyclique largement utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif et fournir une estimation du potentiel redox.

La méthode des trois électrodes est la technique la plus répandue puisque le potentiel électrique de référence ne change pas facilement durant la mesure. La méthode utilise une électrode de référence, une électrode de travail, et une contre-électrode (aussi appelée électrode secondaire ou électrode auxiliaire).

Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence (ce qui changerait son potentiel). Ceci nécessite une troisième électrode : l'électrode auxiliaire. Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Les grandeurs expérimentales mesurées par voltammétrie cyclique sont: les courants et les potentiels des pics déterminés à partir des courbes de polarisation $I = f(E)$ appelées cyclovoltampérogramme.



Cyclovoltampérogramme.

IV. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre.

La lumière monochromatique incidente d'intensité (I_0) et de puissance (P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité (I) de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration (C) de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique.

$$DO_{\lambda}=A = -\log(I/I_0) = \epsilon.C.L.d$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution.

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Cole-Parmer JENWAY 6705 UV-Visible dans le domaine (190 - 1100 nm), 4nm de bande de fréquence (La résolution de longueur d'onde et la largeur de bande sont respectivement de 1 et 0,5 nm), la cuve utilisée pendant les expériences est faite en quartz épais de 1 centimètre (cm) de trajet optique.



Spectrophotomètre Cole-Parmer JENWAY 6705 UV-visible.

Les mesures spectrophotométriques ont été appliquées au dosage des polluants modèles ainsi que les autres espèces chimiques telles que le catalyseur HPA et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .