



Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Année 2021

Département de Génie des Procédés

Thèse

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

**Synthèse et Application des Hétéropolyanions
mixtes de type DAWSON :
Application en Catalyse d'Oxydation.**

Option :

Génie des Procédés

Par

BENCEDIRA Selma

DIRECTEUR DE THESE : BECHIRI Ouahiba Professeur Université Annaba (UBMA)

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	TIFOUTI Lakhdar	Professeur	Université Annaba (UBMA)
EXAMINATEURS :	DJERAD Souad	Professeur	Université Annaba (UBMA)
	BOURANENE Saliha	Professeur	Université Souk Ahras
	BENREJAM Zahia	Professeur	Université Annaba (UBMA)

*Synthèse et Application des Hétéropolyanions
mixtes de type DAWSON :
Application en Catalyse d'Oxydation.*

Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle
Par : **BENCEDIRA Selma**
Master en Génie des Procédés
Licence en Génie des Procédés
2020-2021

Listes des abréviations et des symboles

N°	Nom	Abréviation
1	Absorbance	<i>Abs</i>
2	Acide Ascorbique	<i>AA</i>
3	Acide Benzoate	<i>AZ</i>
4	Acide Benzoïque	<i>AB</i>
5	Acrobate Dianion	<i>A</i>
6	Bande de Valence	<i>BV</i>
7	Carbone totale dissous	<i>COT</i>
8	Catalyseur	<i>CAT</i>
9	Indice de couleur	<i>CI</i>
10	Concentration a l'instant t	C_t
11	Concentration de la Fuchsine acide	C_{FA}
12	Concentration initiale	C_i
13	Déhydroascorbate	AH^{2-}
14	Demande Chimique en Oxygène	<i>DCO</i>
15	Efficacité de décoloration	<i>ED</i>
16	Electrode de Contrôle	<i>EC</i>
17	Electrode de Référence	<i>ER</i>
18	Fuchsine Acide	<i>FA</i>
19	Intensité	<i>I</i>
20	Masse du catalyseur	m_{cat}
21	Métal	<i>M</i>
22	Microscopie Electronique à Balayage	<i>MEB</i>
23	Spectroscopie de la Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore 31	<i>RMN ³¹P</i>
24	Ongle de Diffraction	θ
25	Polyoxomettallate	<i>POM</i>
26	Procédé d'Oxydation Avancées	<i>POA</i>
27	Spectroscopie à Dispersion d'Energie	<i>EDS</i>
28	Spectroscopie de diffraction des rayons X	<i>EDX</i>
29	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	<i>IRTF</i>
30	Volume de la solution	V_{sol}

ملخص

يهدف هذا العمل الى إزالة صبغة عضوية سامة، تدعى حمض الفوشين، باستخدام عملية الأكسدة التحفيزية. المحفز الموظف هو عبارة عن مركب مختلف متعدد الايونات من نوع داوسون قابل لإعادة التدوير. و عليه، تم تصنيع مركب داوسن جديد مستبدل بالكوبلت $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}, 20H_2O$ ودراسة خواصه بواسطة: DRX و $CV, FTIR, RMN P^{31}$.

بعد ذلك، استخدم المركب الجديد في تحفيز تفاعل اكسدة حمض الفوشين باستعمال الماء الأوكسجيني، حيث سجلت كفاءة تفاعل بنسبة 97,97% بعد 120 دقيقة من العملية باستخدام 0,001 غ من المحفزة وتركيز مولي للمؤكسد يقدر ب 49 ميكرومول، تحت درجة حرارة الغرفة وحموضة طبيعية. من جهة أخرى. من خلال الدمج بين العملية المستخدمة والأشعة فوق البنفسجية الموافقة لطول الموجة 365 نانومتر، لوحظ ان مدة أكسدة الملون اقل بثلاث مرات مما لوحظ في وجود الماء الأوكسجيني فقط. بعدها، تم التأكيد على مشاركة الجذور الهيدروكسيلية في ازالة الملون وعلى استقرار المحفز.

تم أيضا اختبار تأثير المواد العضوية على كفاءة العملية المطبقة في ازالة الملون. حيث كدت النتائج ان وجود هذه المواد تؤدي الى تثبيط اكسدة الملون باستثناء حمض الاسكوربيك الذي يلعب دور مثبط ومحفز في ان واحد حسب تركيزه في الوسط المدروس. اظهرت إضافة الواد المعدنية قصور شديد في عملية إزالة الملون خاصة في الوسط الحامضي، ومن ناحية اخرى تكشف مقارنة الاحماض المعدنية المختبرة عند تركيز مولي يقدر ب 0,001ع ملي ان الايونات المعدنية تؤثر على النظام المؤكسد من خلال الترتيب التالي: $NO_3^- \sim SO_4^{2-} < Cl^- < H_3PO_4 = H_2PO_4^-$.

دراسة اكسدة حمض الفوشين باستخدام كبريتات البوتاسيوم المحفز بواسطة متعدد ومختلف الأيونات المستبدل بالكوبلت أدت الى تسجيل كفاء مقدرة ب 53.95%. بعد 60 دقيقة من التفاعل وذلك بإضافة 0,001 غ من المحفز وبتركيز مولي للمؤكسد يعادل 49 مكرو تحت درجت حرارة الغرفة حموضة طبيعية. من خلال عملية إضافة حابسي الجذور الحرة تم استنتاج ان الجذور الكربوكسيلية هي الصنف المؤكسدة السائدة في إزالة حمض الفوشين.

نتيجة مقارنة كفتتي النظامين المستعملين في إزالة الصبغة كانت في صالح الذي يعتمد على تحفيز الماء الأوكسجيني، و عليه فان استعمال متعدد ومختلف الايونات المستبدل بالكوبلت المصنع في تحفيز المؤكسدات الكيمائية تعد وسيلة فعالة للقضاء على الاصبغة السامة، لكن هذه الأخيرة، تبقى محدودة في وجود مكونات المياه الطبيعية

الكلمات الرئيسية: متعدد ومختلف الأيونات، كوبلت، اكسدة محفزة، ماء أوكسجيني، كبريتات البوتاسيوم، التفاعلات المتجانسة، أشعة فوق البنفسجية، حمض الفوشين، محفز.

Résumé

Le présent travail vise à éliminer un colorant organique toxique, nommé fuchine acide (FA), en utilisant un procédé d'oxydation catalytique. Le catalyseur utilisé est un hétéropolyanion recyclable de type Dawson substitué au cobalt. En effet, $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ est synthétisé et caractérisé par les méthodes suivantes : EDX, IRTF, RMN ^{31}P , voltammétrie cyclique et DRX.

Le catalyseur synthétisé a ensuite été utilisé dans la réaction d'oxydation de la FA par H_2O_2 . Un pourcentage de 97,97 % d'efficacité de décoloration (ED) est enregistrée, après 120 min, dans les conditions suivantes : une masse de catalyseur de 0,001 g, une concentration en H_2O_2 de 49 μM , un pH naturel et une température ambiante.

En combinant le procédé utilisé avec le rayonnement UV à 365 nm, le temps d'oxydation de la FA devient trois fois inférieur que celui observé en présence d' H_2O_2 uniquement. En outre, l'implication des HO^\bullet dans la dégradation est confirmée et le mécanisme d'activation de l' H_2O_2 utilisant l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ est proposé. La stabilité du catalyseur récupéré de la dégradation de la FA a été confirmée par spectroscopie IR.

L'effet de l'ajout de matière organique sur la dégradation de la FA a également été étudié. En effet, cette opération a conduit à une inhibition significative de la dégradation de la FA, à l'exception de l'acide ascorbique qui a montré un effet à la fois antioxydant et pro-oxydant. L'ajout des minéraux montre une diminution remarquable du processus étudié, surtout en milieu acide. Les anions inorganiques, en milieu acide, affectent la dégradation de la FA en respectant la séquence suivante : $\text{NO}_3^- \sim \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

La dégradation de la FA en milieu aqueux a été étudiée par le système catalytique $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Un pourcentage de 53,97 % d'ED a été obtenu après 60 min sous 0,004 g de catalyseur et 49 μM d' H_2O_2 . La comparaison de l'ED des deux systèmes pour la dégradation de la FA est en faveur du système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Finalement, cette étude démontre que l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ est un moyen économique d'activation des oxydants, mais il reste limité par la présence de composants des matrices naturelles.

Mots-clés : Hétéropolyanion, Cobalt, Peroxyde de l'Hydrogéné, Sulfate de Potassium, Oxydation Catalytique, Réaction Homogène, Ultraviolet, Fuchsine Acide, Catalyseur.

Abstract

The present work aims to remove a toxic organic dye, called acid fushcin (FA), by a catalytic oxidation process. The catalyst used is a recyclable Dawson-type heteropolyanion substituted for cobalt. Indeed, $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and characterized by EDX, IR, ^{31}P -NMR, cyclic voltammetry and DRX.

The synthesised catalyst was then used in the oxidation reaction of fuchsine acid (FA) by H_2O_2 . A percentage of 97,97 % of decoration efficiency (ED) was recorded after 120 min under a catalyst mass of 1mg, an H_2O_2 concentration of $49\mu\text{M}$, a natural pH and at room temperature.

By combining the process used with UV radiation at 365 nm, the FA oxidation time becomes three times lower than that observed in presence of H_2O_2 only. Moreover, $\cdot\text{OH}$ involvement in dye degradation is confirmed and the H_2O_2 activation mechanism using $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ as catalyst is proposed. The stability of the catalyst recovered from the FA degradation was confirmed by IR spectroscopy.

The effect of the addition of organic matter on the degradation of FA was also studied. Indeed, this operation led to a significant inhibition of the degradation of the dyes, with the exception of AA, which showed both an antioxidant and a pro-oxidant effect.

The addition of mineral ions shows the alarming alternation of the process studied, especially in an acid medium. The inorganic anions, in an acid medium, affect the degradation of FA by resecting the following sequence: $\text{NO}_3^- \sim \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4$.

The degradation of FA in an aqueous medium was studied by the catalytic system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$. A percentage of 53,97 % of ED was obtained after 60 min, under 0.004 g of catalyst and $49\mu\text{M}$ of PS at natural pH.

The comparison of the efficiency of the two systems for the degradation of the dye is in favour of the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$ system. Finally, this study shows that $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ is a economical way of activating oxidants, but it is limited by the presence of natural matrix components.

Keywords: Heteropolyanions, Cobalt, Hydrogen Peroxyde, Sulfate Potassium, Catalytic oxidation, Homogeneous Reaction, Ultraviolet, Fuchsine acid, Catalyst.

Dédicace

*A mon très cher père, **BENCEDIRA Mohamed***

Vous avez toujours été pour moi l'exemple du père respectueux, honnête et de la personne méticuleuse et je tiens à honorer l'homme que vous êtes.

Grâce à vous papa, j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais vous remercier pour votre amour, votre générosité, votre compréhension. Votre soutien fut une lumière dans tout mon parcours.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation.

Je vous aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il vous accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

*A ma très chère mère **YAMNI Fatim El Zohra***

Vous avez fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

*À ma grande sœur **BENCEDIRA Sara Hadjer***

Derrière chaque réussite il y a une référence d'inspiration,

Et pour réussir j'ai fait de toi mon modèle,

Toi, qui a déjà tellement fait,

Je ne sais toujours pas comment te remercier,

C'est un privilège d'avoir une sœur comme toi.

*À ma sœur **BENCEDIRA Elkhansa***

Toi et Sara vous êtes les sœurs et les amies sur lesquelles je peux compter.

En témoignage de la sororité et de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail.

*À mon frère **BENCEDIRA Housseem Eddine***

Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé.

Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

Et

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je remercie Dieu pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été réalisé sous la direction de Madame **BECHIRI Ouahiba** au Laboratoire de recherche de Génie de l'Environnement (LGE) du Département de Génie des Procédés de l'Université de Annaba. Je tiens tout particulièrement à remercier Madame **BECHIRI Ouahiba**, Professeur à l'Université de Annaba et directrice de cette thèse, pour son encadrement scientifique. Pour ses remarques fructueuses, ses conseils et son aide efficace.

J'exprime mes remerciements à Monsieur **TIFOUTI Lakhdar**, Professeur à l'Université de Annaba, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury d'examen de cette thèse.

Je suis honorée et je remercie Madame **DJERAD Souad**, Professeur à l'Université de Annaba et directrice du Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Madame **BOURANENE Saliha**, professeur à l'Université de Souk Ahras et Madame **BENREJAM Zahia**, professeur à l'Université de Annaba, d'avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Des remerciements sont également adressés au Dr. **AOUISSI Hani Amir**, Maître de recherche au CRSTRA de Biskra, pour son aide précieuse, sa capacité d'analyse et ses corrections méticuleuses.

Je suis profondément reconnaissante à tous les enseignants et enseignantes qui ont contribué à ma formation tout au long de mon cursus.

Je n'oublie pas dans mes remerciements mes collègues du laboratoire et mes amis et amies qui m'ont aidé et encouragé directement ou indirectement à réaliser ce travail

Publications et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à trois publications internationales et un certain nombre de communications listés ci-dessous.

Publications internationales

- 1°/ S. Bencedira, O. Bechiri. The oxidation study of fuchsine acid dye by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$: Temperature effect, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Data Collections*. 25: 100327 (2020).
- 2°/ S. Bencedira, O. Bechiri, M. Djenouhat, M. Boulkra. Cobalt-Substituted Heteropolyanion: Synthesis, Characterization, and Application to Oxidation of an Organic Dye in an Aqueous Medium. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 45: 4669–4681 (2020).
- 3°/ S. Bencedira, O. Bechiri, Study of the impact of mineral and organic additives on the degradation of an organic dye by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 6: 1-13 (2021).

Communications

- 1°/ S. Bencedira, O. Bechiri. Wells Dawson polyoxometalate [$\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $n\text{H}_2\text{O}$]: Synthesis and spectroscopic. Communication par affiche. Conférence Internationale sur les Nanomatériaux et les Energies Renouvelables, Université de 20 Aout, Skikda, 11 Novembre, 2018.
 - 2°/ S. Bencedira, O. Bechiri. Synthèse, Caractérisation et application d'un nouveau Polyoxometalate de type Dawson ' $\text{H}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $n\text{H}_2\text{O}$ ' dans la Catalyse de l'Oxydation d'un colorant organique 'la Fuchsine acide' par l' H_2O_2 . Communication Orale. Cinquième Conférence Internationale de Chimie, Université de Batna 1, Batna 04-06 Décembre, 2018.
 - 3°/ Bencedira, O. Bechiri. Activation du persulfate par Cobalt II substitué d'un hétéropolyanion de type Dawson pour l'élimination d'un colorant toxique. Communication par poster. Première journée scientifique sur la Science et l'Engineering. Communication par Affiche. l'ENP, Constantine, 9-11 Décembre, 2018.
 - 4°/ S. Bencedira, O. Bechiri. Traitement Des Eaux Contaminées par un Colorant Triphenylmethane Toxique par le Système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$. Séminaire international de l'environnement et toxicologie, Communication par Affiche, Université de Constantine 1, Constantine, 18-19 Février, 2019.
 - 5°/ S. Bencedira, O. Bechiri. Catalytic oxidation of a toxic organic dye by H_2O_2 using a catalyst based on well Dawson type Heteropolyacid, Communication Orale. Huitièmes Journées de Chimie. EMPolytechnique. Bordj EL Bahri, 26-27 Mars, 2019.
-

Sommaire

Liste des Abréviations	
Liste des Tableaux	
Liste des Figures	
Introduction Générale	1

PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Colorants	5
I.1.1 Classification des colorants	6
I.1.2 Fuchsine acide	8
I.1.3 Nécessité de traitement des effluents colorés	9
I.2 Méthodes de traitement des effluents colorés	9
I.2.1 Procédés d'oxydation avancés	9
I.2.2 Classification des procédés d'oxydation avancés	10
I.2.3 Procédés d'oxydation en phase homogène	12
I.2.3.1 Procédé de Fenton	15
I.2.3.2 Facteur influençant le procédé de Fenton	17
I.2.4 Développement de catalyseurs de Fenton non ferreux	21
I.3 Chimie des polyoxometallates	22
I.3.1 Définition et formation des polyoxometallates	23
I.3.2 Classifications des polyoxometallates	24
I.3.2.1 Heteropolyanion de Dawson	26
I.3.2.1.1 Développement de nouvelles structures	28
I.3.2.2 Propriétés de hétéropolyanions	31
I.3.2.3 Hétéropolyanions dans la purification des eaux	32
I.3.2.3.1 Photocatalyse	32
I.3.2.3.2 Électrocatalyse	33

I.3.2.3.3 Catalyse des réactions d'oxydation homogène	33
I.4 Conclusion	34
I.5 Références bibliographique	35

**PARTIE II : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE
L'HÉTÉROPOLYANION**

II.1 Méthodes expérimentales	42
II.1.1 Synthèse et caractérisation des hétéropolyanions	42
II.1.1.1 Réactifs de synthèse	42
II.1.1.2 Stratégie de synthèse de hétéropolyanions mixtes	42
II.1.1.2.1 Procédures des préparations des hétéropolyanions mixtes	43
II.1.1.3 Procédures générales de caractérisation	44
II.1.2 Application de l'hétéropolyanion dans la catalyse d'oxydation de la FA	46
II.1.2.1 Réactifs.....	46
II.1.2.2 Dispositif expérimental	47
II.1.2.3 Procédures générales de la catalyse de l'oxydation	48
II.1.2.3.1 Suivie spectroscopique de la concentration du colorant	48
II.1.2.3.2 Détermination de la concentration de l'H ₂ O ₂	49
II.2 Résultats et discussions	49
II.2.1 Caractérisation de l'hétéropolyanion synthétisé	49
II.2.1.1 Caractérisation par la Microscopie Electronique à Balayage	49
II.2.1.2 Caractérisation par l'Infra-Rouge a Transformé de Fourier	50
II.2.1.3 Caractérisation par la Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore	51
II.2.1.4 Caractérisation par la voltamétrie cyclique	52
II.2.1.5 Caractérisation par la diffraction des rayons X	53
II.2.2 Catalyse de l'oxydation du FA en utilisant l'H ₂ O ₂	54
II.2.2.1 Effet des paramètres opératoires	54

II.2.2.1.1 Effet de masse du catalyseur	54
II.2.2.1.2 Effet de la concentration de H ₂ O ₂	55
II.2.2.1.3 Effet de la concentration du polluant	56
II.2.2.1.4 Effet du pH	57
II.2.2.1.5 Effet de la température	59
II.2.2.1.6 Effet de la vitesse d'agitation	60
II.2.2.2 Etude spectrale de la dégradation de la FA	61
II.2.2.3 Effet de la variation du système d'oxydation	62
II.2.2.4 Mécanisme proposé	63
II.2.2.5 Combinaison du système étudié avec la lumière UV	64
II.2.2.6 Recyclage du catalyseur	65
II.2.2.7 Effet des additifs organiques sur l'oxydation de la FA	67
II.2.2.7.1 Effet des alcools	67
II.2.2.7.2 Effet des antioxydants	68
II.2.2.7.3 Effet des acides carboxyliques	72
II.2.2.8 Effet des additifs inorganiques sur l'oxydation de la FA	74
II.2.2.8.1 Milieu naturel	74
II.2.2.8.2 Milieu acide	78
II.2.3 Catalyse de l'oxydation du FA en utilisant le persulfate	83
II.2.3.1 Effet des paramètres opératoires	83
II.2.3.1.1 Effet de la masse du catalyseur	83
II.2.3.1.2 Effet de la concentration du PS	84
II.2.3.1.3 Effet de la concentration de la FA	85
II.2.3.1.4 Effet du pH	86
II.2.3.1.5 Effet de la température	87
II.2.3.2 Mécanisme réactionnel	88
II.2.4 Comparaison entre les systèmes d'oxydation étudiés	89

II.3 Conclusion	92
II.4 Références Bibliographiques	93
Conclusion Générale	100
Annexes	104

Liste des Tableaux

PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques [3].	5
Tableau I.2. Classification tinctoriale des colorants [8].	6
Tableau I.3. Classification chimique des colorants [9].	7
Tableau I.4. Caractéristiques physiques et chimiques de la Fuchsine Acide [10].	8
Tableau I.5. Classification des procédés d'oxydation avancés [33].	11
Tableau I.6. Potentiels d'oxydo-réduction et réactions clés des agents oxydants dans l'eau [44].	12
Tableau I.7. Techniques d'activation du PS et les réactions correspondantes [50-66].	13
Tableau I.8. Réactions du procédé Fenton en phase homogène [84-91].	16
Tableau I.9. Espèces oxygénées (ROS) qui contribuent aux procédés Fenton [93].	17
Tableau I.10. Formes du fer en fonction du pH [90].	19
Tableau I.11. Tableau périodique des POM [105,106].	25
Tableau I.12. Description des atomes de l'oxygènes présentes dans la structure de Dawson [107].	27
Tableau I.13. Descriptions des espèces vacantes de Dawson [108,109].	29
Tableau I.14. Propriétés des hétéropolyanions [105-111].	31

PARTIE II : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE L'HÉTÉROPOLYANION.

Tableau II.1. Résumé de l'analyse élémentaire du catalyseur.	49
Tableau II.2. Fréquences de vibration FTIR des HPA préparés.	51
Tableau II.3. Réactions de l'hydrolyse de l' H_2O_2 par l'irradiation UV.	64
Tableau II.4. Effet des ions Cl^- and SO_4^{2-} sur l'oxydation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$.	77
Tableau II.5. Comparaison entre les valeurs de l'ED de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{PS}$ et l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$.	90

Liste des Figures

PARTIE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1. Structure moléculaire de la Fuchsine acide.....	8
Figure I.2. Application des procédés selon la DCO [32].	10
Figure I.3. Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée [90].	18
Figure I.4. Mécanismes d'activation de l' H_2O_2 en présence des différents catalyseurs employés dans le procédé de Fenton non ferreux [89].	21
Figure I.5. Formation des POM [104].	23
Figure I.6. Structure primaire, secondaire et tertiaire des POM [104].	24
Figure I.7. Représentation polyédrique des familles des HPA [105].	24
Figure I.8. Description de la structure de Dawson [105,107].	26
Figure I.9. Répartition des atomes de l'oxygène dans la structure de Dawson [107].	26
Figure I.10. Représentation polyédrique des différents isomères de l'HPA de Dawson.	27
Figure I.11. Relation d'inter-conversion entre les différentes espèces lacunaires de la famille des phosphotungstates dérivées de la structure de Dawson [108,109].	28
Figure I.12. Quelques espèces mixtes de Dawson [109].	30

PARTIE II : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET APPLICATION DE L'HÉTÉROPOLYANION.

Figure II.1. Diagramme de stratégie schématique de la synthèse de la structure lacunaire et substitué du type Dawson.....	43
Figure II.2. Dispositif expérimental du procédé d'oxydation de la FA en utilisant le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ /Oxydant.....	47
Figure II. 3. Spectre EDX de l'HPA Dawson $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	49
Figure II.4. Images du MEB de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	50
Figure II. 5. Comparaison des spectres IRTF pour les composés suivants : $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	50
Figure II.6. Spectres NMR P^{31} relatifs aux composés suivants : $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	51
Figure II.7. Voltammogrammes de $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ et $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ à pH 3.	52

Figure II.8. Diagrammes de diffraction des rayons X de $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$	53
Figure II.9. Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation la FA.	55
Figure II.10. Effet de la concentration de l' H_2O_2 sur la dégradation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$	56
Figure II.11. Effet de la concentration de la FA sur sa dégradation. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100$ mL ; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001$ g ; pH = 6 ; $T = 25 \pm 2$ °C).....	57
Figure II.12. Effet du pH sur la dégradation de la FA. (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100$ mL, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49\mu\text{M}$, $C_{\text{FA}} = 10$ mg L ⁻¹ , $m_{\text{cat}} = 0,001$ g, $T = 25 \pm 2$ °C).....	58
Figure II.13. Effet de la température sur la dégradation de la FA en fonction de la température.	59
Figure II.14. Efficacité de l'oxydation la FA en fonction de la température après 60 min de fonctionnement.....	60
Figure II.15. Dégradation de la FA en fonction de la vitesse d'agitation.	61
Figure II.16. Variation du spectre d'absorption UV-Visible absorption lors de l'oxydation catalytique de la FA.....	62
Figure II.17. Dégradation de la FA pour des différents systèmes (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100$ mL ; $C_{\text{FA}} = 10$ mg L ⁻¹ ; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001$ g ; pH 6 ; $T = 25 - + 2$ °C).	63
Figure II.18. Mécanisme proposé de l'activation de l' H_2O_2 par l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$	64
Figure II.19. Taux de dégradation de la FA pour différents systèmes en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100$ mL ; $C_{\text{FA}} = 10$ mg L ⁻¹ ; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001$ g ; pH 6 ; $T = 25 \pm 2$ °C ; $\lambda_{\text{UV}} = 365$ nm).	65
Figure II.20. Spectre FTIR de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ et l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ récupéré.	66
Figure II.21. Performances catalytiques de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ récupéré sur l'oxydation FA par H_2O_2	66
Figure II.22. Effet de la présence de méthanol sur le la dégradation de la FA.....	67
Figure II.23. Effet de propan-2-ol sur le taux de dégradation du colorant	68
Figure II.24. Effet de la présence de l'acide benzoïque sur la cinétique de dégradation du colorant FA.....	69
Figure II.25. Voies d'oxydation de l'AB par les radicaux hydroxyles dans l'eau [55].	69
Figure II.26. Voies d'oxydation de la BZ par les radicaux hydroxyles dans l'eau [55].	70
Figure II.27. Effet de la présence de l'AA sur le taux de dégradation de la FA.....	71

Figure II.28. Effet des piègeurs d'HO [•] ajoutés à la dégradation de la FA en utilisant le système HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ O ₆₂ Co _{2.5} /H ₂ O ₂	72
Figure II.29. Effet de la présence de la d'acide formique sur la de dégradation de la FA. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL, C _{AF} = 10 mg L ⁻¹ , C _{H₂O₂} = 49 μM, m _{Cat} = 0,001 g, T= 25 ± 2 °C).	73
Figure II.30. Effet de la présence de l'acide oxalique sur la dégradation de la FA.....	73
Figure II.31. Effet de la présence de l'acide acétique sur la dégradation de la FA.	74
Figure II.32. Effet de la présence du NaNO ₃ sur la cinétique de dégradation de la FA. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ , C _{H₂O₂} = 49 μM; m _{cat} = 0,001 g, pH = 6).	75
Figure II.33. Effet de la présence du Na ₂ SO ₄ sur la dégradation de la FA. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL ; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ ; C _{H₂O₂} = 49 μM ; m _{cat} = 0,001 g, pH = 6 ; T= 25 ± 2 °C).	76
Figure II.34. Effet de la présence du NaCl sur la dégradation de la FA.	76
Figure II.35. Effet de la présence de l'H ₂ SO ₄ sur la dégradation de la FA.	78
Figure II.36. Effet de la présence de l'HCl sur la dégradation de la FA. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ , C _{H₂O₂} = 49 μM; m _{Cat} = 0,001 g, T= 25 ± 2 °C).	79
Figure II.37. Répartition des radicaux SO ₄ ^{•-} avec HO [•] selon le pH [69].	79
Figure II.38. Répartition des radicaux Cl ₂ ^{•-} avec HO [•] selon le pH [69].	80
Figure II.39. Différenciation des espèces issues de la décomposition de l'acide phosphorique en fonction du pH [70].	80
Figure II.40. Effet de la présence de l'H ₃ PO ₄ sur le taux de dégradation du colorant. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ , C _{H₂O₂} = 49μM; m _{Cat} = 0.001 g).	81
Figure II.41. Effet de la présence de l'HNO ₃ sur la dégradation du colorant. (Conditions : V _{Sol} = 100 mL; C _{AF} = 10 mg L ⁻¹ , C _{H₂O₂} = 49 μM; m _{Cat} = 0,001 g T= 25 ± 2 °C).	82
Figure II.42. Efficacité d'oxydation de la FA par le système HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ O ₆₂ -Co ²⁺ /H ₂ O ₂ en fonction des acides ajoutés.	82
Figure II.42. Effet de la masse de l'HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ Co _{2.5} O ₆₂ , 20 H ₂ O sur la dégradation de la FA. (Conditions : V _{Sol} = 100 ml ; C _{PS} = 49 μM ; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ ; pH=5,8 ; T= 25 ± 2 °C).	83
Figure II.44. Effet de la concentration du PS sur la dégradation de la FA en fonction du temps.	85
Figure II.45. Effet de la concentration de la FA sur son dégradation en fonction du temps. (Conditions : V _{Sol} = 100 ml ; C _{PS} = 49 μM; m _{cat} = 0,004 g ; pH = 5,8 ; T= 25 ± 2 °C).	86
Figure II.46. Effet de de la variation du pH sur le taux de dégradation de la FA en fonction du temps. (Conditions : V _{Sol} = 100 ml ; C _{FA} = 10 mg L ⁻¹ ; C _{PS} = 49 μM ; m _{cat} = 0,004 g ; T= 25 ± 2 °C).	87

Figure II.47. Effet de la variation de la température sur le taux de dégradation de la FA en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ ml}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{PS}} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,004 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,8$). 88

Figure II.48. Effet des capteurs de radicaux libres sur la décoloration de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}, 20\text{H}_2\text{O/PS}$ 89

Figure II.49. Comparaison entre la dégradation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}, 20\text{H}_2\text{O/PS}$ et $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}, 20\text{H}_2\text{O/H}_2\text{O}_2$ 90

Introduction générale

Le développement industriel s'accompagne généralement d'une demande croissante d'eau douce. Une fois utilisée dans diverses opérations industrielles, les eaux rejetées transportent différents polluants plus ou moins toxiques vers les rivières [1]. Souvent, l'industrie textile rejette des effluents contenant des colorants synthétiques toxiques. Comme les sources d'eau douce sont rares et épuisables, Il faut les rationaliser en éliminant ses composants organiques toxiques. Pour y parvenir, le traitement des eaux usées du textile est devenu inévitable [2].

Les techniques conventionnelles de traitement ont été utilisées dans le passé, pour la purification des eaux colorées. Le but de cette opération est d'obtenir une eau pure répondant aux normes de rejet prescrites par la législation mondiale [3]. En effet, ces technologies impliquent une variété de processus physiques, chimiques et biologiques, tels que l'adsorption, l'oxydation chimique, la coagulation et la biodégradation [4]. Cependant, elles ont posé des problèmes secondaires, tels que l'utilisation supplémentaire de réactifs chimiques, la production de sous-produits toxiques ou de boues difficiles à gérer [5].

Il existe d'autres alternatives plus propres pour l'élimination de ces polluants récalcitrants, comme les procédés d'oxydation avancés (POA) [6]. Ils comprennent des procédés d'oxydation homogènes ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$, O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.) ; des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , Photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV , etc.) ; des procédés électrochimiques directs (oxydation anodique) et indirects (électro-Fenton) et des procédés électriques (sonolyse) [7]. Toutes ces technologies sont basées sur l'attaque de la matière organique par des radicaux libres hautement réactifs. Cependant, la différence réside dans le mode de génération de ces derniers [8].

Les procédés d'oxydation homogènes sont des techniques basées sur l'activation des oxydants chimiques. Le contact d'un agent d'activation, tel que les métaux de transition (Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , avec un agent oxydant (H_2O_2 , persulfate, O_3 , KMnO_4 , etc.) conduit à la formation des radicaux libres ayant un pouvoir d'oxydation plus élevé (HO^\bullet , $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{MnO}_4^{\bullet-}$, etc.) [9].

À cet égard, le procédé homogène de Fenton est défini par l'initiation de la réaction redox du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et des ions ferreux (Fe^{2+}). Les produits résultants sont des espèces radicalaires réactives (OH^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) permettant l'oxydation de la matière organique [10]. Malgré son efficacité pour la minéralisation des eaux chargées de polluants organiques.

Le procédé traditionnel de Fenton présente le défaut d'une plage de pH étroite. En effet, lorsque le $\text{pH} > 3-4$, le fer est susceptible de précipiter sous forme de boues d'hydroxydes. Cet inconvénient implique des coûts de traitement élevés et limite l'utilisation de ce procédé [11].

Pour cette raison de nombreuses études ont penché sur l'utilisation de catalyseurs non ferreux de Fenton pour traiter les matières organiques. Parmi eux, le cobalt est considéré comme un activateur prometteur car il peut être utilisé dans une large gamme de pH [12]. Cependant, il constitue une pollution prioritaire de l'eau et entraîne certains problèmes de santé [13]. Par conséquent, la substitution du cobalt dans une structure hétéropolyanionique (HPA) recyclable est une meilleure façon pour résoudre ce problème [14].

L'objectif de cette thèse est donc de développer et de caractériser un nouvel HPA de type Dawson substitué au cobalt, puis de l'appliquer dans des POA. Le couplage oxydatif/HPA-Co génère les espèces de radicaux libres qui sont très efficaces contre les polluants organiques émergents dans les eaux usées. De ce fait, la Fuchsine Acide (FA), trouvé dans les eaux de rejet colorées, est sélectionné comme polluant modèle pour évaluer la performance catalytique du nouveau système.

Cette thèse est structurée en deux parties, la première partie sera consacrée à une étude bibliographique. Au cours de cette dernière, des généralités sur les colorants synthétiques et la nécessité de traiter des effluents colorés seront présentés. Puis, les méthodes de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques, à savoir les procédés classiques et les POA, seront exposés. L'accent sera mis sur les procédés d'oxydation homogène, en particulier le procédé Fenton ferrique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et non ferrique ($\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). À la fin, la théorie des polyoxométallates ainsi que leurs principales structures et propriétés seront expliquées.

Dans la deuxième section, qui constituera la partie expérimentale, un nouveau HPA de type Dawson 'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂. 20H₂O' sera synthétisé. Ensuite, il sera caractérisé par différentes méthodes d'analyse (EDX, MEB, IRTF, RMN ³¹P, voltammétrie cyclique et DRX). Afin d'évaluer l'activité catalytique du produit synthétisé, il sera ensuite, utilisé pour catalyser l'oxydation de la FA par l'H₂O₂. Pour cela, Les conditions opératoires, l'implication de l'HO[•] et les effets des additifs seront étudiés. Enfin, une étude comparative entre les deux systèmes d'oxydation HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ et HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/PS sera réalisée.

Références bibliographiques

- [1] A Tabai, O Bechiri, H Ferdenache, M Abbessi. Etude de l'oxydation d'un colorant organique AO7, par H₂O₂, en présence d'un catalyseur de type dawson-Well. Synthèse : Revue des Sciences et de la Technologie. 34 : 01-09 (2017).
- [2] B Lellis, CZ Fávaro-Polonio, J A Pamphile, J C Polonio. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Biotechnology Research and Innovation. 3 : 275-290 (2019).
- [3] S Dalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries. Thèse de Doctorat. Université de Grenoble, 2014.
- [4] S Merouani. Activité sonochimique et taille des bulles acoustiques en solutions aqueuses : Étude théorique basée sur des modèles de la cavitation acoustique. Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2014.
- [5] JA Garrido-Card, H Boukrika, A Khelfallah. Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène. Mémoire de Master, Université de Jijel, 2019.
- [6] JA Garrido-Cardenas, B Esteban-García, A Agüera, JA Sánchez-Pérez, F Manzano-Agugliaro. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17 : 170 (2020).
- [7] M A Al-Shamsi, N R Thomson. Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron. Industrial and Engineering Chemistry Research, 52 : 13564–13571 (2013).
- [8] P Devi, U Das, A K Dalai. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. Science of the Total Environment. 571: 643–657 (2016).
- [9] C Cai, H Zhang, X Zhong, L Hou. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. Water Research. 66: 473–485 (2014).
- [10] P Devi. U Das, AK Dalai. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. Science of The Total Environment. 571: 643–657 (2016).
- [11] H Issa Hamoud, Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton. Thèse de doctorat, Université de Lauriane, 2015.
- [12] P Hu, ML ong. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications. Applied Catalysis B: Environmental. 181: 103–117 (2016).
- [13] J Trepreau. Perception du stress métallique (nickel/cobalt) par le système de signalisation transmembranaire Cnr chez *Cupriavidus metallidurans* CH34. Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2011.
- [14] A Tabai, O Bechiri, M Abbessi. Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system (H_{1.5}Fe_{1.5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁, 22H₂O)/H₂O₂. Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration. 2: 8 (2017).

Partie I :
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I : Revue bibliographique

Cette section effectue une revue bibliographique de procédés de traitement des eaux usées chargées en colorants. Elle décrit ensuite le processus d'oxydation avancée et rappelle le processus d'oxydation homogène. Elle donne ensuite un aperçu sur le procédé de Fenton et de ses effets chimiques en solution aqueuse. La fin de cette partie sera dédiée à la chimie des polyoxométallates, notamment les hétéropolyanions de type Dawson. Leurs caractéristiques seront abordées ainsi que leurs diverses applications.

I.1 Colorants

Lorsqu'un objet reçoit toutes les composantes de la lumière blanche, il n'en absorbe et ne diffuse qu'une seule. La composante de transmission donne une couleur à l'objet. Les colorants sont donc constitués de groupes chromophores, d'auto-pigments et de structures aromatiques conjuguées (noyau benzénique, anthracène, per, etc.) [1,2]. Le Tableau I.1 résume les groupes chromophores et auxochromes habituels des colorants synthétiques [3].

Tableau I.1. Groupes chromophores et auxochromes des colorants synthétiques [3].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulfure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

La conjugaison de la double liaison augmente et le système conjugué s'élargit à mesure que le nombre de noyaux aromatiques augmente. Par contre, l'énergie de la liaison π diminue, tandis que l'activité des électrons π se déplace vers des longueurs d'onde plus longues.

De même, lorsque le groupe pigmentaire auxiliaire du donneur d'électrons est placé sur le système aromatique, le groupe se combine avec le conjugué du système p [4,5]. Cependant, la molécule de colorant absorbe à de plus grandes longueurs d'ondes et produit une couleur plus sombre. Ces groupes peuvent convertir la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750 nm) en lumière colorée. Aujourd'hui, plus de 12000 colorants sont comptés et sont répertoriés dans un index appelé « Color index, CI » [6].

I.1.1 Classification des colorants

Pour simplifier la distinction d'un colorant, deux classifications rationnelles sont établies en organisant les colorants selon plusieurs familles, à savoir : une classification chimique et une autre tinctoriale [7]. La classification tinctoriale est basée sur la nature du groupe chromophore. En raison des informations apportées par cette catégorisation, spécialement sur la solubilité, elle a acquis l'appréciation des utilisateurs [8]. Le Tableau I.2 présente les différentes classes des colorants selon la nature du groupe chromophore.

Tableau I.2. Classification tinctoriale des colorants [8].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres ; - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton) ; - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau ; - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines ; -Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques) ; - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres ; - Faible résistance à la lumière.
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates ; - Affinité élevée aux fibres textiles ; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide). Ce type de colorant fait l'objet de cette étude.
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau ; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

Par ailleurs, la classification chimique repose sur la nature du groupe autochrome. L'ensemble des colorants représentés sous cette classe absorbent tous lumière visible [9]. Le Tableau I. 3 présente les différentes classes de colorants en fonction de la nature du groupe autochrome.

Tableau I.3. Classification chimique des colorants [9].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc. - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques ; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants ; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, etc.
Triphénylméthanes	<ul style="list-style-type: none"> - Première classe qui a déclenché la deuxième phase de l'industrie des colorants synthétiques, - Présence des effets génotoxiques et toxiques pour et sur les êtres vivants ; - Le traitement par voie biologique produit des composés plus toxiques que ceux de départ. - Ce type de colorant fait l'objet de cette étude.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'anthracène ; - Leur chromophore est un noyau quinonique auquel peuvent s'attacher des groupes hydroxyle ou amino ; - Couvrant toute la gamme des nuances jaunes-orangées-rouges ; - Solidité à la lumière et vivacité des couleurs, surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo ; - Remarquable résistance aux traitements de lavage ; - Faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupe électrodonneur (groupes hydroxyle ou amino) ; - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence ; - Marqueurs d'accidents maritimes ou traceurs de débit pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un cycle de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ; - Employés dans l'industrie de pigments de peinture et dans la teinture des fibres textiles.

I.1.2 Fuchsine acide

La fuchsine acide (FA), le composé modèle de cette étude, est un colorant acide de la famille des triphénylméthanés (ses propriétés physiques et chimiques sont énumérées dans le Tableau I.4) [10]. Dans l'industrie, elle est largement utilisée pour la teinture de cuir et des textiles [11] et dans la fabrication d'encre de surligneur [12].

Tableau I.4. Caractéristiques physiques et chimiques de la Fuchsine Acide [10].

Identification du produit		Propriétés physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$	Aspect	Une poudre verte olive
Abréviation	FA	Odeur	Inodore
Autre nom (IUPAC)	Benzenesulfonic acid, 2-amino-5-[(4-amino-3-sulphophenyl)(4-imino-3-sulfo-2,5-cyclo-hexadien-1-ylidene)-methyl]-3-methyl-, sodium salt.	Solubilité dans l'eau	10 kg m^{-3}
		Solubilité dans l'éthanol	Insignifiante
		Masse moléculaire	$585,54 \text{ g mol}^{-1}$
		Température de fusion	$235 \text{ }^\circ\text{C}$
		Domaine pH	>7
CI	42-68-5	λ_{max} (adsorption)	546 nm

En biologie, la FA est utilisée pour détecter l'activité enzymatique, les protéines et les cellules tumorales [13]. De plus, il est considéré comme un agent colorant pour trouver des taches pour les bactéries, les protéines, les cellules tumorales et les champignons [14]. La structure de ce colorant présente trois cycles aromatiques à haute toxicité environnementale (Figure I.1) [15].

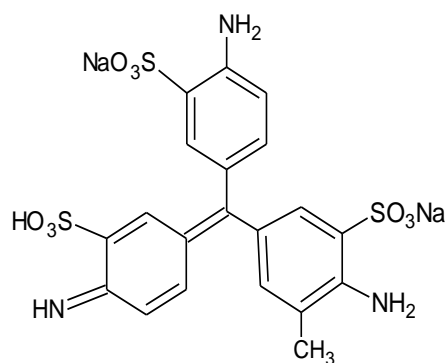


Figure I.1. Structure moléculaire de la Fuchsine acide.

D'autre part, la littérature rapporte que ce composé a des effets génotoxiques et neurotoxiques sur la santé humaine [16]. Basé sur ces faits, il est impératif de l'éliminer des effluents aqueux.

I.1.3 Nécessité de traitement des effluents colorés

Il existe actuellement plus de 100 000 colorants de différentes catégories chimiques, avec une production annuelle de $7 \cdot 10^5$ tonnes [17]. On estime que 10 à 15 % de la quantité initiale est perdue au cours du processus de teinture des différents produits [18]. L'eau qui véhicule la quantité des colorants gaspillée est directement libérée dans l'environnement sans traitement préalable [19]. Cependant, ces composés organiques sont résistants aux procédés de traitement conventionnels et à la dégradation aérobie [20].

Il a également été démontré que le traitement anaérobie des colorants est nocif. En raison de leur dégradation incomplète par les bactéries, cela conduit à la formation des amines hautement toxiques [21]. De plus, le rejet direct d'effluents chargés des colorants dans l'environnement altère les qualités organoleptiques des eaux naturelles. En effet, ils provoquent un mauvais goût, une croissance bactérienne, une odeur désagréable et une coloration anormale [22]. Outre leurs aspects indésirables, les colorants ont également la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, empêchant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [23].

I.2 Méthodes de traitement des effluents colorés

Généralement, il existe deux méthodes principales de purification qui peuvent être utilisées pour traiter les eaux colorées. La première consiste à séparer les eaux usées selon leurs teneurs en colorants ; il s'agit du traitement physique et chimique. Dans cette étape, les particules dissoutes sont éliminées, contribuant ainsi à la baisse de la charge des colorants. Ensuite, les eaux usées peu chargées seront directement dirigées vers un traitement biologique secondaire, pour assurer leur dépollution chimique [24].

La deuxième méthode propose une étape supplémentaire pour compléter la première ligne du traitement classique [25]. Pour cette intention, plusieurs techniques sont proposées et les procédés d'oxydation avancés semblent être les plus efficaces [26,27].

I.2.1 Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés (POA) désignent tous les procédés de traitement de l'eau qui génèrent des radicaux libres in situ dans des conditions ambiantes de pression et de température [28-30]. Ces radicaux ont une forte réactivité envers la matière organique [30]. Contrairement aux oxydants simples, ils peuvent minéraliser partiellement ou complètement les polluants

organiques, démontrant ainsi que les POA sont une alternative intéressante pour dégrader les polluants organiques toxiques et non biodégradables [31].

Cependant, l'application des POA reste limitée par la teneur de la demande chimique en oxygène (DCO) [32]. En générale, l'augmentation de la DCO dans l'eau entraîne une augmentation de la consommation de réactifs, ce qui accroît considérable le coût du procédé. Par conséquent, les POA s'appliquent seulement lorsque la DCO est inférieure à 10 mg L⁻¹. Pour des DCO comprises entre 10 et 200 mg L⁻¹, le choix le plus judicieux est d'utiliser les procédés d'oxydation par voie humide. Au-delà de 200 mg, l'incinération s'impose [32]. La Figure I.2 est une représentation schématique expliquant l'application des procédés selon la DCO.

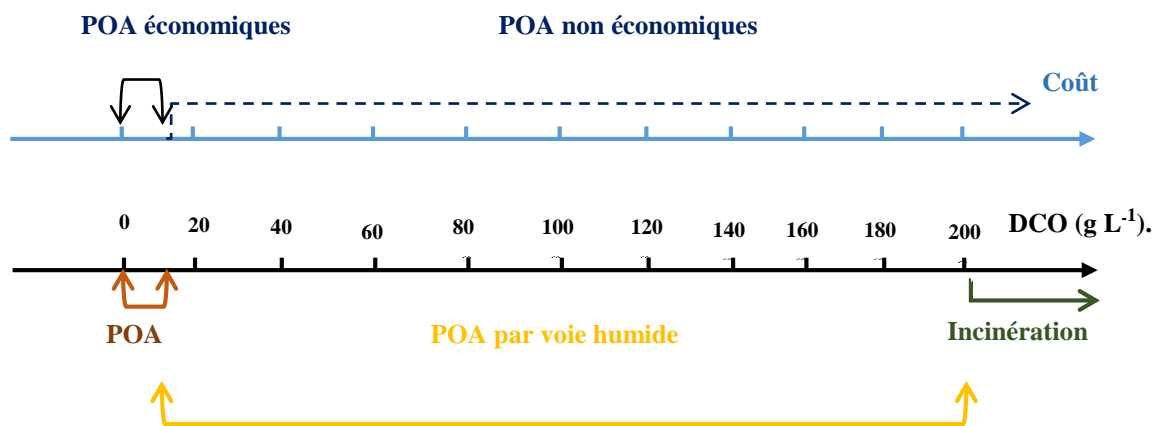


Figure I.2. Application des procédés selon la DCO [32].

I.2.2 Classification des procédés d'oxydation avancés

Il existe plusieurs modes de génération de radicaux libres. Sur cette base, les POA peut être classé en [33] :

- Procédés d'oxydation en phase homogène,
- Photolyse homogène,
- Photocatalyse hétérogène,
- Radiolyse,
- Procédés électrochimiques d'oxydation,
- Sonolyse.

Le Tableau I.5 expose les principes de POA et les réactions impliquées dans la production des espèces radicalaires.

Tableau I.5. Classification des procédés d'oxydation avancés [33].

Méthodes	Description des méthodes	Réactions mises en jeux	N°	Sources
Procédés d'oxydation en phase homogène	Les radicaux HO• sont générés par la réaction de Fenton. La plus connue est la réaction de Fenton basée sur la décomposition catalytique d'H ₂ O ₂ par le fer ferreux	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO^\bullet$	(I.1)	[34,35]
Photolyse homogène	Les radicaux HO• sont générés par la photolyse UV d'H ₂ O ₂ , de O ₃ ou d'H ₂ O ₂ /O ₃ en solution homogène.	$H_2O_2 + hv (\lambda = 254 \text{ nm}) \rightarrow HO^\bullet + HO^\bullet$ $O_3 + hv + H_2O \rightarrow 2HO^\bullet + O_2$	(I.2) (I.3)	[36,37]
Photocatalyse hétérogène	Une source lumineuse ($\lambda < 400 \text{ nm}$) induit des réactions photo-électrochimiques à la surface d'un photo-catalyseur semi-conducteur tel que TiO ₂ . Les trous h ⁺ réagissent avec les donneurs d'e ⁻ (molécules d'eau ou ions HO• adsorbés à la surface du semi-conducteur) pour produire des radicaux HO•, Les électrons excités e ⁻ réagissent avec les accepteurs d'électrons (oxygène dissous, H ₂ O ₂ , O ₃ ,...) pour produire des radicaux super-oxydes O ₂ ^{-•} .	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 + h^+ + e^-$ $H_2O_{ad} + h^+ \rightarrow H^+ + HO^\bullet_{ad}$ $HO_{ad} + h^+ \rightarrow HO^\bullet_{ad}$ $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$	(I.4) (I.5) (I.6) (I.7)	[38,39]
Radiolyse	Les radicaux HO• sont générés par l'ionisation et/ou l'excitation des molécules d'eau sous l'influence d'une irradiation de forte énergie (rayon γ).	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-_{aq}$ $H_2O + H_2O^+ \rightarrow H_3O^+ + HO^\bullet$ $H_2O \rightarrow H_2O^* \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$	(I.8) (I.9) (I.10)	[40]
Procédés électrochimiques d'oxydation	Les radicaux sont générés sur l'électrode métallique (M) et à partir de la réduction des produits organiques (R).	$H_2O + M \rightarrow M[OH]^\bullet + H^+ + e^-$ $R + M[OH]^\bullet \rightarrow M + RO^\bullet + H^+ + e^-$	(I.11) (I.12)	[41]
Sonochimie	La propagation des ondes ultrasonores dans un solvant conduit, pour des fréquences comprises entre 20 kHz et 1 MHz, à l'apparition de bulles de gaz qui contiennent un gaz dissous dans le solvant ou la vapeur du solvant. La pulsation induite par la fréquence sur la bulle conduit à sa croissance (pendant la phase de dépression) puis à son effondrement (pendant la phase de compression). Un point chaud "hot spot" se forme, les conditions de température et de pression engendrées lors de l'implosion (T ~ 5000 K et P > 1000 bars) sont propices à la formation des radicaux HO• par sonolyse de l'eau à l'intérieur de la bulle durant son effondrement.	$H_2O \rightarrow H^\bullet + HO^\bullet$	(I.13)	[42]

I.2.3 Procédés d'oxydation en phase homogène

Aujourd'hui, découvrir un procédé d'oxydation efficace et économique est un enjeu majeur dans le domaine de traitement des eaux [43]. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate (PS) semblent être deux oxydants de choix.

Le Tableau I. 6 énumère les potentiels d'oxydation (E°) des oxydants, leurs réactions ainsi que les espèces réactives et les déchets générés [44]. À partir de ces derniers, il s'avère que l' H_2O_2 et le PS sont les oxydants les plus forts, immédiatement après l'ozone (O_3). En effet, Ils agissent avec des potentiels d'oxydation respectifs d' $E^\circ_{PS} = 2,01$ V et $E^\circ_{H_2O_2} = 1,77$ V, sur les substrats organiques. Contrairement aux autres oxydants, ces trois oxydants (H_2O_2 , PS et O_3) ne produisent que de l'eau à la fin d'oxydation [44,45]. Cependant, l'activation de l' O_3 est difficile à réaliser, car elle nécessite une température et une pression élevées [46].

Tableau I.6. Potentiels d'oxydo-réduction et réactions clés des agents oxydants dans l'eau [44].

Oxydants	E° (V)	Réactions	N°	Déchets
MnO_4^-	1,67	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	(I.14)	Sels de Mn(II)
O_3	2,07	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + O_2$	(I.15)	O_2
H_2O_2	1,77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	(I.16)	H_2O , O_2
$S_2O_8^{2-}$	2,01	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	(I.17)	H_2O
CO_3^{2+}	n.d	<i>n.d</i>		Sels de Ca
CaO	n.d	<i>n.d</i>		Sels de Ca(II)
ClO_2^-	1,5	$Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl^-$	(I.18)	Sels de Cl
HSO_5^-	1,4	$HSO_5^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	(I.19)	HSO_4^-
O_2	1,23	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-} + R^+ \rightarrow R + ^1O_2$	(I.20)	Rien ou H_2O

Malgré le fait que l'oxydation directe par ces oxydants (H_2O_2 et PS) est un moyen propre d'éliminer les polluants organiques, elle reste très lente et nécessite une activation [47,48]. Le principe est de transformer l'oxydant en une entité radicale à pouvoir oxydant supérieur. En fait, il existe plusieurs moyens pour réaliser cette conversion, notamment : l'alcalinité, les métaux de transition, la chaleur et l'irradiation UV [49].

Les Tableaux I.7 et I.8 exposent les techniques d'activation de l' H_2O_2 et du PS respectivement, ainsi que et les réactions correspondantes à chaque méthode.

Tableau I.7. Techniques d'activation du PS et les réactions correspondantes [50-66].

Technique	Description	Réaction	N°	Sources
Activation alcaline	Elle implique plusieurs étapes : (i) l'hydrolyse du PS en SO_5^{2-} , (ii) la réduction de PS en $SO_4^{\cdot-}$, (iii) l'oxydation du HO_2^{\cdot} au $O_2^{\cdot-}$. De plus, les $SO_4^{\cdot-}$ peuvent se convertir en HO^{\cdot} . Cette conversion devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH.	$S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow SO_5^{2-} + SO_4^{2-} + 2H^+$ $SO_5^{2-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\cdot} + SO_4^{2-} + H^+$ $HO_2^{\cdot} + S_2O_8^{2-} \rightarrow +SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-} + H^+ + O_2^{\cdot-}$ $SO_4^{\cdot-} + HO^{\cdot} \rightarrow HO^{\cdot} + SO_4^{2-}$ $SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^+ + SO_4^{2-}$	(I.21) (I.22) (I.23) (I.24) (I.25)	[50-52]
Activation par les métaux de transition	Les métaux peuvent initier la génération de radicaux libres en formant des $SO_4^{\cdot-}$.	$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{\cdot-} + SO_4^{2-} + M^{n+1}$ $SO_4^{\cdot-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{2-} + M^{n+1}$	(I.26) (I.27)	[53-56]
Activation thermique	A température ambiante, l'oxydation du PS est inefficace. Il est généralement utilisé à des températures élevées (35 à 40 ° C) pour initier ou améliorer son mécanisme d'oxydation radicalaire.	$S_2O_8^{2-} + \text{Chaleur} \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$	(I.28)	[57-59]
Combinaison avec l' H_2O_2	L' H_2O_2 génère des HO^{\cdot} , qui déclenchent la formation de $SO_4^{\cdot-}$, et vice versa.	$S_2O_8^{2-} + HO^{\cdot} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} + 1/2 O_2 + H^+$	(I.29)	[60]
Activation par les UV	La soumission d'une solution de PS à une irradiation UV à 254 nm permet de générer des $SO_4^{\cdot-}$.	$S_2O_8^{2-} + UV \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$	(I.30)	[61-63]
Activation par les US	La soumission d'une solution de PS à une irradiation US, de forte ou de faible fréquence, permet de générer des $SO_4^{\cdot-}$.	$S_2O_8^{2-} + US \rightarrow 2 SO_4^{\cdot-}$	(I.31)	[64-66]

Tableau I.8. Techniques d'activation de l' H_2O_2 et les réactions correspondantes [66-81].

Technique	Description	Réaction	N°	Sources
Activation alcaline	Initialement, l' H_2O_2 se décompose en HO_2^- et H^+ . L'anion HO_2^- interagit, ensuite, avec une autre molécule d' H_2O_2 . Le résultat de cette réaction et la formation des ROS (HO_2^\bullet et HO^\bullet). L' H_2O_2 piège l' HO^\bullet pour le convertir en HO_2^\bullet . À la fin, l' H_2O_2 est converti en H_2O .	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$ $H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + HO^\bullet + OH^-$ $H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	(I.32) (I.33) (I.34)	[66-68]
Activation par les métaux de transition	Les métaux peuvent initier la génération des ROS (HO_2^\bullet/HO^\bullet). Cette opération est assurée par une réaction d'oxydo-réduction grâce au couple redox (M^{n+}/M^{n+1}).	$H_2O_2^- + M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + HO^\bullet + HO^-$ $H_2O_2^- + M^{n+1} \rightarrow M^{n+} + HO_2^\bullet + H^+$	(I.35) (I.36)	[69-73]
Activation thermique	Sous l'action d'une énergie thermique, l' H_2O_2 se décompose en produisant des HO^\bullet .	$H_2O_2 + Chaleur \rightarrow 2 HO^\bullet$	(I.37)	[74,76]
Combinaison avec l'PS	Le PS génère des SO_4^\bullet , qui déclencheront la formation d' HO^\bullet , et vice versa.	<i>n.d</i>	(I.38)	[77]
Activation par les UV	Selon les rapports, la photolyse de l' H_2O_2 est efficace à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 380 nm. Dans cette gamme, l' H_2O_2 absorbe la lumière UV et génère les HO^\bullet .	$H_2O_2^- + UV \rightarrow 2 HO^\bullet$	(I.39)	[78-81]
Activation par les US	Dans cette méthode, les US sont utilisés pour briser la liaison O-O présente dans l' H_2O_2 et générer les HO^\bullet .	$H_2O_2^- + US \rightarrow 2 HO^\bullet$	(I.40)	[82,83]

I.2.3.1 Procédé de Fenton

À la fin du 19^{ème} siècle, Fenton a expérimenté, pour la première fois, l'ajout d'une quantité de fer ferreux à une solution acide contenant de l' H_2O_2 . Il a remarqué que les produits obtenus, principalement HO^\bullet , pourraient oxyder les composés organiques en peu de temps. L'ensemble $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$, à pH inférieur à 3, est alors appelé réactif de Fenton [84]. Depuis, La réaction de Fenton a largement été étudiée, même s'il n'y ait pas d'accord sur le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ qui donne les meilleurs résultats. Néanmoins, il est reconnu que l'excès d'un des réactifs est préjudiciable, car ils peuvent piéger le HO^\bullet [85].

La nature des espèces produites par la réaction de Fenton est encore en discussion dans la littérature. Celle-ci rapporte deux voies de mécanismes : (i) une voie radicale qui considère la production des radicaux HO^\bullet , et (ii) une voie non radicale qui implique la production des ions ferryls (FeO^{2+}). Toutefois, la voie radicale, dont le mécanisme est décrit dans le Tableau I.9, semble être la plus répandue [86]. Elle peut être divisée en deux catégories, selon l'absence ou la présence d'un polluant organique.

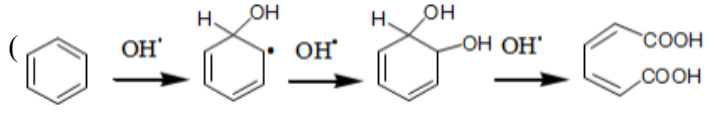
En absence de polluant organique et en présence de fer, l'activation de H_2O_2 se produit en trois étapes : réactions d'initiation, de propagation en chaîne et de terminaison [87,88]. Dans l'étape d'initiation, les réactifs de départ réagissent pour former des radicaux libres (Eqs I.41 et I.44). Ceux-ci réagissent à leur tour avec H_2O_2 pour produire d'autres radicaux, tels que l' HO^\bullet et l' HO_2^\bullet (Eqs I.45 et I.47). Cette étape est dite la propagation en chaîne. À la fin, les espèces radicalaires disparaissent du milieu réactionnel, soit par des réactions désirables, lorsqu'elles assurent la régénération du Fe II (Eqs I.48 et I.49), soit par des réactions parasites (indésirables), lorsqu'elles se recombinent entre (Eqs I.50 et I.56). Cet ensemble de réactions constitue l'étape de terminaison.

Par ailleurs, la prépondérance des différentes réactions du procédé de Fenton dépend fortement du pH du milieu. Du fait de la protonation ou de la dissociation de certaines espèces, il a une influence importante sur ces constantes de vitesse, comme le fer ferrique qui est susceptible d'être hydrolysé selon les équations I.57 et I.61 [89]. La présence de polluants organiques crée une compétition entre les principales espèces oxydantes (ROS) déjà présentes en solution. Les HO^\bullet dominent la réaction d'oxydation du fait de leur nature extrêmement réactive et non sélective vis-à-vis de la matière organique.

Ils peuvent agir soit par un mécanisme d'addition sur une liaison saturée (cycle aromatique, composé hétérocyclique, alcène ou alcyne), soit par l'abstraction d'un atome d'hydrogène labile présent dans le substrat initial formant les radicaux intermédiaires (R^\bullet) (Eq I.62). À la fin, Les

R[•] seront exclus du milieu réactionnel par la réaction d'oxydation avec H₂O₂ et O₂ (Eqs I.64), ou par la réaction de réduction de Fe²⁺ en Fe³⁺ (Eq I.65) [90,91].

Tableau I.8. Réactions du procédé Fenton en phase homogène [84-91].

<i>Etape</i>	<i>Réaction</i>	<i>N°</i>	
Absence de polluants organiques			
Initiation	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet$	(I.41)	
	$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	(I.42)	
	$Fe-OOH^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	(I.43)	
	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe-OOH^{2+} + H^+$	(I.44)	
Propagation de chaîne	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^\bullet$	(I.45)	
	$HO_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + HO^\bullet$	(I.46)	
	$O_2^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + HO^- + H_2O$	(I.47)	
Terminaison	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$ (Désirables)	(I.48)	
	$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	(I.49)	
	$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$	(I.50)	
	$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	(I.51)	
	$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(I.52)	
	$HO^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow O_2 + H_2O_2$ (Undesirables)	(I.53)	
	$2O_2^\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(I.54)	
	$O_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow O_2 + OH^-$	(I.55)	
$O_2^\bullet + HO_2^\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(I.56)		
Hydrolyse du Fe²⁺	$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	(I.57)	
	$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	(I.58)	
	$Fe(OH)_2^+ + H^+ \rightarrow Fe(OH)_3^+ + H^+$	(I.59)	
	$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^+ + H^+$	(I.60)	
	$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	(I.61)	
Présence de polluants organiques			
Actions des HO[•]	 <p>Addition sur une liaison saturée)</p>	(I.62)	
	$RH + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O$ (Abstraction d'un atome d'hydrogène labile)		(I.61)
	$R^\bullet + H_2O_2 \rightarrow ROH + HO^\bullet$		(I.62)
	$R^\bullet + O_2 \rightarrow ROO^\bullet$	Oxydation des radicaux intermédiaires	(I.63)
	$R^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$		(I.64)
$R^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow R^- + Fe^{3+}$		(I.65)	
$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R-R$		(I.66)	

L' HO_2^\cdot et l' $\text{O}_2^{\cdot-}$ ont une faible réactivité et une forte sélectivité, comparant aux HO^\cdot . En revanche, la réaction de H_2O_2 avec la plupart des composés organiques est très lente [92]. D'autres ROS peuvent participer à l'oxydation des polluants organiques, sauf que leurs réactions ne sont pas souvent considérées. Le Tableau I.10 donne les différentes ROS qui peuvent jouer un rôle dans la réaction de Fenton [93].

Tableau I.9. Espèces oxygénées (ROS) qui contribuent aux procédés Fenton [93].

Espèce	Formule	E°(V)	pH	Rôle
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	1,776	<11,6	Oxydant fort, faible réducteur
Radical hydroxyle	HO^\cdot	2,59	<11,9	Oxydant fort
Anion superoxyde	$\text{O}_2^{\cdot-}$	-0,33	>4,8	Faible réducteur
Radical perhydroxyle	HO_2^\cdot	1,495	>4,8	Oxydant fort
Anion hydroperoxide	HO_2^-	0,878	>11,6	Faible oxydant, faible réducteur
Ion ferryl (FeIV)	FeO_2^+	n.d	n.d	Oxydant fort
Electron dissout	e^-	-2,77	>7,85	Réducteur fort
Oxygéné singulier	$^1\text{O}_2$	n.d	n.d	-
Oxygène atmosphérique	O_2	1,23	A tout pH	Faible oxydant

I.2.3.2 Facteur influençant le procédé de Fenton

L'efficacité du procédé de Fenton dépend de nombreux paramètres opératoires, des sous-produits de l'oxydation, des ions inorganiques et des produits organiques. Les paramètres opératoires incluent : la concentration initiale en Fer, la concentration initiale en H_2O_2 , la concentration initiale de polluants, le pH et la température [90].

- **Effet de la concentration en Fe^{2+}**

Un grand nombre d'études ont montré que l'augmentation en concentration de Fe^{2+} entraîne une augmentation de la génération d' HO^\cdot et du taux de dégradation des polluants. Cependant, cet effet n'est possible que lorsque la concentration de Fe^{2+} est faible. À des doses plus élevées, la dégradation du polluant diminue à cause de la consommation de Fe^{2+} [90].

- **Effet de la concentration en H_2O_2**

La concentration initiale d' H_2O_2 affecte de manière significative l'efficacité de la réaction de Fenton. En effet, la dégradation des polluants va de pair avec l'augmentation de la dose d' H_2O_2 car elle est directement liée au nombre de ROS générés. Toutefois, l'excès de l' H_2O_2 est un facteur limitant du procédé de Fenton en agissant comme un piègeur des ROS [94].

- **Effet de la température**

La température opératoire affecte le procédé Fenton selon trois cas différents [90] :

- $T < 5^{\circ}\text{C}$: la cinétique de la dégradation des polluants organiques est ralentie ;
- $50^{\circ} > T > 5^{\circ}\text{C}$: la cinétique de la dégradation des polluants organiques est accélérée à cause de l'accélération de la génération des ROS ;
- $T > 50^{\circ}\text{C}$: l' H_2O_2 se décompose en O_2 et H_2O , entraînant un impact négatif sur la dégradation des polluants ;

- **Effet du pH**

Le pH du milieu réactionnel est le paramètre le plus important dans le procédé de Fenton. La Figure I.3 expose le diagramme de Pourbaix du fer en fonction du pH [90]. Selon ce diagramme, Le pH optimal de la réaction de Fenton se situe entre 2.8 et 3.2. Le Tableau I. 11 résume les différentes formes de F(II) et de Fe(III) en fonction de la valeur du pH réactionnel.

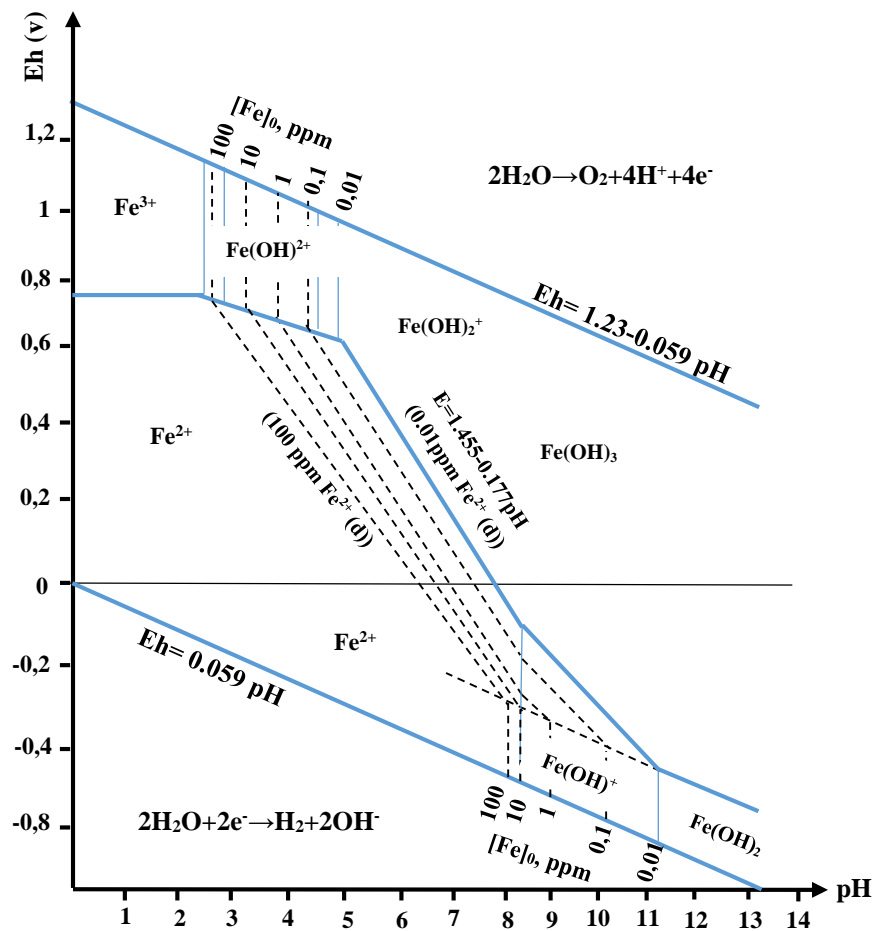
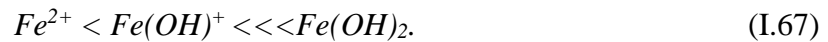


Figure I.3. Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée [90].

Tableau I.10. Formes du fer en fonction du pH [90].

Domaine du pH	Forme de Fe(II)	Domaine du pH	Forme de Fe(III)
$pH < 2,8$	Fe^{2+}	$pH < 3,2$	Fe^{3+}
$2,8 < pH < 3,2$	Fe^{2+}	$3,2 < pH < 4,5$	$Fe(OH)^{2+}$
$3,8 < pH < 11,35$	$Fe(OH)^+$	$4,5 < pH < 5$	$Fe(OH)_2^+$
$11,35 < pH$	$Fe(OH)_2$	$5 < pH$	$Fe(OH)_3$

La décomposition d' H_2O_2 en ROS n'est efficace que lorsque le fer prend la forme des ions libres (Fe^{2+} et Fe^{3+}). L'efficacité de cette opération diminue en présence des deux formes $Fe(OH)^+$ et $Fe(OH)^{2+}$. Les trois formes $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_2^+$, et $Fe(OH)_3$ sont des complexes très stables et ne peuvent pas réagir avec H_2O_2 . De plus, la présentation du Fe(III) sous la forme $Fe(OH)_2^+$ ou $Fe(OH)_3$ empêche sa régénération en Fe(II) [89]. D'une manière générale, l'activation de H_2O_2 suit les séquences suivantes :



Par ailleurs, le pH neutre et basique accélère la décomposition de H_2O_2 en H_2O et O_2 . Cela peut également limiter l'utilisation du procédé de Fenton [89].

- **Effet de la concentration du polluant**

Pour des concentrations données de fer et d' H_2O_2 , l'augmentation de la concentration initiale du polluant diminue les performances du procédé de Fenton. Généralement, les chercheurs attribuent ces résultats à l'insuffisance des ROS générés par le système Fe^{2+}/H_2O_2 [30].

- **Effet des ions inorganiques**

Les ions inorganiques (Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}) affectent directement l'oxydation des polluants organiques par le système Fe/H_2O_2 . En effet, leur présence dans la solution à traiter peut modifier la quantité d' HO^\bullet générée. Ces composés agissent de deux manières, par capture d' HO^\bullet ou en complexant le Fe^{2+} et le Fe^{3+} [93].

- **Effet des sous-produits de dégradation**

Pendant l'oxydation par les POA, de nombreux produits intermédiaires font surface. La minéralisation totale est atteinte lorsque le procédé est capable de dégrader ces intermédiaires en H_2O , CO_2 et ions inorganiques [96]. Cependant, certains de ces sous-produits interfèrent ou même limitent le bon fonctionnement du procédé Fenton. C'est notamment le cas des acides carboxyliques et des hétéroatomes (ions inorganiques) qui sont non toxiques et/ou

biodégradables. Néanmoins, leurs accumulations affectent les conditions opératoires du procédé de Fenton, en particulier le pH, qui peut devenir plus acide [90].

- **Effet de la matière organique**

Dans le procédé de Fenton, la présence d'un produit organique dans le milieu réactionnel empêche la dégradation du polluant cible. En raison la non-sélectivité du HO[•], une compétition est créée entre les différents organiques pour réagir cette espèce oxydante. De plus, tous les produits organiques ne réagissent pas de la même manière. Certains composés entraînent de longues chaînes réactionnelles notamment les antioxydants. Cela rend l'étude la dégradation plus complexe [96].

Avantages et inconvénients du procédé Fenton

En présence de fer, le procédé Fenton en phase homogène offre plusieurs avantages, tels que [30] :

- simplicité de mise en œuvre,
- économie du procédé (un procédé non énergétique),
- génération efficace des radicaux HO[•] à des températures proches de l'ambiante,
- intervention de la coagulation qui peut améliorer l'efficacité du procédé Fenton,
- forte réactivité du fer soluble dans l'eau à l'H₂O₂,
- production de composés non toxiques et le faible cout des réactifs.

En contrepartie, l'utilisation du fer comme catalyseur de Fenton présente plusieurs inconvénients, comme [30] :

- régénération limitée du fer,
- récupération difficile du catalyseur à la fin de la réaction,
- limitation par la gamme de pH,
- traitement coûteux des boues d'hydroxydes ferriques Fe(OH)₃ formées à un pH>5.

Il est donc essentiel de réduire la dépendance du procédé de Fenton au pH acide, et de limiter la teneur en catalyseur introduit. À cet égard, l'utilisation des catalyseurs non ferreux est la voie la plus intéressante.

I.2.4 Développement de catalyseurs de Fenton non ferreux

De nombreux métaux de transition (Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ru, Ce, etc.), sont employés comme catalyseurs pour le procédé fenton en phase homogène (Eq. I. 33). La performance de ces matériaux est liée, entre autres, à la stabilité de leur état d'oxydation sur une large gamme de pH [97]. La majorité des catalyseurs non ferreux sont capables d'activer l' H_2O_2 , même en milieu neutre. Leur régénération est en outre assurée par le double rôle que peut jouer l' H_2O_2 . En effet, il peut agir, à la fois, comme un oxydant ou un réducteur du catalyseur de fenton. La Figure I.4 est une représentation schématique qui résume les mécanismes d'activation de l' H_2O_2 , en milieu aqueux, par les différents métaux de transition non ferreux [89].

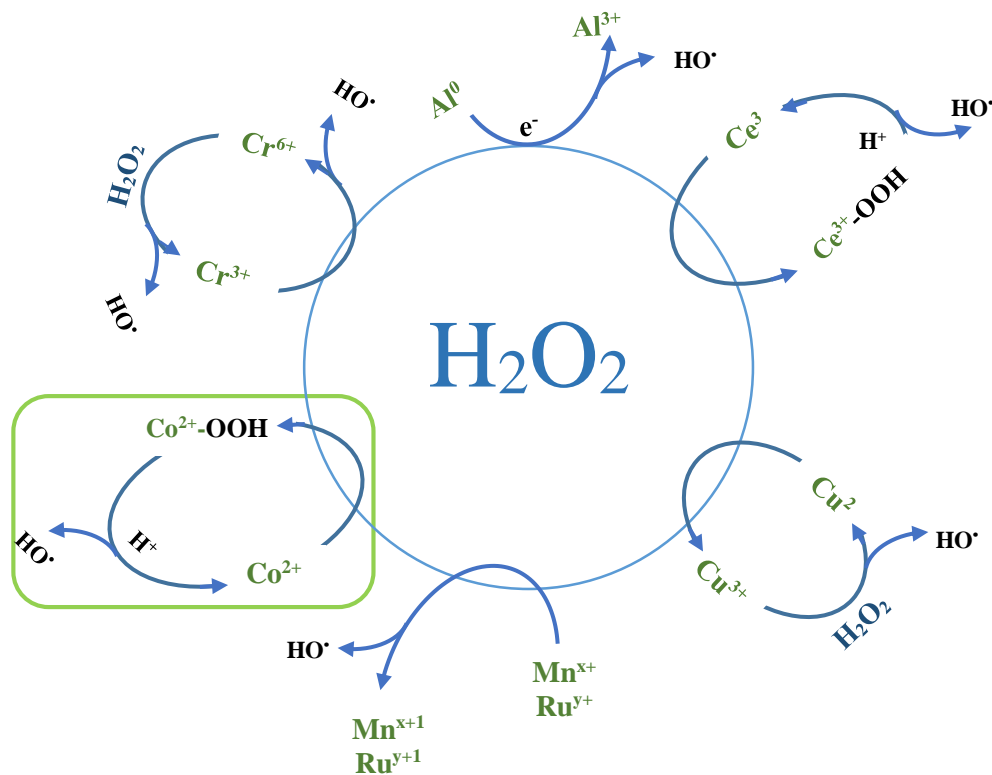


Figure I.4. Mécanismes d'activation de l' H_2O_2 en présence des différents catalyseurs employés dans le procédé de Fenton non ferreux [89].

Parmi ces métaux, l'ion divalent du cobalt (Co^{2+}) est largement étudié comme un catalyseur de Fenton pour l'oxydation des polluants organiques. La majorité de ces études ont porté sur l'utilisation du couple redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ [$E_0 = +1.92 \text{ V}$] pour l'activation du PS [99]. Celle-ci permet de générer les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) selon l'Equation I. 68.



Le cobalt peut également réagir avec l' H_2O_2 pour former un complexe coloré du type peroxocobalt. La décomposition de ce complexe, en présence de substrats organiques adsorbés à la surface du catalyseur, conduit à la formation des HO^\bullet (Figure I.4). Néanmoins, la contribution du complexe coloré dans le mécanisme du procédé Fenton n'est pas encore bien explorée [100].

L'application du cobalt dans les procédés Fenton offre l'avantage de travailler dans une large gamme de valeurs de pH, y compris le pH neutre [100]. Cependant, les effets toxiques du cobalt, sur la santé humaine limitent son application en solution aqueuse [101] :

- sa capacité à entrer en compétition avec le fer, entraînant une altération des voies métaboliques des enzymes fer-soufre ;
- sa réaction avec les espèces oxygénées, telles que l' H_2O_2 et $\text{O}_2^{\bullet-}$, conduisant à la formation des HO^\bullet ; ces entités hautement oxydantes endommagent l'ADN et dégradent les acides gras, déstabilisant ainsi les membranes cellulaires.

Ainsi, il est conseillé de choisir de lier le Co^{2+} à une structure recyclable afin qu'il puisse être recyclé à la fin du processus. À cette fin, les structures des HPA de Dawson semblent être prometteuses pour sa substitution. Dans ce qui suit, l'état de l'art relatif aux polyoxométallates sera présenté, tout en exposant leurs classifications, les procédures de développement des nouvelles structures, leurs propriétés, ainsi que leurs différentes applications.

I.3 Chimie des polyoxométallates

Le premier polyoxométallate (POM), connu dans l'histoire, date du XIX^{ème} siècle. En 1826, Brezelus a découvert le dodecamolybdophosphate $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (Eq I.69), qui a montré déjà des applications très intéressantes en chimies analytiques [102].



Depuis cette découverte, la chimie des POM s'est largement développée. Ces composés présentent des structures et des caractéristiques très remarquables (grande taille, capacité à transférer des e^- , stabilité thermique, etc.) et ont fait l'objet de plusieurs études. Certains auteurs ont orienté leurs travaux vers l'étude de leurs propriétés structurales [103]. D'autres se sont intéressés à leurs applications catalytiques. Récemment, les POM ont été utilisés comme des matrice-soutiens des catalyseurs [103]. Cela a créé un nouveau champ d'investigation, étant donné la possibilité de leur réutilisation.

I.3.1 Définition et formation des polyoxometallates

Les POM sont des grappes d'oxydes métalliques anioniques, dont l'unité de base est l'oxanion. Les oxanions sont disposés les uns sur les autres pour former des cristaux de structure tridimensionnelle [104]. Les POM constituent un grand nombre de composés aux propriétés diverses. Ce sont des structures moléculaires formées de plusieurs atomes de métaux de transition (M) dotés d'un degré d'oxydation élevé (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} ...). Ceux-ci sont situés au centre de l'octaèdre de ligands oxo (O_2^-) et possèdent une configuration électronique de d^0 .

En milieu acide, les isopolyanions sont générés grâce à la polycondensation des oxydes (VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}). Cette réaction permet de créer des ponts oxo entre les atomes métalliques. En présence d'un hétéroatome (X), un mélange de substances appelées hétéropolyanions (HPA) se produit. Ce dernier peut être divisé en deux formes [104] :

- *une forme acide* : lorsque l'HPA contient un proton H^+ ; dans ce cas les POM sont appelés hétéropolyacides ;
- *un sel* : quand le contre ions est un cation métallique ou organique ; les POM sont alors appelés hétéropolysels.

La Figure I. 5 schématise la formation des HPA à partir de la rubrique élémentaire $[\text{Mo}_x]^n$.

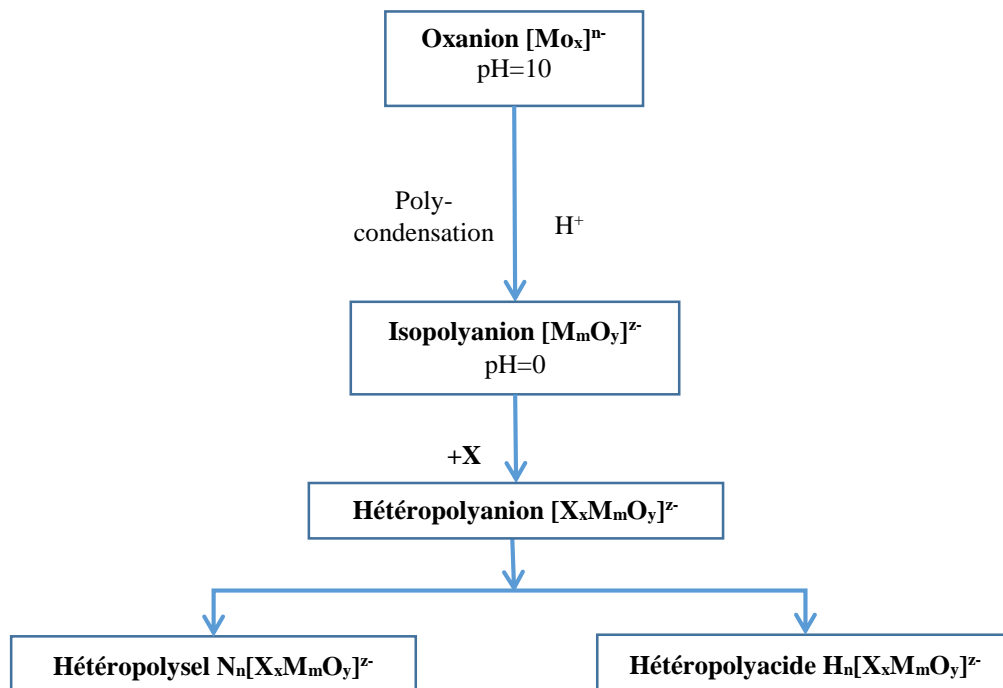


Figure I.5. Formation des POM [104].

I.3.2 Classifications des polyoxometallates

Avant de présenter la classification des POM, il est important de distinguer la structure primaire, la structure secondaire et la structure tertiaire. En général, la structure de base d'un polyoxoanion (hétéropolyanion ou isopolyanion) est considérée comme étant la structure primaire. En revanche, la structure secondaire est le résultat de la coordination des protons acides des polyoxoanions et/ou des cations comme dans le cas des hétéropolyacides. Lorsque les structures secondaires s'assemblent en agrégats de nanocristaux, des structures tertiaires se forment [104].

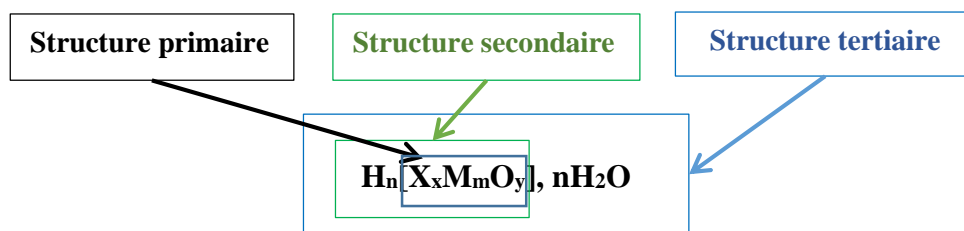


Figure I.6. Structure primaire, secondaire et tertiaire des POM [104].

Les structures d'HPA sont très variées et diverses. Le Tableau I. 12 expose la manière dont ces structures sont reliées entre eux, afin de concevoir un tableau périodique des POM. Dans ce dernier, la classification est basée sur le nombre nucléaire élevé du composé. D'une part, ce dernier présente deux structures générales : les isopolyanions et les HPA [105,106]. D'autre part, les octaèdres tétraèdres et les hétéroatomes de chaque structure sont reliés de manières différentes. Par conséquent, quatre grandes familles classiques sont distinguées : les HPA de Keggin, de Dawson, d'Anderson et de Lindqvist [106]. Leurs différentes structures sont représentées dans la Figure I.7. Cette thèse s'intéresse à l'étude des composées tungsto-molybdophosphoriques de Dawson.

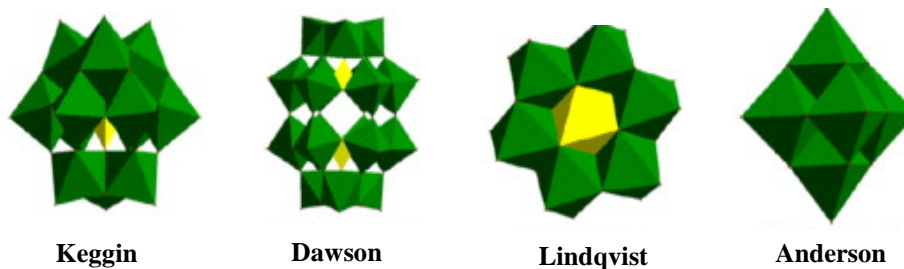


Figure I.7. Représentation polyédrique des familles des HPA [105].

Tableau I.11. Tableau périodique des POM [105,106].

POMs	Mo		W				V		Nb						
	Iso	Hétéro	Iso	Hétéro	Hétéro lacunaire				Iso	Hétéro	Iso	Hétéro			
Lindqvist	Mo ₆	Mo ₆ X	W ₆	"W ₅ "					V ₆	"V ₅ "	Nb ₆	"Nb ₅ "			
	Mo ₇ Mo ₈		W ₇	L	-W _Z , Z=1-3										
	Mo ₁₀		W ₁₀ W ₁₁	W ₁₀ L											
Keggin	Mo ₁₂ X	Mo ₁₂ X	W ₁₂	W ₁₂ X	W ₁₂ P ₂	(W _{18-z} P ₂)	(W ₉ X)	(W ₁₀ X)	(W ₁₁ X)	V ₁₀	V ₁₀ X _m	Nb ₁₀	Nb ₉ P ₄		
	Mo ₁₆		L	-W _Z , Z=1-3	(W ₁₂ P ₂) _n	(W _{18-z} P ₂) _n (L _m)	(W ₉ X) _n (L _m)	(W ₁₀ X) _n (L _m)	(W ₁₁ X) _n (L _m)	V ₁₅ V ₁₆ V ₁₇	V ₁₂ X _m V ₁₄ X _m V ₁₅ X _m		Nb ₁₂ X		
Dawson	Mo ₁₈ X	Mo ₁₈ X	W ₁₈	W ₁₈ X ₂	n	(W _{18-z} P ₂) _n (L _m)	n	(W ₁₀ X) _n (L _m)	(W ₁₁ X) _n (L _m)	V ₁₈ X V ₂₂ X	V ₁₈ X V ₂₂ X	Nb ₂₂	Nb ₁₆ X ₄		
	Mo ₃₀ X	Mo ₃₀ X	W ₁₉ W ₂₃ W ₂₄ W ₃₄ W ₃₆		2.5	W ₃₀ P ₅	n	W ₁₈ (L _m) W ₂₁ (L _m)	2	W ₂₀ (L _m)		Nb ₂₄			
	Mo ₃₆				4	W ₄₈ P ₈	2	W ₂₇ (L _m) W ₂₉ (L _m)	2	W ₂₂ (L _m)		Nb ₂₇ Nb ₃₁	Nb ₂₄		
					5	W ₆₀ (L _m) W ₈₀ (L _m)	3	W ₃₀ (L _m)	3	W ₃₉ (L _m)			(Nb ₂₄) _n (L _m)		
							4	W ₄₀ (L _m)	4	W ₅₂ (L _m)			n		
							12	W ₁₀₈ (L _m) W ₁₄₈ (L _m)	10	W ₁₀₀ (L _m)			2	Nb ₅₆ (L _m)	
Mo- Sphère Marron	Mo ₁₃₂	Mo ₁₃₂		W ₇₂ Mo ₆₀									6	Nb ₁₄₄ (L _m)	
	Mo ₁₅₄ Mo ₁₆₇ Mo ₂₄₈ Mo ₃₆₈														
Mo- Roue bleu															
					<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Nobles Pd₁₃X₈ Pt₁₂X₁₂ </div>										

L : linker — Bloques de construction générique
X : Hétéroatom - - - Bloques de construction structurale

I.3.2.1 Heteropolyanion de Dawson

La structure de l'HPA de Dawson a la même symétrie de groupe ponctuel D_{3h} (symétrie tétraédrique). Les informations sur la nature des ensembles octaédriques fournies par cette structure permettent de faire la distinction entre deux notions. La première est la distinction entre la géométrie HPA et de Dawson par rapport aux autres HPA. La seconde est la différence entre le sommet (chapeau) et la région équatoriale (bande) de la structure de Dawson. En effet, une exhibition des différentes zones de la structure s'est produite [105].

Selon la Figure I.8, la combinaison de six atomes d'oxygène assure la liaison entre deux monomères. Chacun d'eux est composé d'un hétéroatome central PO_4 . Ce dernier est entouré d'un groupe avec un chapeau constitué de W_3O_{13} et une ceinture de trois dimères W_2O_{12} . Dans cette ceinture, un groupement di-métallique W_2O_{12} est formé à partir de l'association de deux octaèdres grâce à une arête. D'autre part, la liaison de deux groupements est assurée par la mise en commun d'un sommet [105,107].

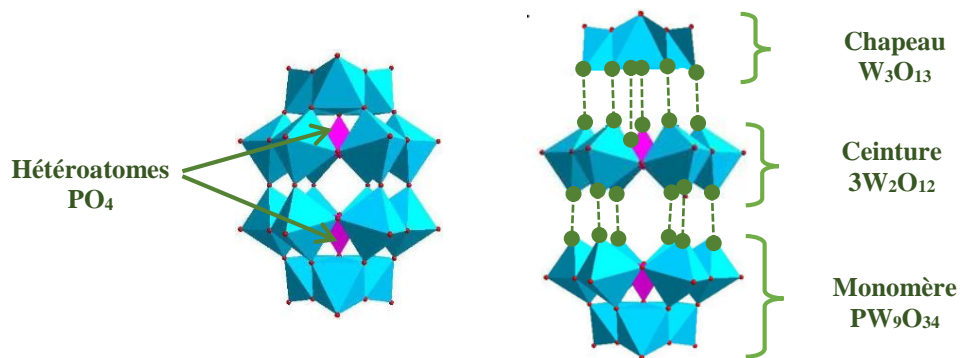


Figure I.8. Description de la structure de Dawson [105,107].

À partir de la répartition des atomes de l'oxygène dans la structure de Dawson (Figure I.9), huit types sont distingués ; ces derniers sont fournis dans le Tableau I.13.

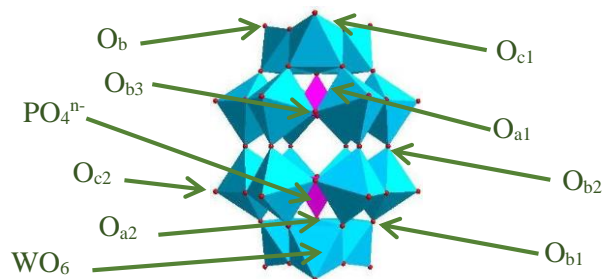
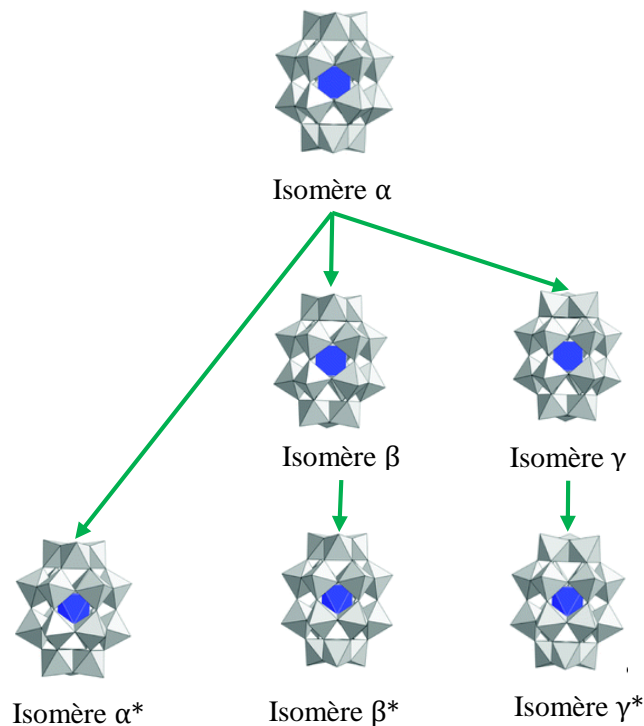


Figure I.9. Répartition des atomes de l'oxygène dans la structure de Dawson [107].

Tableau I.12. Description des atomes de l'oxygène présentes dans la structure de Dawson [107].

Oxygène	Description	Oxygène	Description
O _{a1}	Au nombre de six, ils sont mis en commune à chaque octaèdre et aux deux octaèdres d'un même groupement W ₂ O ₁₀ .	O _b	Six atomes résultant de la jonction par les sommets entre les groupements W ₂ O ₁₀ .
O _{a2}	Deux atomes communs à chaque tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement W ₃ O ₁₃ .	O _{c3}	Six atomes résultant de la jonction entre les octaèdres les groupements W ₂ O ₁₀ .
O _{b1}	Douze atomes réalisant de la jonction par les sommets entrent les groupements W ₂ O ₁₀ et W ₃ O ₁₃ .	O _{c1}	Six atomes communs à chaque tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement W ₃ O ₁₃ .
O _{b2}	Six atomes résultant de la jonction par les sommets entre les groupements W ₂ O ₁₀ .	O _b	Dix-huit atomes reliés au même centre métalliques W (oxygènes terminaux).

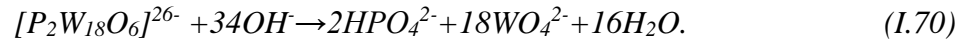
Cet HPA présente six isomères, à savoir : α , β , γ et α^* , β^* , γ^* . Les isomères β et γ sont issus de la rotation ($\pi/3$) d'une ou deux triades M₃O₁₃, respectivement. Tandis que, les isomères α^* , β^* et γ^* sont dérivés par rotation ($\pi/3$) d'un fragment PW₉ des isomères α , β et γ respectivement (Figure I.10) [108].

**Figure I.10.** Représentation polyédrique des différents isomères de l'HPA de Dawson.

I.3.2.1.1 Développement de nouvelles structures

I.3.2.1.1.1 Espèces mono-vacantes et multi-vacantes

D'une façon globale, l'HPA de Dawson s'hydrolysent. Sous l'action d'une base forte, P_2W_{18} s'hydrolyse complètement en conduisant aux espèces élémentaires selon l'Equation I. 70 [109].



Cette opération peut être partielle ou stéréospécifique grâce à l'emploi ménagé d'une base plus ou moins forte. Elle conduit à l'enlèvement d'un ou de multiples WO_4^{2-} formant des complexes tungsto-phosphoriques présentant des lacunes, selon la Figure I.11. Les espèces vacantes sont principalement l'espèce mono-lacunaire $\alpha_1-[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, l'espèce tri-lacunaire $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$ ainsi que l'espèce hexa-lacunaire. Le Tableau I.14 [108,109] présente leur description.

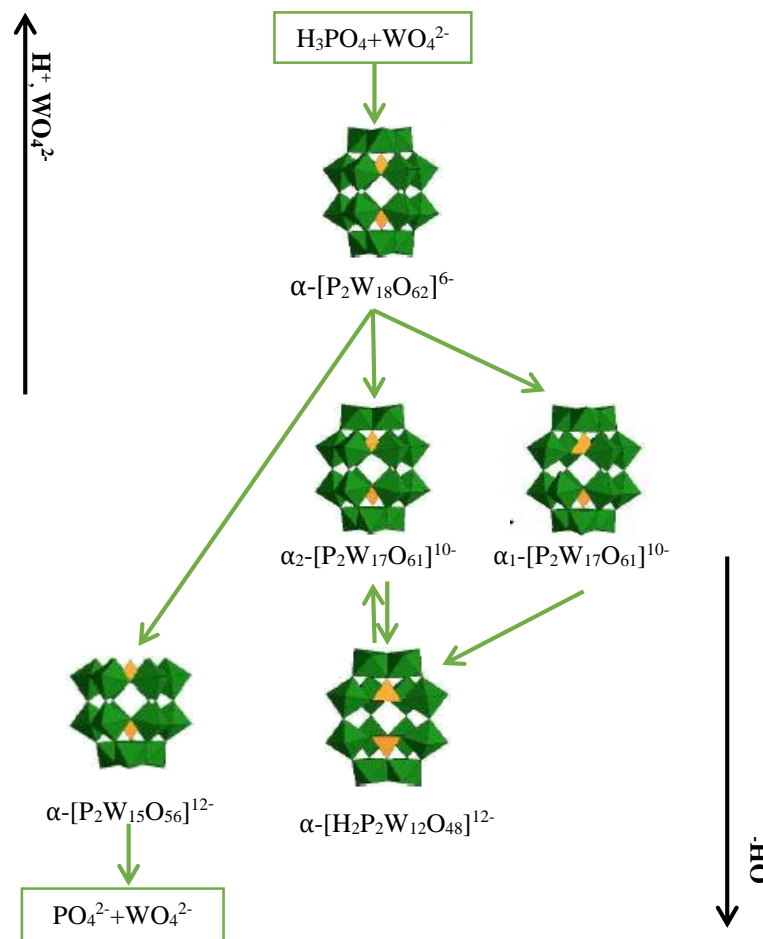






Figure I.11. Relation d'inter-conversion entre les différentes espèces lacunaires de la famille des phosphotungstates dérivées de la structure de Dawson [108,109].

Tableau I.13. Descriptions des espèces vacantes de Dawson [108,109].

Espèces	Condition	Description	Structure
$\alpha_1\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$	pH=5-6	<ul style="list-style-type: none"> C'est le premier composé lacunaire obtenu par hydrolyse alcaline stéréospécifique de l'espèce $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ sous l'action ménagée de KHCO_3. Ce complexe monovalent correspond à l'élimination de WO_4^{2-}. 	
$\alpha_2\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$		<ul style="list-style-type: none"> α est mentionnée pour montrer qu'il est de la même structure que $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ ou du site a pour L'indice 1 montre que la lacune est située en site b. L'indice 2 montre que la lacune est située en site a 	
$\alpha\text{-[P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$	pH=8-10	<ul style="list-style-type: none"> Issu de l'hydrolyse du $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$, cette espèce tri-vacante correspond à l'élimination formelle d'un des deux groupements W_3O_{13}. Cette dégradation n'est stéréospécifique qu'en présence de sodium. 	
$\alpha\text{-[H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$	pH=8-19	<ul style="list-style-type: none"> L'hydrolyse $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ en présence de tris(hydroxy-méthyl)-amino-méthane conduit au composé intermédiaire $1'\alpha_2\text{-[P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ qui s'hydrolyse stéréo-spécifiquement pour donner l'anion P_2W_{12}. L'étude des espèces saturées issues de P_2W_{12} permet de déduire que les vacances sont réparties de la manière suivante : <ul style="list-style-type: none"> -Une vacance située sur chacun des deux sites apicaux (site a), -Quatre vacances situées en position b sont localisées de part et d'autre du plan de symétrie passant entre les deux demi-ions PW_9 et correspondant à l'élimination de deux octaèdres juxtaposés appartenant à deux groupements di-tungstiques différents. 	

I.3.2.1.1.2 Espèces saturées

Les HPA lacunaire ont la capacité de fixer des métaux de transition pour combler leurs lacunes. Cela est dû au fait que ces composés possèdent des atomes d'oxygène fortement nucléophiles dans les bordures de leurs vacances. En raison de leur nature électrophile, elles peuvent donc réagir avec les éléments du bloc d, essentiellement le molybdène [109]. Les complexes tungsto-molybdo-phosphoriques avec une structure de Dawson sont présentes à la Figure I.12.

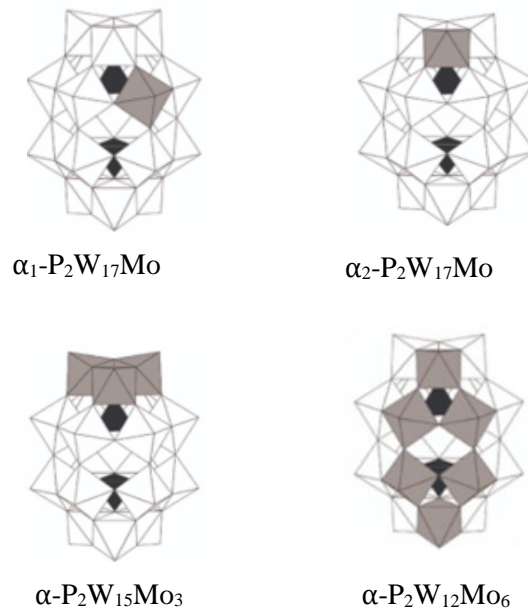


Figure I.12. Quelques espèces mixtes de Dawson [109].

I.3.2.1.1.3 Forme acide

Il a été déterminé que les hétéropolyacides ont une très grande affinité pour les solvants oxydants. Avec l'eau et l'éther, ils forment un système liquide triphasé. Par conséquent, lorsqu'une solution d'HPA fortement acidifiée avec un acide minéral fort est agitée avec un excès d'éther, trois couches sont formées [110] :

- une couche supérieure d'éther saturée d'eau ;
- une couche inférieure huileuse dense, contenant de l'éther, de l'eau et de l'hétéropolyacide ;
- une couche intermédiaire aqueuse, qui ne contient pas d'hétéropolyacide.

L'hétéropolyacide est récupéré sous forme d'éthérate par décantation. L'éther est éliminé en ajoutant un demi-volume d'eau à un volume d'hétéropolyacide.

I.3.2.2 Propriétés de hétéropolyanions

Les HPA possèdent de nombreuses propriétés intéressantes sur le plan fondamental ou sur le plan pratique. Cette thèse se limite à l'énumération de quelques propriétés qui sont les plus étudiés. L'ensemble de ces propriétés ainsi que leurs descriptions sont résumées dans le Tableau I.15.

Tableau I.14. Propriétés des hétéropolyanions [105-111].

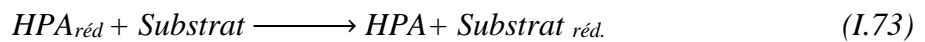
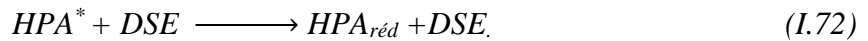
Propreté	Description	Référence
Thermiques	<ul style="list-style-type: none"> • La stabilité thermique des HPA varie d'une structure à une autre. Elle dépend du nombre et de la nature des addendas. • Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques. 	[105]
Acido-basiques	<ul style="list-style-type: none"> • Les HPA, en raison de leur grande iconicité, sont solubles dans les milieux aqueux et organiques. • La protonation des HPA conduit à la formation des hétéropolyacides. Ceux-ci sont de très forts acides de Brønstedt possédant des propriétés acido-basiques intéressantes. 	[109,110]
Oxydo-réductions	<ul style="list-style-type: none"> • En solution, les HPA sont capables d'échanger des électrons par plusieurs mécanismes réactionnels. • Ces propriétés sont fonction du milieu, de la nature de l'addenda, de l'hétéroatome et du contre cation. 	[111]
Photochimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Le spectre d'adsorption des HPA possèdent une bande d'adsorption dans l'UV proche (200-350 nm). • Sous irradiation UV, ces composés subissent une photo-réduction en présence des composés organiques comme les alcools. • Les solutions HPA à l'état réduit ont une coloration bleue intense et sont donc absorbées dans le domaine visible du spectre. 	[111]

I.3.2.3 Hétéropolyanions dans la purification des eaux

Dans le domaine de la purification de l'eau, les HPA de Dawson ont montré une activité catalytique, dégradant les matières organiques toxiques (colorants textiles toxiques, pesticides, etc.) dans les déchets industriels et diminuant le taux de certaines matières minérales non-réactives, telles que les nitrates (NO_2^-). Les procédés par lesquels l'activité catalytique des HPA de Dawson se manifeste sont les suivants La photocatalyse, l'électrocatalyse et la catalyse de réactions d'oxydation homogènes.

I.3.2.3.1 Photocatalyse

La bonne activité photo-catalytique de l'HPA a également fait l'objet d'une grande attention en raison de la photosensibilité. L'irradiation de l'HPA en présence d'un donneur sacrificiel d'électron (DSE) entraîne la réduction de l'HPA. Sa réoxydation conduit à son tour à la réduction du substrat. Le phénomène est résumé par les réactions [111].

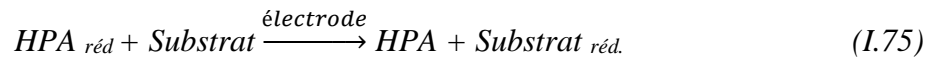


Les propriétés catalytiques et redox d'une série d'HPA Dawson, tels que : $\text{PW}_{12}\text{O}_{30}^{3-}$, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{30}^{3-}$, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ sont évaluées pour la dégradation photo-catalytique de l'acide Orange 7 (AO7) [112]. Dans cette étude, les paramètres influençant l'activité catalytique de chaque HPA sont évalués. De plus, les chercheurs ont pu prouver que la réaction Redox est thermodynamiquement possible en déterminant le potentiel redox de chaque HPA.

De plus, les activités catalytiques des HPA : $\text{H}_{3.5}\text{Co}_{2.5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61}$, $16\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_{3.5}\text{Cs}_{2.5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61}$, $16\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}$, $14\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_5\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$, $10\text{H}_2\text{O}$ sont examinées par une série d'essais de photo-dégradation de solution de phénol. Tous les HPA ont montré une meilleure activité catalytique dans des conditions acides. L' $\text{H}_{3.5}\text{Cs}_{2.5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61}$, $16\text{H}_2\text{O}$ et l' $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}$ ont montré une efficacité catalytique relativement élevée par rapport aux autres catalyseurs [105]. Par ailleurs, l'effet d'inhibition de certains ions inorganiques sur la photo-dégradation du phénol, c'est-à-dire les sulfates et les chlorures. Ces expériences ont montré que les chlorures ont un effet inhibiteur plus important sur la réduction du polluant que les sulfates [105].

I.3.2.3.2 Électrocatalyse

Du fait de leurs réductibilités faciles, les HPA de Dawson sont utilisés comme catalyseur dans plusieurs procédés de réduction électrochimique pour divers substrats. Les processus électrocatalytiques sont illustrés par les réactions oxydo-réductrices (Eqs. I.74-I.75). En effet, les HPA sont d'abord réduits à l'électrode, puis réoxydés par la réduction du substrat [111].

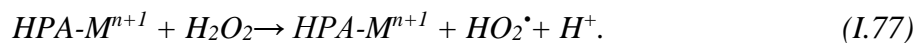
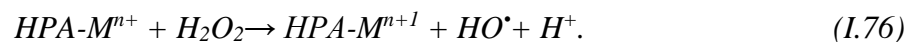


Grace à l' $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$, les chercheurs ont développé une fine couche d'électrode modifiée avec du sol-gel-HPA de Dawson [113]. Elle est utilisée dans la réduction électro-catalytique du NO_2^- pour étudier ses performances et sa stabilité à long terme. La teneur La réduction du NO_2^- est suivie d'une voltamétrie cyclique utilisant une sonde ampérométrique contrôlant sa concentration. En faisant varier la teneur en NO_2^- de 0.02 à 0.34 mM à pH<3, quatre pics redox réversibles sont obtenus. Ceux-ci sont accompagnés des valeurs des potentiels suivants : +0.136, -0,025, -0.435 et -0.683 V, correspondant aux réactions redox d' e^- , e^- , $2e^-$ et $2e^-$, respectivement.

I.3.2.3.3 Catalyse des réactions d'oxydation homogène

Les HPA de Dawson substitués aux métaux de transition (HPA- M^{n+}) sont utilisés pour la catalyse de nombreuses réactions d'oxydation en raison de leur récupération facile. Ces composés se sont avérés très efficaces pour éliminer les colorants toxiques.

Dans la majorité des études, le H_2O_2 est utilisé comme agent oxydant. Le mécanisme de son activation par HPA- M^{n+} est généralement présenté par les réactions (I.76) et (I.77).



L' $HFe_{2,5}Mo_6P_2W_{18}O_{62}$, $23H_2O$ et l' $HFe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{62}$, $22H_2O$ sont utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation du violet de méthyle (MV), du jaune d'acide 99 (AY99) et de l'OA7 [114-119]. Bien que les réactions soient favorisées en milieu acide. Ils ont atteint une efficacité de dégradation de 100 % en peu de temps.

D'autre part, L'évaluation du potentiel du système $F(III)P_2W_{12}Mo_5/H_2O_2$ sur la dégradation du bleu de naphthol noir (BNN) [117]. Dans cette étude, Le système d'oxydation a totalement dégradé le colorant, après 100 min de réaction, en améliorant légèrement le pH de la réaction.

Par contre, l'utilisation du système $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}\text{VO}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour la dégradation de l'OA7 a diminué le temps de dégradation [118]. En effet, une solution transparente est obtenue après 80 min pour un pH naturel. En plus de son efficacité pour l'élimination des colorants, les deux HPA- V^{2+} sont récupérés sans subir aucune modification structurale. Il est ensuite réutilisé à nouveau, pour l'oxydation du même colorant. Les expériences ont montré que ce catalyseur restait efficace après quatre cycles de traitement. Cela permet de déduire que les HPA- M^{n+} non ferreux sont des catalyseurs prometteurs pour l'oxydation des colorants toxiques.

I.4 Conclusion

Ce chapitre est une revue bibliographique dans laquelle un état de l'art est établi sur la toxicité de FA. Les données exposées dans cette partie mettent en évidence la nécessité de traiter les effluents aqueux contaminés. Pour cela, les procédés d'oxydation avancés sont les plus favorables et les plus performants. Ces techniques sont basées sur la génération in situ d' HO^\bullet dans des conditions ambiantes de pression et de température. Il existe plusieurs techniques qui ont prouvé leur capacité à traiter ce colorant. Le choix de cette étude a été porté sur l'utilisation du procédé de Fenton non ferreux.

Par ailleurs, le cobalt a démontré sa capacité à catalyser ce type de réaction, mais en contrepartie, sa présence dans l'eau est strictement réglementée. Par conséquent, l'incorporation de ce dernier dans une structure hétéropolyanionique recyclable est une solution prometteuse à ce problème. Dans la partie suivante, un matériau à base d'HPA Dawson substitué au cobalt sera synthétisé. Il sera ensuite soumis à une étude de caractérisation spectrale et employé dans deux systèmes d'oxydation pour l'élimination de la FA.

I.5 Références bibliographique

- [1] H Boukrika, A Khelfallah. Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène. Mémoire de Master, Université de Jijel, 2019.
- [2] C Laoubi. La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet). Mémoire de Master, Université de Oum EL Bouaghi, 2017.
- [3] L Zhenwang, C Zhenlu, L Jianyan. The PT dye molecular structure and its chromophore luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, 2000.
- [4] L Naidja. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2010.
- [5] Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Thèse de doctorat, Universités de Grenoble et de Yaounde I, 2014.
- [6] L Laurent. Application de la spectroscopie Raman à l'analyse de colorants sur fibres de coton dans le contexte de la criminalistique. Thèse, Université de Liège, 2011
- [7] H Ben-Mansour, O Boughzala, D Dridi, D Barillier, L Chekir-Ghedira, R Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*. 24 : 209–238 (2011).
- [8] H Issa Hamoud. Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton. Thèse, Université de Lorraine, 2015.
- [9] S Chergui. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université de Blida et Paris-est. 2010.
- [10] R W Sabnis, *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial and Applications*. New Jersey, 2010.
- [11] Y Sheng, L Zhen, X Wang, N Li, Q Tong. Degradation of acid fuchsine by a modified electro-Fenton system with magnetic stirring as oxygen supplying. *Journal of Environmental Sciences*, 22: 547-554 (2010).
- [12] L Zhang, X Zhou, X Guo, X Song, X Liu. Investigation on the degradation of Acid Fuchsin induced oxidation by MgFe₂O₄ under microwave irradiation. *Molecular Catalysis*, 335: 31-37 (2011).
- [13] P Jing, J Li, L Pan, J Wang, X Sun, Q Liu. Efficient photocatalytic degradation of Acid Fuchsin in aqueous solution using separate porous tetragonal-CuFe₂O₄ nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*. 284: 163-170 (2015)
- [14] S Sharma, S Rani, K Kaur, S Jindal, S Garg. Removal of Acid Violet 19 dye from aqueous solution using sawdust of Indian Rosewood (*Dalbergia sissoo*) as adsorbent. *Environ. We Int J Sci Tech*, 14: 49-64 (2019).
- [15] Z Yang, Y Yang, X Zhu, G Chen, W Zhang. An Outward Coating Route to CuO/MnO₂ Nanorod Array Films and Their Efficient Catalytic Oxidation of Acid Fuchsin Dye. *Ind Eng Chem Res*, 53: 9608–9615 (2014).
- [16] A. Gupta, DV. Nandanwar, SR Dhakate. Electrospun self-assembled ZnO nanofibers structures for photocatalytic activity in natural solar radiations to degrade acid fuchsin dye. *Advanced Materials Letters* 6: 706-710 (2015).
- [17] S. Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de Magister, Université de Annaba, 2010.
- [18] A Ghaly, R Ananthashankar, M Alhattab, V Ramakrishnan. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Proc Technol*, 5:1–18 (2014).
- [19] D Sivakumar. Role of Lemna minor Lin in treating the textile industry wastewater. *Int J Environ Ecol Geol Min Eng*, 8:203–207 (2014).
- [20] B Lellis, CZ Fávoro-Polonio, J A Pamphile, J C Polonio. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, 3: 275-290 (2019).
- [21] J Pierce. Colour in textile effluents-the origins of the problem. *Coloration Technology*, 110:131–133 (2008).

- [22] C Cai, H Zhang, X Zhong, L Hou. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. *Water Research*, 66: 473–485 (2014).
- [23] P Devi, U Das, AK Dalai. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Science of the Total Environment*, 571: 643–657 (2016).
- [24] JH Sun. Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation. *Ultrason. Sonochem.*, 14, 761–766 (2007).
- [25] GC Badot et PM Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses, universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [26] DA Yaseen, M Scholz. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 : 1193-1226 (2019).
- [27] MA Hassaan, A. El-Nemr. *Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment*. *International Journal of Photochemistry and Photobiology*. 2: 85-93 (2017).
- [28] JA Garrido-Cardenas, B Esteban-García, A Agüera, JA Sánchez-Pérez, F Manzano-Agugliaro. *Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17: 170 (2020).
- [29] M Rodríguez. *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*, Thèse de doctorat, Université de Barcelone, 2003.
- [30] HI Hamoud. *Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [31] K Van Craeynest, H. Van. Langenhoves, R.M. Stuetz, *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. S. Parsons. (Ed.), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 2004.
- [32] KS Suslick, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American* February, 1989.
- [33] S Chowdhury, R Mishra, P Saha, P Kushwaha. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination* 265: 159–168 (2011).
- [34] A Kaïdar. *Application des Procédés d'Oxydation Avancée : Fenton et électro-Fenton à la dégradation des explosifs en milieu aqueux*. Thèse de doctorat, Université de Paris 6, 2010.
- [35] J Yoon, Y Lee, S Kim. Investigation of the reaction pathway of $\cdot\text{OH}$ radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. *Water Sci Technol*, 44 : 15–21 (2001).
- [36] O Legrini, E Oliveros, A M Braun, *Photochemical Processes for Water-Treatment*. *J Chem Rev*, 93: 671-698 (1993).
- [37] JJ Wu, JS Yang, M Muruganandham, CC Wu. The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *J. Separation and Purification Technology* 62: 39-46 (2008).
- [38] D Ghime, P Ghosh. *Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds*, *Advanced Oxidation Processes–Applications*. Ciro Bustillo-Lecompte, IntechOpen, 2020.
- [39] IK Konstantinou, TA Albanis. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *J Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 1-14 (2004).
- [40] M A Oturan, J J Aaron, N Oturan, J Pinson. Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *J. Pesticide Science*, 55:558-562 (1999).
- [41] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental science and engineering applications*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4681-4715.
- [42] P Saritha, C Aparna, V Himabindu, Y Anjaneyulu. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *J Hazard Mater*, 149: 609-614 (2007).
- [43] P Devi. U Das; AK Dalai. In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Sci. Total Environ.* 571, 643–657 (2016).
- [44] A Goti, F Cardona. *Hydrogen peroxide in green oxidation reactions: recent catalytic processes*. In *Green Chemical Reactions*, Dordrecht, 2013.

- [46] SP Teong, X Li, Y Zhang. Hydrogen peroxide as oxidant in biomass-to-chemical processes with industrial interest. *Green Chem*, 21: 5753 (2019).
- [47] S. Chowdhury, R. Mishra, P Saha, P Kushwaha. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination* 265: 159–168 (2011).
- [48] SM Aramyan. Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *Int J Environ Sci Nat Resour.* 2, 4 (2017).
- [49] G Crini, P M Bado. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [50] P Devi, U Das, A K Dalai. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Sci. Total Environ.*, 571, 643–657 (2016).
- [51] OS Furman, AL Teel, RJ Watts. Mechanism of base activation of persulfate. *Environ Sci Technol*, 44: 6423–6428 (2010).
- [52] A Romero, A Santos, F Vicente, C González. Diuron abatement using activated persulfate: effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chem Eng J*, 162: 257–265 (2010).
- [53] H Liu, TA Bruton, W Li, J Buren, V Prasse, CM Doyle, DL Sedlak. Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: stoichiometric efficiency and transformation products. *Environ Sci Technol*, 50 : 890–898 (2016).
- [54] J Bolobajev, M Trapido, A Goi. Improvement in iron activation ability ofalachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid *Chem Eng J*, 281: 566–574 (2015).
- [55] X Wu, X Gu, S Lu, M Xu, X Zang, Z Miao, Z Qiu, Q Sui. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion Xiaoliang. *Chem Eng J*, 284: 585–592 (2014).
- [56] D Wu, S Zheng, A Ding, G Sun, M Yang. Performance of a zero valent iron-based anaerobic system in swine wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 286: 1–6 (2015).
- [57] S Akbari, F Ghanbari, M Moradi. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem Eng J*, 294: 298–307 (2016).
- [58] JM Monteagudo, A Durán, J Latorre, AJ Expósito. Application of activated persulfate for removal of intermediates from antipyrine wastewater degradation refractory towards hydroxyl radical. *J Hazard Mater*, 306: 77–86 (2016).
- [59] Y Fan, Y Ji, D Kong, J Lu, Q Zhou. Kinetic and mechanistic investigations of the degradation of sulfamethazine in heat-activated persulfate oxidation process. *J Hazard Mater*, 300: 39–47 (2015).
- [60] X Gu, S Lu, L Li, Z Qiu, Q Sui, K Lin, Q Luo. Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate. *Ind Eng Chem Res*, 50: 11029–11036 (2011).
- [61] AL Teel, DD Finn, JT Schmidt, LM Cutler, RJ Watts. Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *J Environ Eng*, 133: 853–858 (2007).
- [62] C Tan, N Gao, S Zhou, Xiao Y, Zhuang Z. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J*, 253: 229–236 (2014).
- [63] MM Ahmed, Chiron S. Ciprofloxacin oxidation by UV-C activated peroxy monosulfate in wastewater. *J. Hazard. Mater.* 265, 41–46 (2014).
- [64] J Criquet, N K V Leitner. Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis. *Chemosphere* 77: 194–200 (2009).
- [65] Z Wei, FA Villamena, LK Weavers. Kinetics and Mechanism of Ultrasonic Activation of Persulfate: An In-Situ EPR Spin Trapping Study. *Environmental Science & Technology*, 51: 3410–3417 (2017).
- [66] J Rodríguez-Chueca, S Guerra-Rodríguez, JMR Tajuelo, E Rodríguez. Assessment of different iron species as activators of $S_2O_8^{2-}$ and HSO_5^- for inactivation of wild bacteria strains. *Applied Catalysis B: Environmental*, 848: 54-61 (2019).
- [67] TS Rad, A Khataee, S R Pouran, SW Joo. Le rôle clé des radicaux libres générés par l'activation de H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ et ozone sur nanoparticules de magnétite co-dopées au chrome/cérium. *Separation and Purification Technology*, 239: 116538 (2020).
- [68] CRG Torres, E Crastechini, FA Feitosa, CR Pucci, AB Borges. Influence of pH on the Effectiveness of Hydrogen Peroxide Whitening. *Oper Dent*, 39: E261–E268 (2014).

- [69] E Neyens, J Baeyens. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*, 98: 33–50 (2003).
- [70] RA Feinman, Madray, D Yarborough. Chemical, optical, and physiologic mechanisms of bleaching products: a review *Practical. Periodontics Aesthetic Dentistry*, 3: 32-36 (1991).
- [71] DM Coons. Bleach: facts, fantasy, and fundamentals *Journal of the American Oil. Chemists' Society*, 55: 104-108 (1978).
- [72] S Akbari, F Ghanbari, M Moradi. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem Eng J*, 294: 298–307 (2016).
- [73] JG Carriazo, B Benavides, F Luis, E Castillo. Catalytic activity of transition metals in the hydrogen peroxide decomposition. *Quím Nova*, 35: 1101-1106 (2012).
- [74] CM Lousada, AJ Johansson, T Brinck, M Jonsson. Mechanism of H₂O₂ Decomposition on Transition Metal Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :9533-9543 (2012).
- [75] CM Lousada, Claudio Miguel Yang, K. Nilsson, M. Jonsson. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides. *379: 178-184* (2013).
- [76] HQ Zhao, ZH Wang, XC Gao, CH Liu, HB Qi. Optimization of NO oxidation by H₂O₂ thermal decomposition at moderate temperatures. *Plos one*, 13: 0192324 (2018).
- [77] W Tsang, JT Herron. Chemical kinetic data base for propellant combustion i. Reactions involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 20: 609–663 (1991).
- [78] Oxydation Chimique Du Pentachlorophénol Par Le Persulfate De Sodium Activé Par La Chaleur. Thèses De doctorat, université de Montréal, 2014.
- [79] F. Cataldo. Hydrogen peroxide photolysis with different uv light sources including a new UV-led light source. *New Front Chem*, 23: 99-110 (2014).
- [80] ES Elmolla, M Chaudhuri. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination*. 252: 46–52 (2010).
- [81] Y Yang, JJ Pignatello, J Ma, W A Mitch. Effect of matrix components on UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ advanced oxidation processes for trace organic degradation in reverse osmosis brines from municipal wastewater reuse facilities. *Water Res.* 89: 192–200 (2016).
- [82] S Rahdar, CA Igwegbe, M Ghasemi, S Ahmadi. Degradation of aniline by the combined process of ultrasound and hydrogen peroxide. *Methodsx*. 6: 492-499 (2019).
- [83] S Rahdar, CA Igwegbe, A Rahdar, S Ahmadi, Efficiency of sono-nano-catalytic process of magnesium oxide nanoparticle in removal of penicillin G from aqueous solution, *Desalination Water Treatment*. 106: 330–335 (2018).
- [84] Vanina 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 résiduelles. Thèse de doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon, 2004.
- [85] C Walling. Fenton's Reagent Revisited. *Acc Chem Res*. 8: 125–131 (1975).
- [86] T Rigg, W Taylor, J Weiss. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. *J Chem Phys*. 22: 575–577 (1954).
- [87] J D Laat, H Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: Mechanism and kinetic modeling, *Environmental Science & Technology*, 33: 2726-2732 (1999).
- [88] BH Bielski, DE Cabelli, RL Aruda, AB Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14: 1041-1077 (1985).
- [89] BG Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, SG. Huling, R.A. Brown. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (Eds.), *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer Science + Business Media, New York, 2011.
- [90] E Neyens, J Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials B*, 98: 33-50 (2003).
- [91] DR Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. (2006).

- [92] GV Buxton, CL Greenstock, WP Helman, AB Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^{\cdot-}$) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference*, 17: 513–886 (1988).
- [93] J Herney-Ramirez, MA Vicente, LM Madeira. Heterogeneous Photo-Fenton oxidation with pillared claybased catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied catalysis B: Environmental*, 98: 10-26 (2010).
- [94] J Staehelin, J Hoigné., Decomposition of ozone in water; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16: 676-681 (1982).
- [95] O Koyama, Y Kamagata, K Nakamura. Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge, *Water Research*, 28: 895–899 (1994).
- [96] F Zaviska, P Drogui, G Mercier, JF Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22 : 535-564 (2009).
- [97] AD Bokare, W Choi. Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H_2O_2 in Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials* (2014),
- [98] G P Anipsitakis, DD Dionysiou, Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt, *Environ. Sci. Technol.* 37: 4790-4797 (2003).
- [99] PP Anipsitakis, DD Dionysiou, Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ Sci Technol*, 38: 3705-3712 (2004).
- [100] SK Ling, S Wang, Y Peng, Oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/$ peroxymonosulfate. *J Hazard Mater*, 178: 385-359 (2010).
- [101] J Trepreau. Perception du stress métallique (nickel/cobalt) par le système de signalisation transmembranaire Cnr chez *Cupriavidus metallidurans* CH34. Thèse de doctorat, université de Grenoble, 2011.
- [102] M Greber. Synthèse de précurseurs hétéropolyanioniques réduits pour la catalyse. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2013.
- [103] R Belghiche. Synthèse et caractérisation de quelques hétéropolyanions mixtes de type Dawson en vue d'une application en électrolyse et en synthèse organique. Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2005.
- [104] L. Mouheb Préparation, Caractérisation Et Propriétés Catalytiques Des Polyoxométallates De Type Keggin A Base De Molybdène Dans La Réaction D'oxydation De La Cyclohexanone. Thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou, 2018.
- [105] A Balaska. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson. Thèse de doctorat, université de Annaba, 2015.
- [106] D L Long, R Tsunashima, L Cronin. Polyoxometalates: Building blocks for functional nanoscale systems. *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 49, 1736–1758 (2010).
- [107] X L. Fernández, Theoretical Study of the Basicity and the Redox Properties of Heteropolyanions. These de doctorat, University of Rovirai virgili, 2003
- [108] L Parent. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : applications à l'électrocatalyse. *Catalyse*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, 2015.
- [109] M Abbessi. Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanado-tungsto-phosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation. Thèse de doctorat, université de Annaba, 1989.
- [110] N. Nadji. Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson : Application en catalyse chimique. Thèse de doctorat, Université de Annaba, 2018.
- [111] F Doungmene. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. *Chimie théorique et/ou physique*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [112] A Troupis, TM Triantis, E Gkika, A Hiskia, E Papaconstantinou. Photocatalytic reductive–oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates. *Applied Catalysis B: Environment* 86: 98-107 (2009).
- [113] B Wang, L Cheng, S Dong. Construction of a heteropolyanion-modified electrode by a two-step sol–gel method and its electrocatalytic applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 516: 17-22 (2001).

- [114] O Bechiri, M Abbessi, R Belghiche, L Ouahab. Wells-Dawson polyoxometalates $[\text{HP}_2\text{W}_{18-n}\text{Mo}_n\text{O}_{62}]\text{Fe}_{2.5}\text{xH}_2\text{O}$; $n=0, 6$: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for dyes oxidation, *Comptes Rendus Chim*, 17: 135–140 (2015).
- [115] A Tabai, O Bechiri, M Abbessi. Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system $(\text{H}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}_2$. *Int J Ind Chem* 8:83–890 (2017).
- [116] A Tabai, O Bechiri M Abbessi Dégradation d'un colorant organique à l'aide d'un nouveau système homogène de type Fenton à base de peroxyde d'hydrogène et d'un hétéropolyanion recyclable de type Dawson. *Euro-Mediterr J Environ Integr* 2: 2–7 (2016).
- [117] O Bechiri, M Abbessi. Decolorization of organic dye (NBB) using $\text{Fe(III)}/\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5/\text{H}_2\text{O}_2$ system. *Desalination and Water Treatment*. 51: 6110-6114 (2014).
- [118] O Bechiri, H Ferdenache, M Abbessi. The vanadium substituted heteropolytungstate catalyzed oxidation of the organic dye by H_2O_2 in an aqueous solution. *SN Applied Sciences*, 2: 275 (2020).

Partie II :
Synthèse, Caractérisation et
Application de l'Hétéropolyanion.

Partie II : Synthèse, Caractérisation et Application de l'Hétéropolyanion

Cette partie porte sur la synthèse d'un nouveau HPA de type Dawson par l'addition du cobalt sur la forme acide $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 24H_2O$. La connaissance approfondie des propriétés du composé synthétisé est nécessaire. Pour ce fait, Il sera caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques, y compris : EDX, MEB, IRTF, RMN ^{31}P , CV et DRX. À la fin, l'évaluation de son activité catalytique sera envisagée à travers deux procédés d'oxydation homogènes appliqués pour l'élimination de la fuchsine acide.

II.1 Méthodes expérimentales

II.1.1 Synthèse et caractérisation des hétéropolyanions

II.1.1.1 Réactifs de synthèse

La totalité des solutions utilisées, au cours de cette étude, ont été préparées à partir d'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

- Tungstate de sodium (pureté : 99,5 %, formule moléculaire : Na_2WO_4 , masse molaire : $293,82 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de BIOCHEM ;
- Chlorure de potassium (pureté : 99.5 %, formule moléculaire : KCl , masse molaire : $74,55 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de BIOCHEM ;
- Acide phosphorique (pureté : 85%, formule moléculaire : H_3PO_4 , masse molaire : $97,99 \text{ g mol}^{-1}$, masse volumique : $1,88 \text{ g cm}^{-3}$) : produit de Fluka ;
- Chlorure d'ammonium (pureté : 99 %, formule moléculaire : NH_4Cl , masse molaire : $53,49 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de Sigma-Aldrich.
- Perchlorate de sodium (formule moléculaire : $NaClO_4$, masse molaire : $122,44 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de Sigma-Aldrich.
- Acide chlorhydrique (pureté : 36-38 %, formule moléculaire : HCl ; poids moléculaire : $36,46 \text{ g mol}^{-1}$, masse volumique : $1,19 \text{ g cm}^{-1}$) : produit de Sigma-Aldrich.
- Chlorure de cobalt (pureté : 99 %, formule moléculaire : $CoCl_2$, masse molaire : $129,83 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de BIOCHEM.

II.1.1.2 Stratégie de synthèse de hétéropolyanions mixtes

La figure II-1 représente la stratégie de synthèse du $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 24H_2O$. L' α - $P_2W_{18}O_{62}, 20 H_2O$ est préparé à partir d'un mélange de solutions de Na_2WO_4 et de H_3PO_4 et l'hétéropolyanion formé est récupéré après la précipitation par le KCl . L'ajout du Na_2CO_3 sur

l' α - $P_2W_{18}O_{62} \cdot 20H_2O$ conduit à l'obtention de l'espèce tétra vacante $K_6P_2W_{15}O_{56} \cdot 22H_2O$. Cette opération conduit à l'enlèvement de trois octaèdres situés dans la zone apicale de la structure de Dawson [1].

L'incorporation des ions de molybdène dans l'espèce lacunaire est réalisée en milieu acide formant le $K_6P_2W_{15}Mo_3O_{56} \cdot 18 H_2O$. La forme acide de ce dernier $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62} \cdot 24H_2O$ est préparé, ensuite, par l'extraction à l'éther en milieu acide [2].

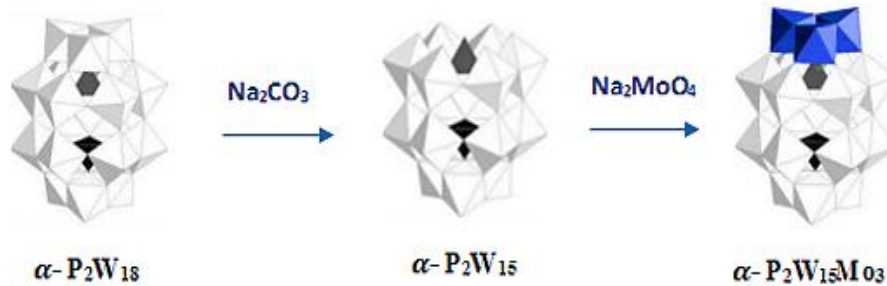
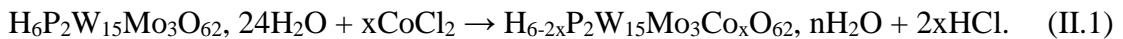


Figure II.1. Diagramme de stratégie schématique de la synthèse de la structure lacunaire et substitué du type Dawson.

L'addition du chlorure de cobalt dans une solution de $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62} \cdot 24H_2O$, avec une quantité stoechiométrique (3/1), conduit à la substitution de certains protons par les ions Co^{2+} . Cette étape permet de produire l' $H_{6-2x}P_2W_{15}Mo_3Co_xO_{62} \cdot nH_2O$ sous forme de poudre (après 5 jours de séchage), selon la réaction (II.1).



II.1.1.2.1 Procédures des préparations des hétéropolyanions mixtes

$\alpha\text{-}K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ [1] : Un échantillon de 250 g de tungstate de sodium di-hydraté ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) est dissous dans 500 ml d'eau distillée et 210 ml de H_2PO_4 (85%). La solution est, alors, portée à reflux pendant 4 h. Une solution ambre incolore est obtenue, devient de plus en plus jaune. La solution est ensuite, refroidie à température ambiante.

À la solution refroidie sont ajoutés 100 g de NH_4Cl . Le précipité jaune est filtré et lavé par une solution de 25g de NH_4Cl dans 100 ml d'eau puis dissous dans 250 ml d'eau. La solution est portée à une température de 45 °C. Après refroidissement, le produit est précipité par l'ajout de 40 g de KCl . Le précipité est filtré et dissous, une autre fois, dans 100 ml d'eau à 80 °C.

La solution obtenue est alors abandonnée 2 h à température ambiante. $K_{14}P_5W_{30}O_{110} \cdot nH_2O$ se dépose sous forme d'aiguilles qui seront récupérées par filtration. L'addition de 25 g de KCl au filtrat, permet d'obtenir le mélange des isomères ($\alpha+\beta$) $K_6P_2W_{18}O_{62}$. Il est porté dans 250 ml

d'eau chaude à reflux pendant 6 heures, pour convertir l'isomère β en α . Après un refroidissement, 25 g de KCl sont ajoutés. L'isomère α $K_6P_2W_{18}O_{62}$ est récupéré par une filtration, puis laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours.

α - $Na_{12}P_2W_{15}O_{56}, 22H_2O$ [1]: 40 g d' α - $K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ sont dissous dans 150 ml d'eau. 30 g de $NaClO_4$ solide sont ajoutés à solution (pour éliminer K^+). Après cinq minutes d'agitation, le $KClO_4$ est laissé décanter, puis éliminé par filtration. Le Filtrat est traité par 200 ml d'une solution molaire de Na_2CO_3 . $[\alpha-P_2W_{15}O_{56}]^{10-}$ est immédiatement sous forme laiteuse. Il est récupéré par filtration, lavé par 20 ml de Nacl (1M), puis séché à l'alcool.

α - $K_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 22H_2O$ [1]: Dans 250 ml de HCl (1M) contenant 30 ml de molybdate de sodium, on ajoute lentement 45 g de $Na_{12}P_2W_{15}O_{56}, 22 H_2O$ toute en agitant la solution. Il en résulte une solution jaune citron. Le produit obtenu est précipité par 50 g de KCl.

$H_6P_2Mo_3W_{15}O_{62}, 18H_2O$ [2]: 10 g de sel $\alpha_2K_6P_2MoW_{17}O_{62}, 22H_2O$ sont dissous dans 50 ml d'HCl (0,5N). À la solution obtenue, 30 ml d'HCl concentrés et 100 ml d'éther sont ajoutés. Après une bonne agitation de la solution, la suspension lourde est laissée décanter au sein d'une ampoule à décanter. L'hétéropolyacide est extrait du bas de l'ampoule. Aux 10 ml d'hétéropolyacide récupérés, 5 ml d'eau son ajouté. La solution est abandonnée à l'air libre pendant 5 jours.

$H_{6-2x}P_2W_{15}Mo_3Co_xO_{62}, nH_2O$: 5 g de $H_6P_2Mo_3W_{15}O_{62}, 18H_2O$ sont agités énergiquement dans 20 ml d'eau. Juste après, 0,80 g de $CoCl_2, 6H_2O$ (3,35 mmol). Des cristaux verts marron sont obtenus, après 5 jours d'évaporation lente.

II.1.1.3 Procédures générales de caractérisation

L' $H_{6-2x}P_2W_{15}Mo_3Co_xO_{62}$ est caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques, y compris : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), La microscopie électronique à balayage (MEB), Infra-Rouge a Transformé de Fourier (IRTF), résonance magnétique nucléaire du phosphore (RMN ^{31}P), la voltamétrie cyclique (CV) et la diffraction des rayons X (DRX). Les procédures présent pour chaque analyse sont :

-Le MEB est une technique de microscopie électronique qui utilise le principe de l'interaction électron-matière pour produire des images de la surface de l'échantillon à haute résolution. Dans la présente étude, La morphologie de surface de l' $H_{6-2x}P_2W_{15}Mo_3Co_xO_{62}, nH_2O$ est examinée par MEB à émission de champ (FE-SEM) à l'aide d'un microscope JEOL JSM7100 F. Il est équipé d'un appareil de l'EDX de marque EBSD Oxford. Cet outil est utilisé pour déterminer la composition élémentaire du composé.

-Le FTIR est une technique d'identification, par mesure des fréquences de vibration, des espèces présente dans un échantillon solide. Dans une phase solide dispersée, les spectres de FTIR sont enregistrés, sur des pastilles de KBr. Les échantillons sont placés dans un spectrophotomètre Shimadzu-8400S a transformé de fourrier. L'analyse est faite sur une plage de longueur d'onde allant de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} .

-La RMN ^{31}P est, sans doute, l'un des outils d'analyse les plus importants. Elle facilite, non seulement, l'identification de nombreux molécules, mais aussi l'accès au leurs degrés de puretés. Certains noyaux se comportent comme des petits aimants. Ceci est le cas des noyaux de l'hydrogène (H), fluore (F), du phosphore (P) et de bien d'autres qui possèdent un spin égale à $+1/2$. Dans cette thèse, le noyau étudié est le P (100% d'abondance).

La Zone des déplacements chimiques (δ) des HPA se situe dans le domaine des champs fort par rapport à la référence externe constituée de l' H_3PO_4 à 85 %. Les spectres de RMN P^{31} sont obtenus grâce à un appareil de Bruker 2000 un à transformateur de Fourier. Les échantillons sont d'une solution d'HPA ($10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) dans le D_2O (1M).

-Les propriétés électrochimiques des HPA synthésés sont étudiées par la voltamétrie cyclique (CV). Elle est effectuée dans une cellule, en verre à double paroi, alimentée en azote. Cette cellule contient un couvercle permettant l'introduction de trois électrodes :

- une électrode de travail (WE) composée de carbone vitreux de diamètre $d = 3\text{mm}$,
- une contre-électrode (CE) composée d'un disque de platine à grande surface,
- Une électrode de référence (ER) composée d'une électrode au calomel saturée de KCl.

L'enregistrement des voltammogrammes est assuré par un potentiostat modèle EG & G273A avec une vitesse de balayage de 50 mv s^{-1} . Dans ce dernier, des solutions constituées de HPA (10^{-3} M) et d'un mélange tampon de Na_2SO_4 et H_2SO_4 (1 M) à pH 3 sont introduites.

-La DRX permet d'étudier les structures cristallines des matériaux. L'analyse de DRX de l'HPA synthésés est effectuée dans l'unité de recherche avancée sur les matériaux Annaba (URMA) ([www. CRTI.DZ](http://www.CRTI.DZ)). Cette opération est effectuée en utilisant un diffractomètre Rikagu ultima IVX-Ray et un rayonnement de cuivre à $1,54\text{ nm}$. La plage de balayage d'analyse correspond à 2θ entre 3° et 80° . La largeur de pas choisie est de $0,01^\circ$ et la vitesse de balayage/durée appliquée est de $5,00\text{ degrés/min}$.

II.1.2 Application de l'hétéropolyanion dans la catalyse d'oxydation de la FA

II.1.2.1 Réactifs

La totalité des solutions utilisées au cours de cette étude ont été préparées à partir d'eau distillée. Les différents réactifs employés ont été utilisés sans une purification préalable.

- Fuchsine Acide (abréviation : FA ; formule moléculaire : $C_{20}H_{17}N_3Na_4O_9S_3$; masse moléculaire 585,54 g mol⁻¹) : produit de Sigma-Aldrich. Les propriétés de la FA ainsi que sa structure sont présentées dans la partie I (paragraphe I.1.3) ;
- Peroxyde d'hydrogène (pureté : 30%, formule moléculaire : H_2O_2 , masse moléculaire : 34 g mol⁻¹) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Persulfate de potassium (pureté : 99 %, formule moléculaire : $K_2S_2O_8$, masse moléculaire : 270,32 g mol⁻¹) : produit d'Aldrich ;
- Ammonium héptamolybdate tétrahydraté (pureté : 99%, formule moléculaire : $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$; masse molaire : 1235,86 g mol⁻¹) : produit d'Aldrich ;
- Acide phosphorique (pureté : 85%, formule moléculaire : H_3PO_4 , masse molaire : 97,99 g mol⁻¹, masse volumique : 1.88 g cm⁻³) : produit de Fluka ;
- Hydroxyde d'ammonium (pureté : 30-33% ; Formule moléculaire : NH_3, nH_2O ; masse molaire : 35,04 g mol⁻¹, masse volumique : 0.88 g cm⁻³) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Propan-2-ol (pureté : 100% ; formule moléculaire : C_3H_8O ; masse molaire : 60,1 g mol⁻¹, masse volumique : 0,785 g cm⁻³) : produit de Sigma-Aldrich,
- Ethanol (pureté : 96 % ; formule moléculaire : C_2H_6O ; masse molaire : 46 g mol⁻¹ ; masse volumique : 0,78 g cm⁻³) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Acide ascorbique (pureté : 99% ; formule moléculaire : $C_6H_8O_6$; masse molaire : 176,12 g mol⁻¹) : produit de BIOCHEM ;
- Acide benzoïque (pureté : 99% ; formule moléculaire : $C_7H_6O_2$, masse molaire : 122,12 g mol⁻¹) : produit de Park ;
- Acide oxalique (pureté : 99% ; formule moléculaire : $C_2H_2O_4$, masse molaire : 90,03 g mol⁻¹) : produit de Park ;
- Acide acétique (pureté : 100% ; formule moléculaire : CH_3COOH ; masse molaire : 60,05 g mol⁻¹, masse volumique : 1,05 g cm⁻³) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Acide formique (pureté : 100% ; formule moléculaire : $HCOOH$; masse molaire : 46,30 g mol⁻¹, masse volumique : 1,22 g cm⁻³) produit de Sigma-Aldrich ;
- Nitrate de sodium (pureté : 99 % ; formule moléculaire : Na_2NO_3 ; masse molaire : 84,99 g mol⁻¹) : produit de Park ;

- Sulfate de sodium (pureté : 99 % ; formule moléculaire : Na_2SO_4 ; masse molaire : $142,04 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de Riedel-De haem ;
- Chlorure de sodium (pureté : 99 % ; formule moléculaire : NaCl ; masse molaire : $58,44 \text{ g mol}^{-1}$) : produit de Riedel-De haem ;
- Acide chlorhydrique (pureté : 36-38 % ; formule moléculaire : H_2SO_4 ; masse molaire : $36,46 \text{ g mol}^{-1}$, masse volumique : $1,19 \text{ g cm}^{-3}$) : produit de Sigma-Aldrich.
- Acide sulfurique (pureté : 96-98 % ; formule moléculaire : H_2SO_4 ; masse molaire : $89,07 \text{ g mol}^{-1}$, masse volumique : $1,8 \text{ g cm}^{-3}$) : produit de Sigma-Aldrich ;
- Iodure de potassium (pureté : 99%, formule moléculaire : KI ; masse molaire : 166 g mol^{-1}) : produit de Riedel-De haem ;
- Acide nitrique (pureté : 60 % ; formule moléculaire : HNO_3 ; masse molaire : $63,01 \text{ g mol}^{-1}$, masse volumique : $1,51 \text{ g cm}^{-3}$) : produit de cheminova ;

II.1.2.2 Dispositif expérimental

L'oxydation catalytique de la FA, est réalisée dans un réacteur ouvert (500 mL) parfaitement agité grâce à l'agitateur magnétique IKAMAG RH. La température de la réaction est maintenue fixe en utilisant un bain-marie équipé par un thermoplongeur de marque TECTRON BIO. La valeur du pH est contrôlée en utilisant un pH-mètre de marque Adwa-AD1030. La concentration décroissante du colorant est contrôlée par un spectrophotomètre Biochrom-Libra S6. La figure II.2 décrit le dispositif expérimental utilisé dans cette opération.

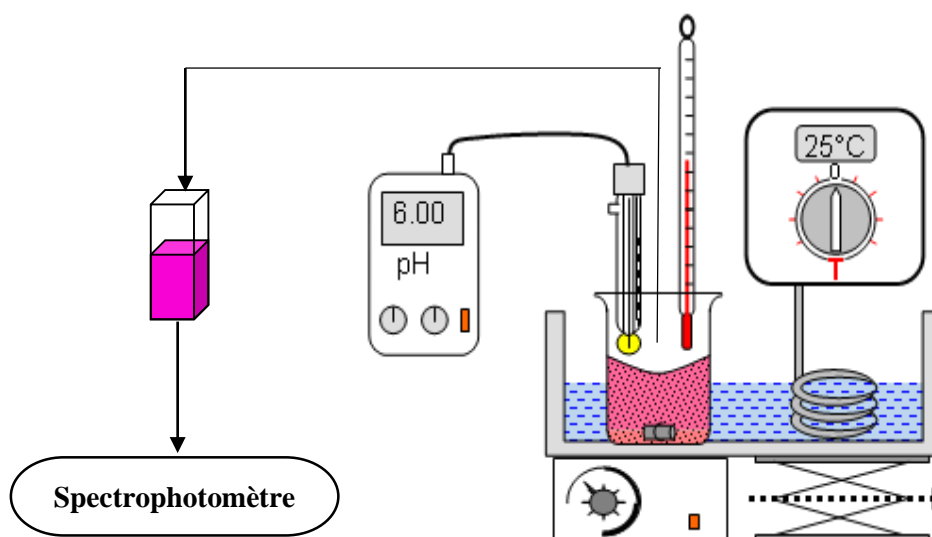


Figure II.2. Dispositif expérimental du procédé d'oxydation de la FA en utilisant le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ /Oxydant.

II.1.2.3 Procédures générales de la catalyse de l'oxydation

Pour tous les paramètres étudiés, la même méthode est utilisée. Une solution mère (100 mg L^{-1}) est préparée, à partir de laquelle, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées sont préparées par dilutions successives. Une solution de la FA à une concentration de 10 mg L^{-1} est premièrement introduite dans le réacteur, puis le pH du milieu réactionnel est ajusté à la valeur désirée avec quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1N) pour le milieu acide où avec de NH_4 (0,1N) pour le milieu basique.

La solution est, ensuite, agitée pendant quelques minutes. Une fois que la solution est devenue homogène, une masse du catalyseur est introduite suivie par un volume de l'oxydant à la concentration choisie. Le mélange formé est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée. La solution est maintenue à température ambiante ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

La réaction d'oxydation commence au moment de l'introduction de l'oxydant. Afin de suivre la réaction d'oxydation, des prélèvements d'échantillons de 2 mL sont effectués suivant un intervalle de temps bien déterminé. Les solutions prélevées sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible.

II.1.2.3.1 Suivie spectroscopique de la concentration du colorant

La relation qui lie entre l'absorbance et l'intensité est présentée par l'équation (II.2). Où, I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I est l'intensité de la lumière après son passage à travers l'échantillon (transmise) [3-5].

$$A_{FA} = \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (II.2)$$

L'absorbance de l'échantillon (A_{FA}) est en proportion avec la concentration de la FA (C_{FA}), selon la relation de Beer-Lambert (Eq. II-3). Ou ε est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et l est la longueur de la cuve (1 cm) [5,6].

$$A_{FA} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{FA}. \quad (II.3)$$

Les efficacités de décoloration (ED) sont obtenues en utilisant l'équation (II-4) [5-7]. Où, C_0 est la concentration initiale de la FA (mg L^{-1}) et C_t est la concentration de la FA au temps t (min).

$$ED = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100. \quad (II.4)$$

II.1.2.3.2 Détermination de la concentration de l'H₂O₂

La concentration de l'H₂O₂ peut être déterminée en s'employant sur la méthode iodométrique [8,9]. Elle consiste à analyser, dans une cuve en quartz, un échantillon contenant le mélange de :

- 200 µL d'H₂O₂ ;
- 1 mL d'une solution de KI (0,1 M) ;
- 20 µL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01 M).

Le mélange est laissé pendant 5 min avant la mesure de l'absorbance. Ceci permet de laisser un temps de réaction suffisant entre les ions I⁻ et l'H₂O₂. Le résultat est la formation des ions I₃⁻ qui absorbent fortement à 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [10-12].

II.2 Résultats et discussions

II.2.1 Caractérisation de l'hétéropolyanion synthétisé

II.2.1.1 Caractérisation par la Microscopie Electronique à Balayage

La figure II.3, représente le spectre EDX de l'HPA synthétisé. Dans cette dernière, trois pics appartenant au cobalt sont apparus. Cette observation confirme l'insertion du cobalt dans la matrice poly-tungsto-molybdique. De plus, l'analyse élémentaire résumée dans le tableau II.1, permet d'attribuer la formule d'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O au nouveau HPA. Par ailleurs, l'images du MEB de l'HPA synthétisé est représenté sur la figure II.4. Cette dernière expose la morphologie de l'H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂, 24H₂O.

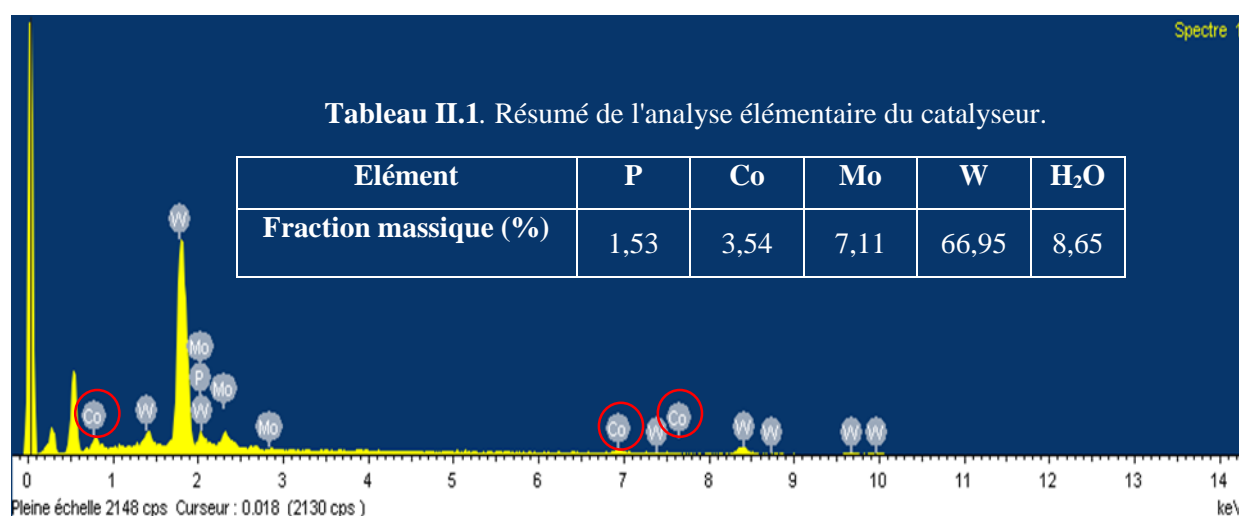


Figure II. 3. Spectre EDX de l'HPA Dawson HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂. 20H₂O.

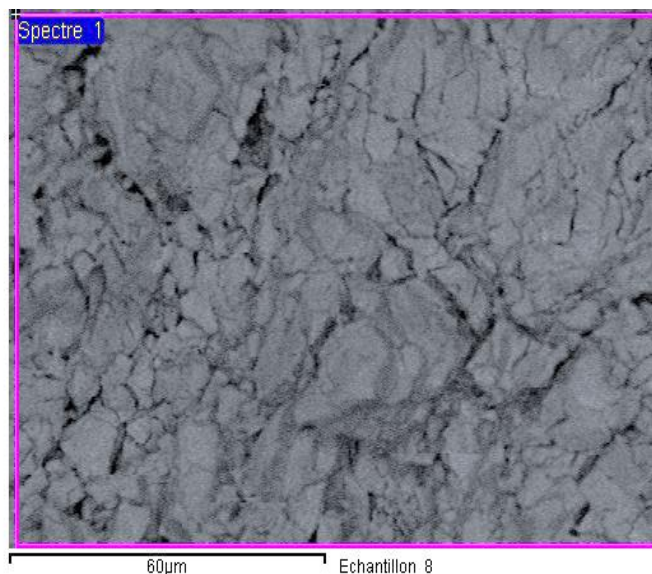


Figure II.4. Images du MEB de l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂ .20H₂O.

II.2.1.2 Caractérisation par l'Infra-Rouge a Transformé de Fourier

Les spectres FTIR des HPA synthétisés, à savoir : α -K₆P₂W₁₈O₆₂, 14H₂O, α -K₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂, 18H₂O et HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂, 20H₂O, sont représentés sur la figure II.5. Les principales transitions de chaque HPA synthétisés sont résumées dans le tableau II.2.

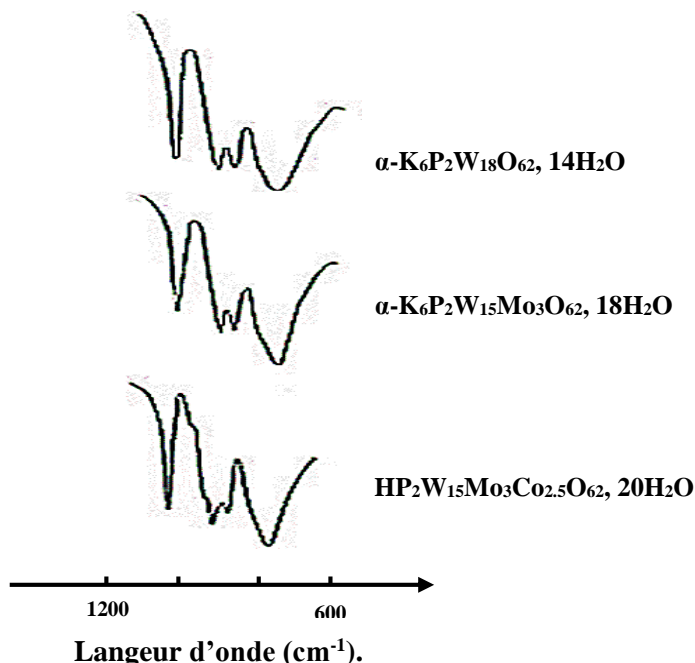


Figure II. 5. Comparaison des spectres IRTF pour les composes suivants : α -K₆P₂W₁₈O₆₂, 14H₂O, α -K₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂, H₂O et HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂, 20H₂O.

Tableau II. 2. Fréquences de vibration FTIR des HPA préparés.

POM	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(W-O_d)$	M-O _b -M	M-O _c -M
$\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$	1090	960	912	780
$\alpha-K_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 18H_2O$	1084	955	914	789
$HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$	1087,41	955	913	790

Les spectres des deux composés saturés $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ et $HP_2W_{15}Mo_3O_{62}, 18H_2O$ sont identiques. Aucune vibration d'étirement des bandes P-O n'a été enregistrée. Cela montre que les ions de molybdène remplissent les lacunes de $l'\alpha-P_2W_{15}O_{56}, 22H_2O$. De plus, l'incorporation du Cobalt dans la structure de $l'HP_2W_{15}Mo_3O_{62}, 18H_2O$ génèrent un petit déplacement de ces bandes. Cependant, cela n'affecte pas les bandes caractéristiques de la structure de Dawson.

II.2.1.3 . Caractérisation par la Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore

En général, l'HPA de type Dawson contient deux atomes de phosphore. Lorsqu'ils se retrouvent dans deux environnements identiques, les HPA auraient un seul signal dans le spectre RMN P^{31} . Par exemple, l'espèce $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ de symétrie D_{3h} possède une gamme de signaux à -12,44 ppm (Figure II-6) [13,14].

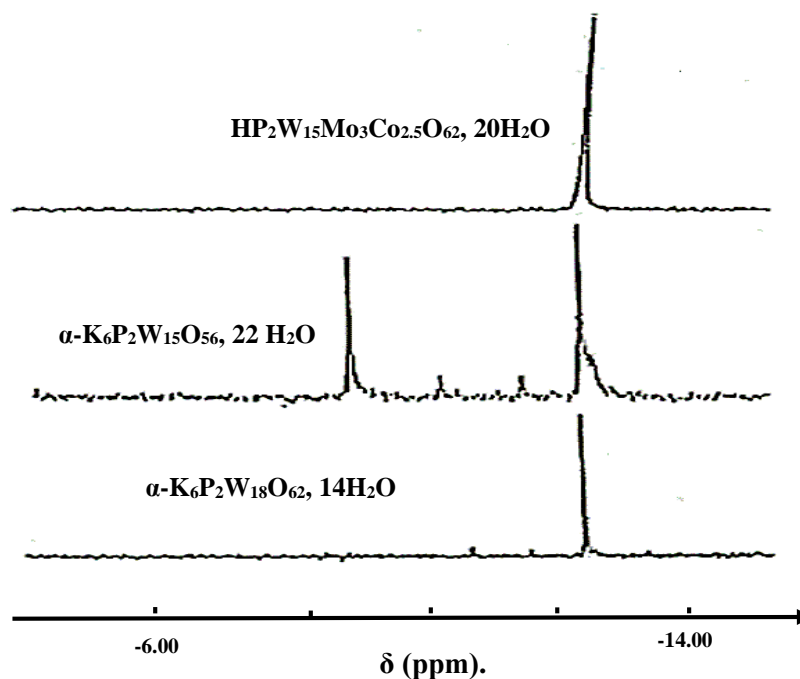


Figure II.6. Spectres NMR P^{31} relatifs aux composés suivants : $\alpha-K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$, $\alpha-P_2W_{15}O_{56}, 22H_2O$ et $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$.

Par conséquent, Le spectre RMN P^{31} de l'espèce précurseur $P_2W_{15}O_{56}, 22H_2O$ montre deux raies à -9,81 et -12,34 ppm (Figure II-6) compatibles avec les deux atomes de P non équivalents. En revanche, Le spectre RMN P^{31} du composé $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$ (Figure II-6) un produit pur avec un seul pic apparaissant à $\delta = 0,83$ ppm. Cela confirme la pureté du produit synthétisé. Ce résultat est en accord avec la littérature [15,17]. Cette dernière rapporte que l'addition des éléments paramagnétiques (tel le cobalt) sur une structure hétéropolyanionique provoque le déplacement le P(1) dans les champs non observés. Cet argument justifie l'apparitions d'un seul pic dans le spectre RMN ^{31}P du composé synthétisé.

II.2.1.4 Caractérisation par la voltamétrie cyclique

Les propriétés électrochimiques de l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$ et l' $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 24H_2O$ sont étudiées par la VC. Le voltammogramme du $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$ montré sur la figure II-7 indique à un décalage des pics vers les potentiels négatifs par rapport au composé $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 24H_2O$. Cette observation est probablement dû au pH a milieu. De plus, les voltammogrammes des deux composés ne montrent aucune différence dans l'intervalle exploitée. Cela permet de déduire que l'insertion des Co dans la structure de l'hétéropolyacide n'affecte pas le nombre et le potentiel de la réaction redox.

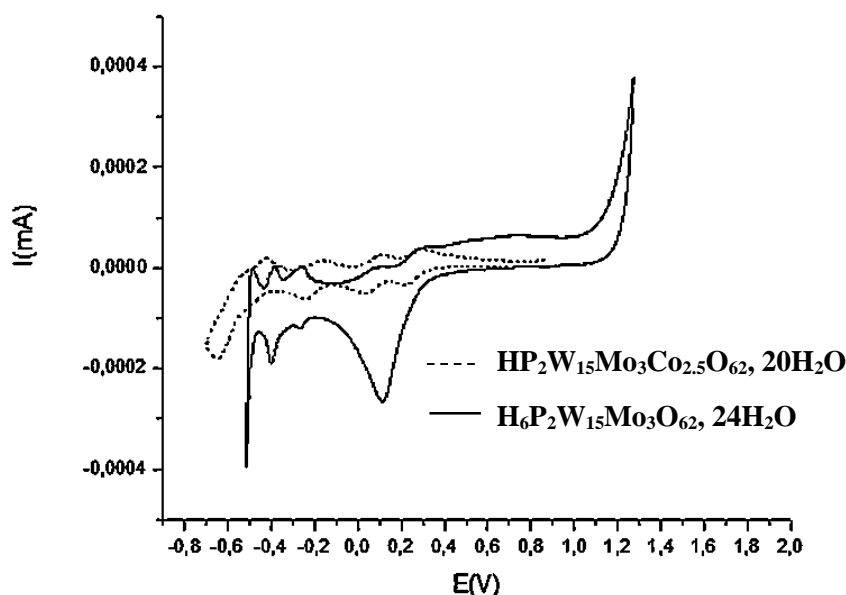


Figure II.7. Voltammogrammes de $H_6P_2W_{15}Mo_3O_{62}, 24H_2O$ et $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O$ à pH 3.

De plus, l'incorporation de Cobalt est, une deuxième fois, confirmée. En effet, il est présent dans la phase avec la formule de $\text{Co}_5(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_{37}\text{H}_2\text{O}$.

Par ailleurs, les éléments internes d'une structure ne peuvent généralement pas être identifiés par (XRD). Seuls les éléments qui se trouvent dans la maille externe de la structure peuvent présenter une phase dans un diffractogramme. D'après la figure II-8, la plupart des pics affichés dans la plage de $[6^\circ\text{-}32^\circ]$ correspondent à l' $\text{Co}_5(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_{37}\text{H}_2\text{O}$. Ainsi, on pourrait conclure que le cobalt est fixé dans la maille externe de la structure de l'hétéropolyacide de Dawson.

II.2.2 Catalyse de l'oxydation du FA en utilisant l' H_2O_2

II.2.2.1 Effet des paramètres opératoires

II.2.2.1.1 Effet de masse du catalyseur

La masse du catalyseur constitue un paramètre critique dans l'oxydation catalytique. L'effet de la masse du catalyseur (0,0005g - 0,005g) sur l'oxydation de la FA est étudié. L'influence de différentes masses du catalyseur sur l'oxydation du colorant est illustrée sur la figure II.9.

Comme indiqué, l'efficacité de dégradation augmente lorsque la masse du catalyseur augmente jusqu'à atteindre une valeur optimale à 0,001 g. Les ED sont estimés à 85,91 et 98,87 %, pour 0,0005 et 0,001 g de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ respectivement, après 180 min. En effet, l'accélération de la dégradation de la FA résulte de la capacité du couple redox $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} / [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+}$ à convertir l' H_2O_2 en radicaux libres (HO^\bullet et HOO^\bullet) (Eqs. III.5-III.6), conduisant à la dégradation du polluant [21,22].



Lorsque la masse du catalyseur ajoutée dépasse la valeur de 0,001 g, l'ED diminue. Après 180 min d'oxydation, 90,41 %, 84,05 %, 80,47 % et 68,95 % d'ED sont obtenus correspondants à 0,002 g, 0,005 g, 0,008 g et 0,05g de catalyseur respectivement. Ces résultats sont dus à l'excès de la masse du catalyseur piégeant les HO^\bullet (Eq.II.7) et réduisant, ainsi, l'oxydation du colorant [23].

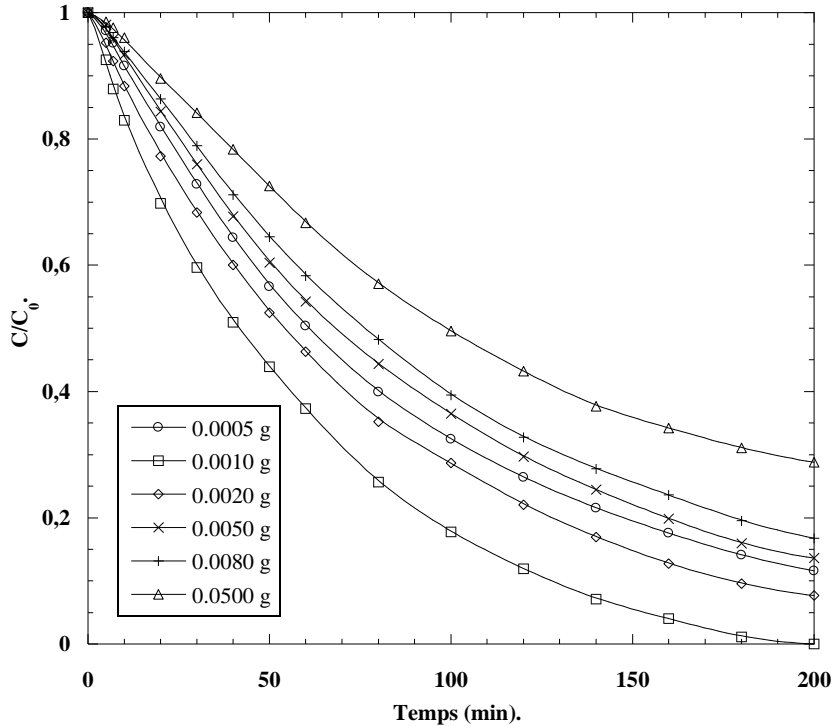


Figure II.9. Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation la FA.

(Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 42 \mu\text{M}$, $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.2.1.2 Effet de la concentration de H_2O_2

L' H_2O_2 agit comme un agent oxydant dans le processus d'oxydation catalytique. En présence des métaux de transition tel que le Cobalt, il est converti en HO^\bullet et HOO^\bullet . D'un point de vue pratique, il est important de sélectionner avec précision la concentration optimale de l' H_2O_2 ajoutée. Pour cette raison, des solutions de la FA sont soumises à un traitement d'oxydation utilisant 0,001 g de catalyseur. L'intervalle de concentration de l' H_2O_2 testée est de $42 \mu\text{M}$ à $70 \mu\text{M}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II.10.

L'addition de H_2O_2 dans la solution de la FA accélère considérablement son oxydation. Pour des concentrations de l' H_2O_2 égale à $42 \mu\text{M}$, $44,8 \mu\text{M}$ et $49 \mu\text{M}$ respectivement, les valeurs ED sont 62,71, 88,07 et 97,97 % respectivement, après 120 min de l'opération. La génération des espèces d'oxygène hautement oxydantes (HO^\bullet et HOO^\bullet) conduit à ce résultat [23].

En soumettant la solution à des concentrations de l' H_2O_2 supérieures à $49 \mu\text{M}$, le taux d'élimination de la FA est diminué (Figure 10). Les ED ont diminué jusqu'à 74,47 et 67,27% pour des valeurs respectives de la concentration l' H_2O_2 égale à $57 \mu\text{M}$ et $70 \mu\text{M}$.

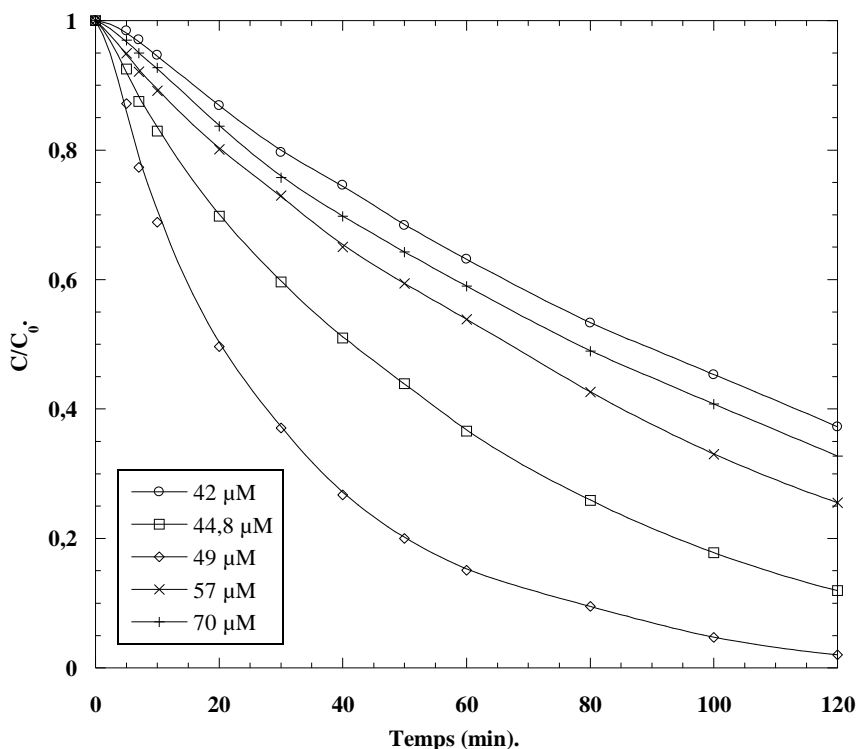


Figure II.10. Effet de la concentration de l' H_2O_2 sur la dégradation de la FA par le système $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O/H_2O_2$.

(Conditions : $V_{sol} = 100 \text{ mL}$, $C_{FA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{cat} = 0,001 \text{ g}$, $pH = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

La diminution de l'oxydation de la FA pourrait être expliquée par la consommation des HO^\bullet par l'excès de l' H_2O_2 dans la solution (Eq.II.8) ou par les HOO^\bullet (Éq.II.9) [24]. De plus, les décompositions l' H_2O_2 peuvent se produire (Eq.II.10) [14].



II.2.2.1.3 Effet de la concentration du polluant

L'impact de la concentration du polluant sur son oxydation, par le système $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}, 20H_2O/H_2O_2$, est évalué pour des solutions à différentes concentrations de la FA. Les concentrations testées sont comprises entre 2 mg L^{-1} et 30 mg L^{-1} .

La figure II.11 représente les résultats de la dégradation de la FA en fonction du temps et en faisant varier sa concentration initiale. Selon cette dernière, la dégradation du polluant atteint

son optimum lorsque la concentration initiale en FA est égale à 10 mg L⁻¹. En effet, la disparition complète de la FA est obtenue après 120 min d'oxydation.

De plus, elle ralentit lorsque la concentration est inférieure à 10 mg L⁻¹. Ceci est attribué au fait que les faibles concentrations du colorant favorisent l'apparition de réactions parasites dues à l'excès de l'H₂O₂ qui consomme les HO[•] (Eqs.II.15-II.16) et réduisant, ainsi, l'efficacité de la décoloration [25]. Au-delà de 10 mg L⁻¹, l'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue les performances du procédé. Cependant, des ED de 69,18 % et 61,22% sont atteintes pour des concentrations de la FA égales à 20 mg L⁻¹ et 30 mg L⁻¹ respectivement. Cette diminution revient au manque de la quantité des HO[•] produite à partir du volume d'oxydant ajouté à la solution [24,25].

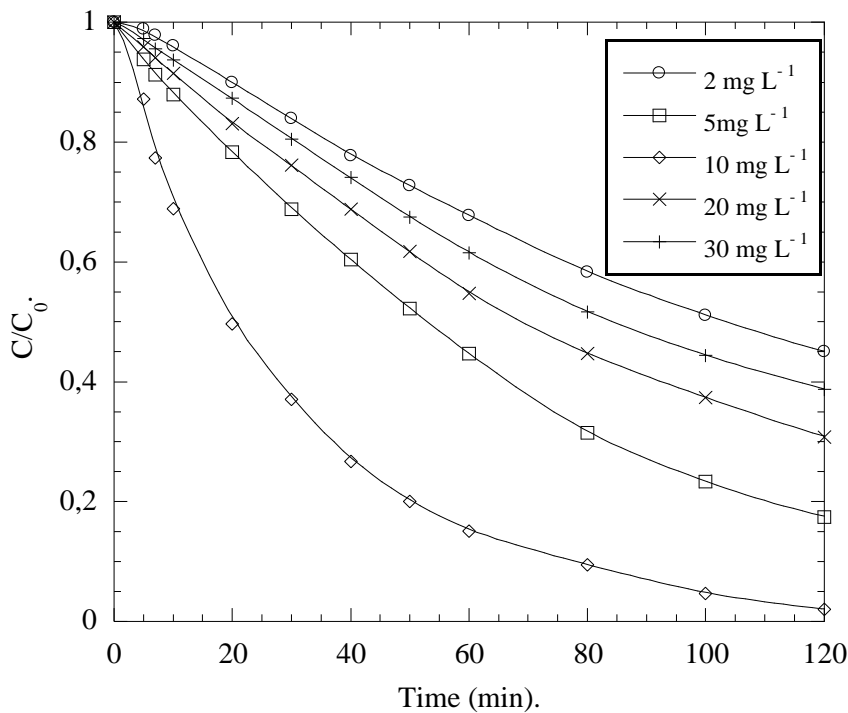


Figure II.11. Effet de la concentration de la FA sur sa dégradation. (Conditions : $V_{\text{sol}} = 100$ mL ; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001$ g ; pH = 6 ; $T = 25 \pm 2$ °C).

II.2.2.1.4 Effet du pH

Les procédés d'oxydation en phase homogène dépendent fortement du pH de la solution. Ceci est dû à la courte durée de vie de l'H₂O₂ et l'instabilité du catalyseur dans les solutions à pH acide [26]. De plus, le pH des eaux de rejet colorées, provenant des industries du textile, est extrêmement varié [27]. Compte tenu de ces faits, une étude est investiguée pour déduire l'effet

de la variation du pH sur la dégradation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les essais sont réalisés pour des valeurs de pH initial allant de 3 à 8.

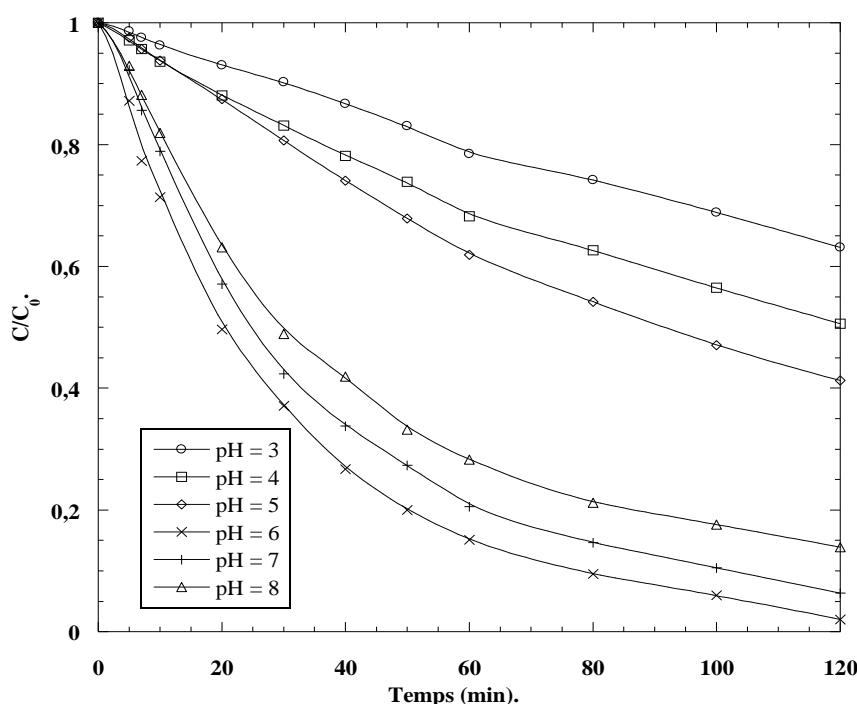


Figure II.12. Effet du pH sur la dégradation de la FA. (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$, $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats présentés sur la figure II.12 indiquent que le pH acide atténue considérablement l'oxydation du colorant. Le mécanisme d'activation de l' H_2O_2 est attribué au couple redox $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{+2} / [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{+3}$ est décrit par les équations (II.11), (II.12) et (II.13) [28]. L'équation (II.12) indique que l'augmentation du pH initial facilite l'activation de l' H_2O_2 associée à une surgénération des ions HOO^\cdot .



Comparant avec la molécule d' H_2O_2 , l' HOO^\cdot est plus nucléophile possédant une grande interaction avec le catalyseur [28]. Par conséquent, elle conduit à l'amélioration de la dégradation de la FA. Les ED enregistrées, après 120 min d'oxydation, sont : 36,88 %, 49,39 % et 58,73% pour des valeurs initiales respectives de pH de 3, 4 et 5. Le pH optimal est d'environ 6 avec une ED égale à 97,97%, après 120 min d'oxydation.

II.2.2.1.5 Effet de la température

Le changement de la température imposée à un système d'oxydation catalytique peut, en général, avoir un impact sur le mécanisme d'activation de l'oxydant par le catalyseur. De plus, il peut affecter les réactions mises en jeu lors de la dégradation des polluants [29]. Pour cette raison, plusieurs expériences sont réalisées en augmentant la température de 25 à 65°C. Le but de ces manipulations est d'étudier l'effet de la température sur l'ED de la FA par le système l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les résultats sont illustrés sur la figure II.13.

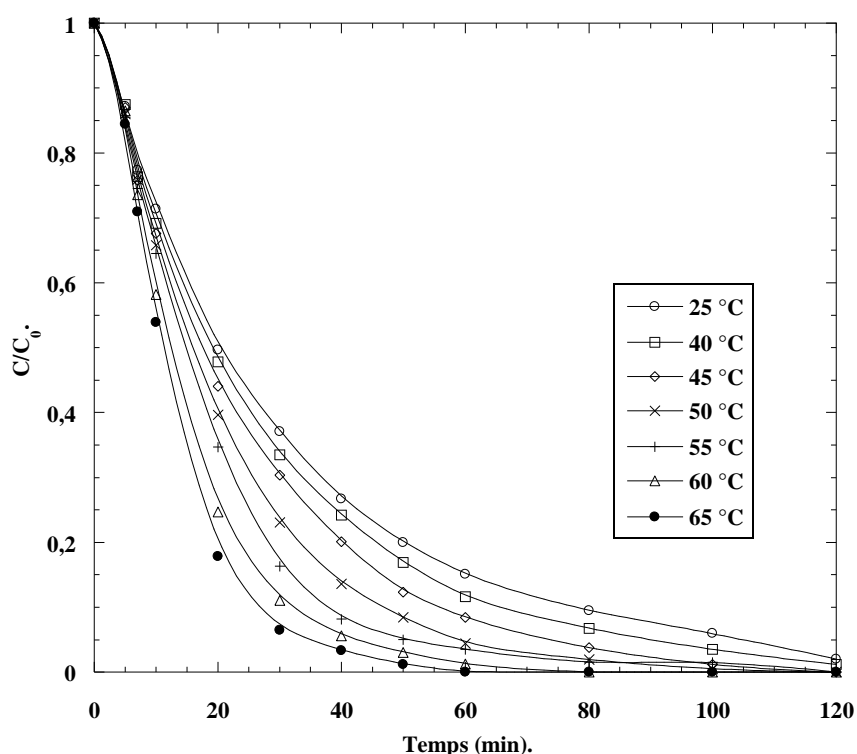


Figure II.13. Effet de la température sur la dégradation de la FA en fonction de la température.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$, $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$; $\text{pH} = 6$).

Certaines études ont rapporté qu'une fois que la température dépasse un certain degré Celsius, la réaction d'oxydation ralentit ou s'arrête. Ce phénomène s'explique par le fait que les températures relativement élevées ($T > 40 \text{ } ^\circ\text{C}$) provoquent l'auto-décomposition de l' H_2O_2 [29]. Contrairement à cette attente, la figure II.13 indique que la température présente un effet positif sur le processus de dégradation. En effet, au fur et à mesure que la température augmente, l'élimination de la FA s'améliore. Ces résultats sont en bon accord avec ceux qui sont disponibles dans la littérature [30-35].

Pendant 60 min d'oxydation, l'ED est passé de 80% à 98,78% suite à l'augmentation de la température de 25 à 65°C (Figure II.14). D'un autre côté, le temps nécessaire à la décoloration de la FA est plus court à des températures plus élevées. L'augmentation de la température accélère la génération des HO• [36] et leur collision avec les particules de la FA [37]. Ceci explique l'amélioration des performances du processus.

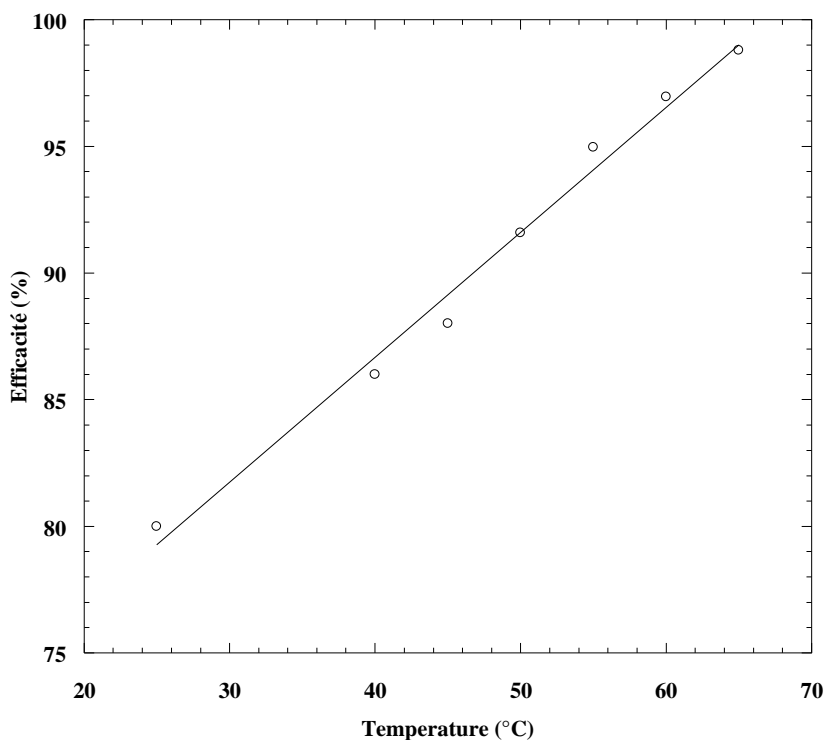


Figure II.14. Efficacité de l'oxydation la FA en fonction de la température après 60 min de fonctionnement.

(Conditions : $V_{Sol} = 100$ mL, $C_{FA} = 10$ mg L⁻¹, $V_{H_2O_2} = 49$ μM, $m_{Cat} = 0,001$ g, pH= 6).

II.2.2.1.6 Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'examiner l'effet de la vitesse d'agitation (VA) sur l'oxydation catalytique de la FA par le système $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}, 20H_2O/H_2O_2$. Des expériences sont réalisées pour des VA allant de 100 tr min⁻¹ à 600 tr min⁻¹. Les résultats de ces essais sont affichés sur la figure II. 15. Ces derniers indiquent que l'oxydation de la FA est plus rapide lorsque la VA augmente. Le temps d'oxydation est réduit de 160 min à 60 min en augmentant la VA de 100 tr min⁻¹ à 600 tr min⁻¹. En effet, les VA élevée assurent une répartition homogène du catalyseur des constituants de la solution [38-40]. Par conséquent, l'H₂O₂ ainsi que les espèces oxydantes réagissent mieux avec les molécules ciblées du polluant.

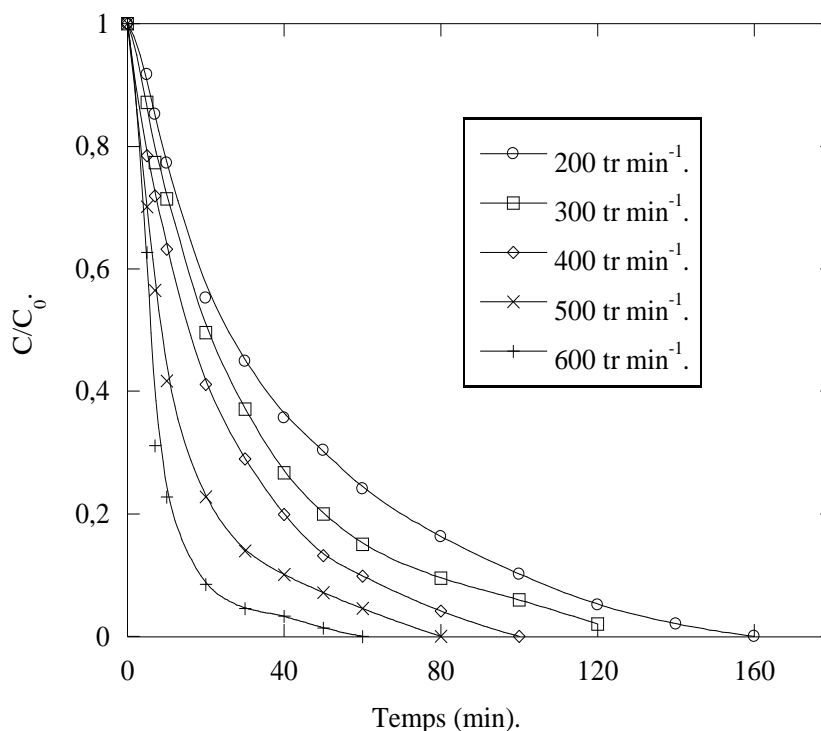


Figure II.15. Dégradation de la FA en fonction de la vitesse d'agitation.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$; $\text{pH } 6$, $T = 25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$).

II.2.2.2 Etude spectrale de la dégradation de la FA

L'évaluation spectrale de la dégradation de la FA, en fonction du temps de réaction, est étudiée. Le but de cette étude est de suivre les changements dans les molécules et dans les caractéristiques structurales du colorant. Comme le montre la figure II.16, l'intervalle d'absorption de la FA est compris entre 200 nm et 800 nm.

Avant l'oxydation, les spectres sont caractérisés par deux bandes d'adsorption. La première bande est située dans la région visible du spectre par un pic (pic 1) à 546 nm. Tandis que la deuxième bande est positionnée dans la région de l'UV par un pic à 209 nm (pic 2).

Le pic 1 pourrait provenir des trois bandes doubles d'éthylène chromogène de la molécule de la FA et le pic 2 était associé à des gammes de benzènes. Après un temps d'oxydation, l'intensité du pic 1 diminue rapidement jusqu'à sa complète disparition après 120 min de l'oxydation. Au même temps, le pic 2 a complètement disparu dans les trente premières secondes. Cela indique que le groupe chromophore de la FA est rapidement détruit par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$.

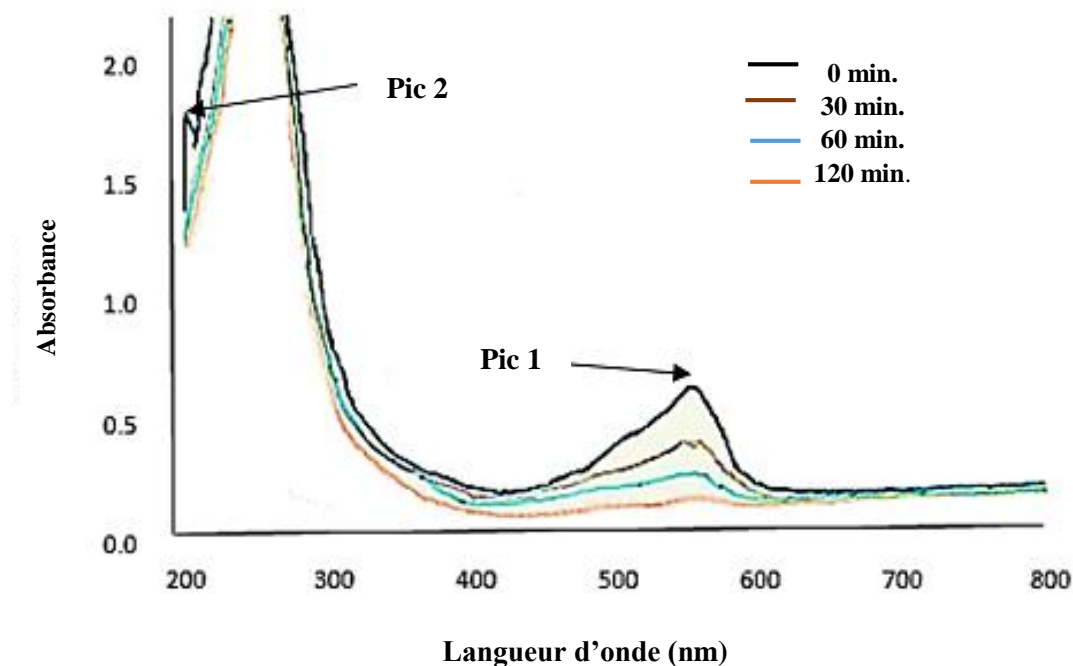


Figure II.16. Variation du spectre d'absorption UV-Visible lors de l'oxydation catalytique de la FA.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$; $\text{pH} = 6$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.2.3 Effet de la variation du système d'oxydation

L'oxydation de la FA est testée en utilisant différents systèmes, à savoir : l' H_2O_2 sans catalyseur, l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ sans oxydant, le système $\text{Co(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$, le système $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $14\text{H}_2\text{O}$, le système $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}$, $24\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ et le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Les résultats sont illustrés sur la figure II.17.

D'après ces derniers, la décoloration de la FA est relativement lente en présence de l' H_2O_2 seulement (élimination totale de la FA après 9 heures d'oxydation). Cela peut être dû au faible potentiel d'oxydation de cet oxydant. En absence de l'oxydant, les résultats ne révèlent pratiquement aucune dégradation. Tandis que la décoloration de la FA augmente légèrement en utilisant le système $\text{Co(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$.

L'ajout de $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $14\text{H}_2\text{O}$ avec H_2O_2 ne catalyse pas l'oxydation de la FA. Alors que, l'ajout de l' $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}$, $24\text{H}_2\text{O}$ accélère légèrement la réaction de l'oxydation de FA par l' H_2O_2 .

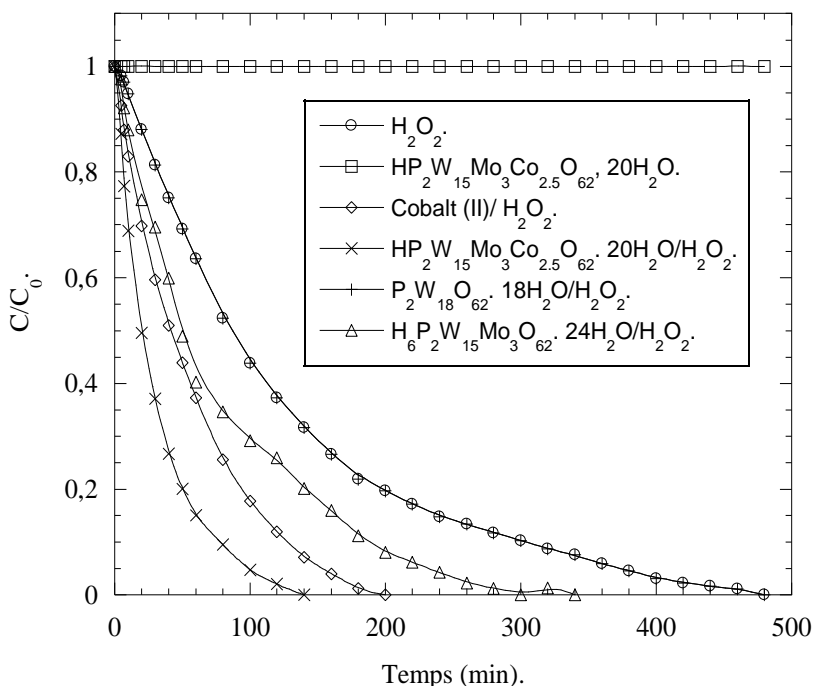


Figure II.17. Dégradation de la FA pour des différents systèmes (Conditions : $V_{Sol} = 100 \text{ mL}$; $C_{FA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{H_2O_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{cat} = 0,001 \text{ g}$; $\text{pH } 6$; $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Les ions Co^{2+} peuvent catalyser la dégradation de la FA en activant l' H_2O_2 , mais, cette opération est très lente. L'incorporation de cobalt dans l'HPA à améliorer considérablement l'efficacité catalytique. Cette opération augmente sa dispersion dans la solution par augmentation de sa surface. Ce fait améliore la génération d' HO^\bullet en raison de la forte probabilité de rencontre du catalyseur avec l'oxydant. De plus, l'hétéropolyacide de Dawson améliore la stabilité thermique, mécanique et chimique du catalyseur [41].

II.2.2.4 Mécanisme proposé

En se basant sur l'étude précédant, l'activation de la FA par l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62} \cdot 20H_2O$ est schématisé dans la figure II.18. En effet, elle résume toutes les réactions misent en jeu dans l'activation de l' H_2O_2 par l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62} \cdot 20H_2O$. Le modèle proposé illustré par la figure II.17 inclut :

- Les réactions d'oxydo-réduction produites par le couple $[HP_2W_{15}Mo_3]-Co^{2+}/[HP_2W_{15}Mo_3]-Co^{3+}$ (étapes 1 et 2) générant les HO^\bullet et HOO^\bullet ;
- Les réactions de piégeage des radicaux libres (étapes 3 et 5) ;
- La réaction de décomposition de l' H_2O_2 en O_2 et H_2O (étape 6) ;
- Les réactions produites lors de l'augmentation du pH (étapes 7 et 9).

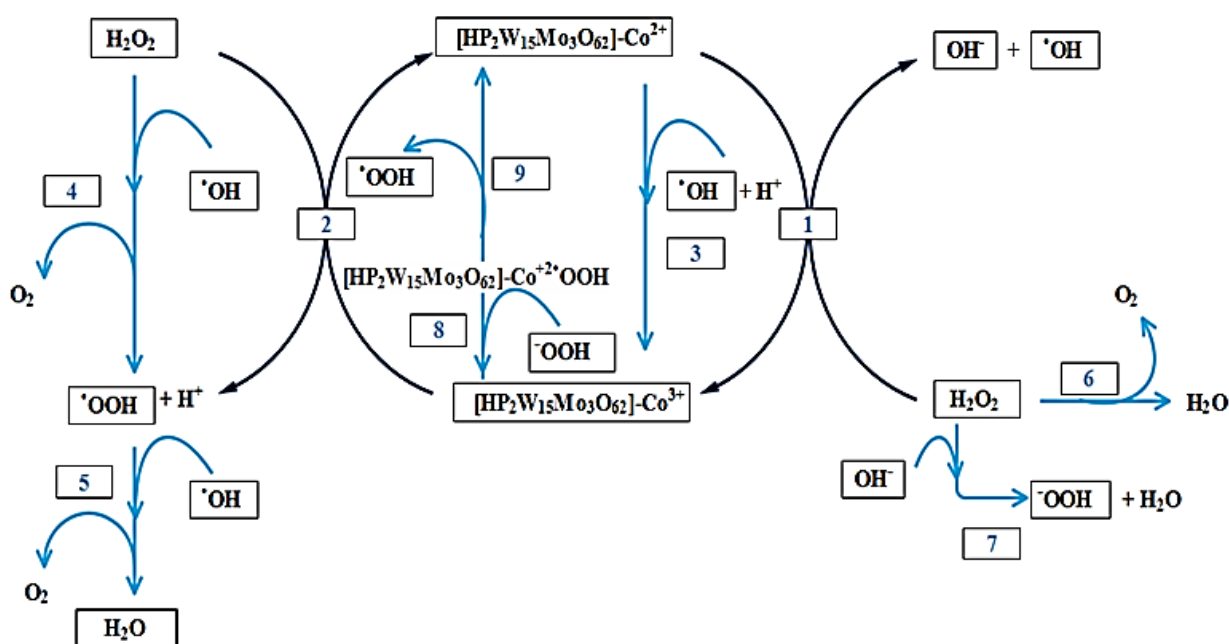


Figure II.18. Mécanisme proposé de l'activation de l' H_2O_2 par l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$.

II.2.2.5 Combinaison du système étudié avec la lumière UV

Afin de tester l'effet de lumière UV sur la performance du système étudié, la soumission de la solution de la FA aux irradiations UV est étudiée dans les conditions optimales obtenues. La figure II.19 montre que les meilleurs résultats sont obtenus après avoir associé une lampe UV à 365 nm au système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$.

En effet, une ED de 96,81% est enregistrée après 40 min. La présence des irradiations UV accélère la production des HO^\cdot par l'excitation du catalyseur et l'activation du l' H_2O_2 [42,43]. Les réactions d'hydrolyse de l' H_2O_2 (Eqs.II.14-II.19) sont résumées dans le tableau II.3. De plus, la régénération de H_2O_2 peut être assurée par les réactions de terminaison et de disproportion (Eq.II.18), ce qui rend la photolyse de H_2O_2 complètement compensée [44].

Tableau II. 3. Réactions de l'hydrolyse de l' H_2O_2 par l'irradiation UV.

Etape	Réaction Correspondante	N°
Initiation de l'absorption de la lumineuse	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\cdot$	(II.14)
Propagation	$\text{HO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}$	(II.15)
	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^\cdot + \text{O}_2$	(II.16)
	$2 \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(II.17)
Terminaison et disproportion	$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$	(II.18)

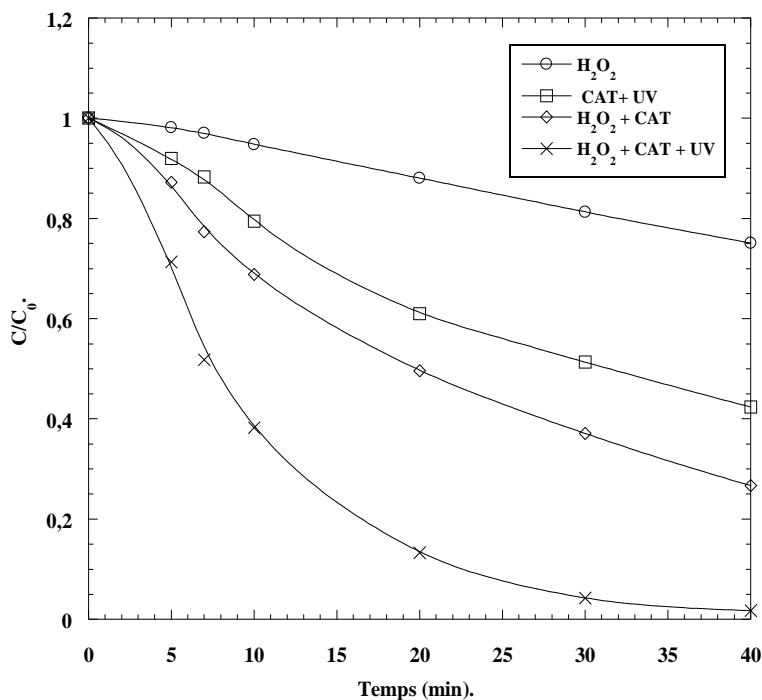


Figure II.19. Taux de dégradation de la FA pour différents systèmes en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$; $\text{pH } 6$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{UV}} = 365 \text{ nm}$).

II.2.2.6 Recyclage du catalyseur

D'un point de vue pratique, le recyclage du catalyseur est un paramètre essentiel dans le processus de l'oxydation. À la fin de l'oxydation de la FA par le système étudié, le catalyseur est séparé de la solution traitée en suivant la méthode de précipitation au KCl à pH basique [45]. Le spectre IRTF du précipité résultant est illustré dans la figure II.20. À partir de cette figure, il est clairement observé que le catalyseur n'a subi aucune modification structurale lors de son application dans le traitement de la FA. Ce qui confirme la stabilité du catalyseur étudié.

La figure II.21 montre un cycle multiple de la dégradation de la FA par l' H_2O_2 en utilisant le catalyseur recyclé. Après 120 min, les ED sont respectivement de 97,97 %, 95,06 %, 93,23 %, 82,34 % pour le 1^{er}, 2^{eme}, 3^{eme} et 4^{eme} cycle. L' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ présenté une activité catalytique très efficace pour l'oxydation de la FA pour quatre cycles. Ceci qu'il est un catalyseur stable et efficace. La réduction de l'activité catalytique au cours des deux derniers cycles peut s'expliquer par l'empoisonnement de sites catalytiques actifs. Ce fait est dû aux espèces organiques adsorbées. Cependant, cela pourrait être évité en plaçant le catalyseur dans un four à $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [46].

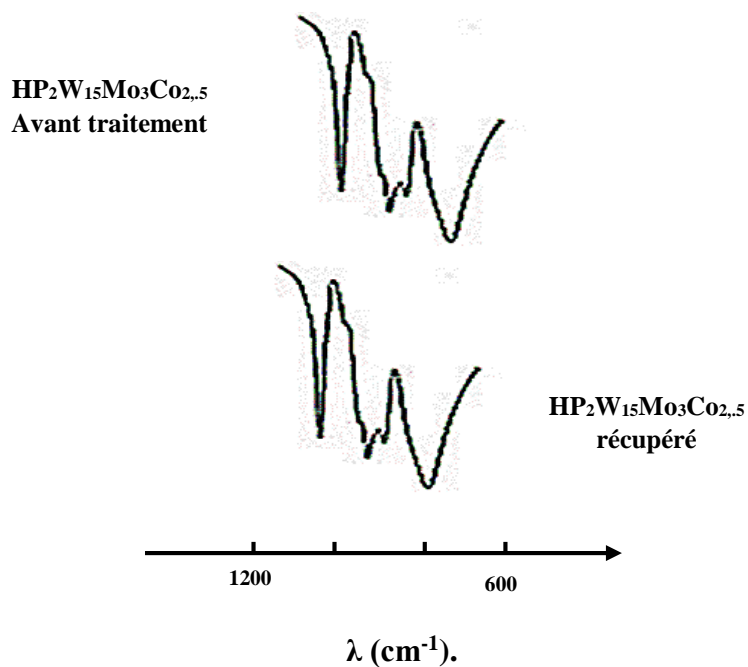


Figure II.20. Spectre FTIR de l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O et l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O récupéré.

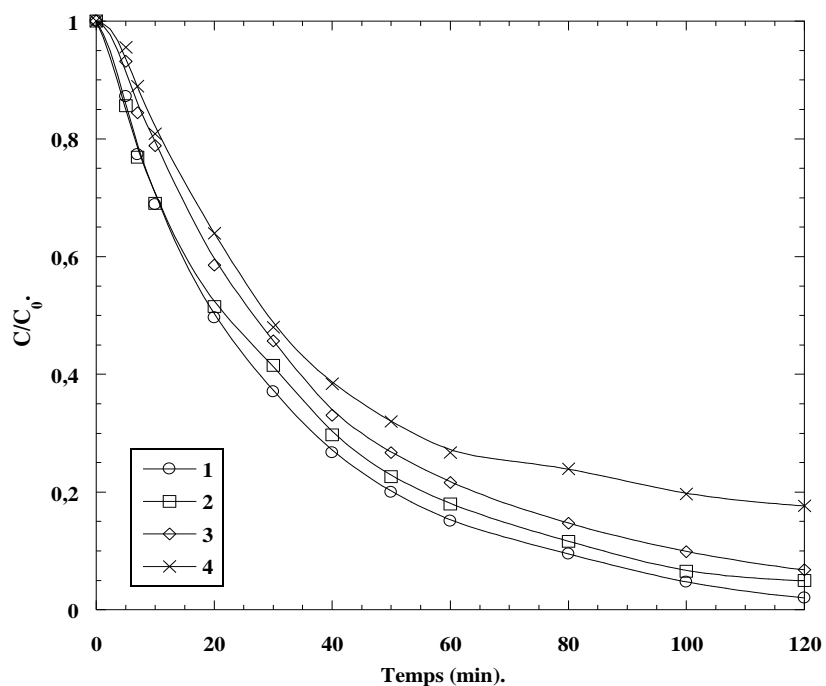


Figure II.21. Performances catalytiques de l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O récupéré sur l'oxydation FA par H₂O₂.

(Conditions : V_{Sol} = 100 mL ; C_{FA} = 10 mg L⁻¹ ; C_{H₂O₂} = 49 μM, m_{Cat} = 0.001 g, pH = 6, T = 25 ± 2 °C).

II.2.2.7 Effet des additifs organiques sur l'oxydation de la FA

II.2.2.7.1 Effet des alcools

Le méthanol et le propan-2-ol, sont, généralement, deux alcools bien connus pour leurs effets piègeurs des HO[•]. Ils sont utilisés pour prouver, indirectement, le mécanisme de la dégradation des polluants par de processus d'oxydation avancés [47-51].

Tout d'abord, l'effet du méthanol est estimé pour des concentrations allant de 0 à 100 mM. Les résultats sont présentés sur la figure II.22. Une diminution marquée du taux de dégradation de la FA, à mesure que la concentration de méthanol augmente, a été observée.

De même, les expériences de l'effet du propan-2-ol sont réalisées à des concentrations variant de 0,1 à 10 mM. Les résultats présentés sur la figure II.23 montrent une inhibition significative de la dégradation en augmentant la concentration de l'alcool ajoutée.

Par conséquent, la disponibilité des HO[•] pour la dégradation diminue lorsque la concentration des alcools augmente.

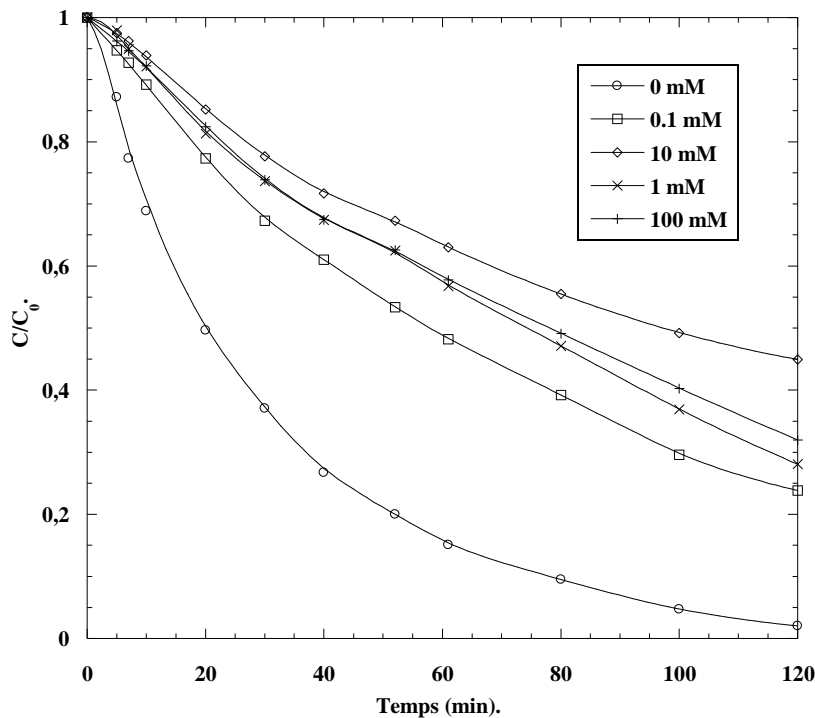


Figure II.22. Effet de la présence de méthanol sur la dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$; $\text{pH } 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

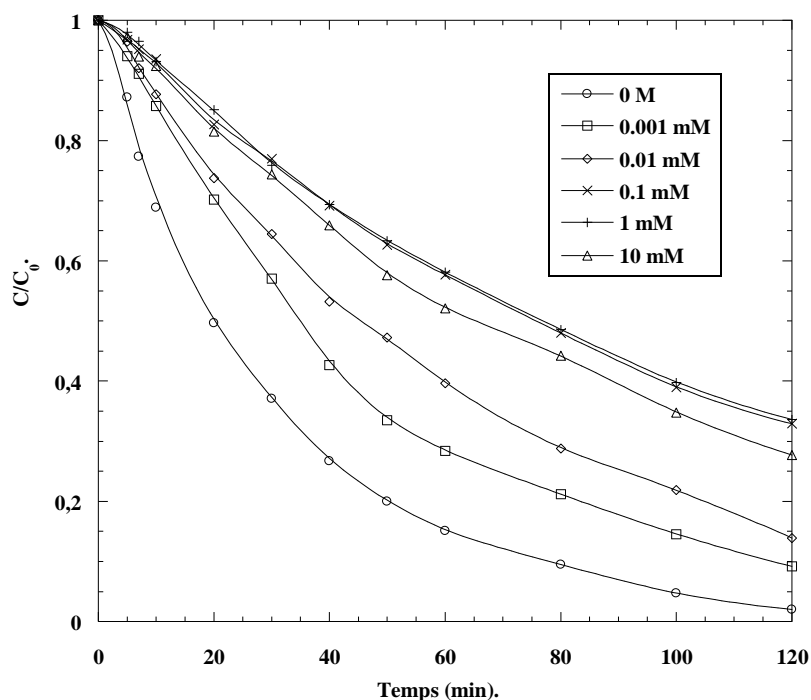


Figure II.23. Effet de propan-2-ol sur le taux de dégradation du colorant
(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH } 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.2.7.2 Effet des antioxydants

L'acide benzoïque (AB) est un contaminant organique généralement présent dans les effluents de synthèse organique. Il est largement utilisé comme piègeur des HO^\bullet et a fait l'objet de plusieurs études de décontamination des eaux usées [52-54]. Il est étudié, à cet effet, dans une série d'expériences. Le but est d'évaluer l'impact de sa présence, dans le système employé, sur l'oxydation de la FA. En effet, il est testé pour des concentrations allant de $0,1 \text{ }\mu\text{M}$ à 1 mM . Les résultats sont présentés sur la figure II.24, montrant que la dégradation de la FA est considérablement affectée par la molécule d'AB.

Dans une phase aqueuse, la réaction de l'AB avec les HO^\bullet se produit selon sept voies réactionnelles. Ces dernières conduisent à la formation d'autres produits intermédiaires (figure II.25) [55]. Il convient aussi de noter que l'AB est un acide faible avec un pK_a de 4,2. En effet, il peut exister sous forme d'acide benzoate (BZ) dans une phase aqueuse. En conséquence, la réaction de BZ se produit lorsque le pH du milieu réactionnel est naturel. La réaction chimique de l'BZ avec les HO^\bullet se déroule en suivant quatre voies réactionnelles lesquelles sont illustrées par la figure II.26[55].

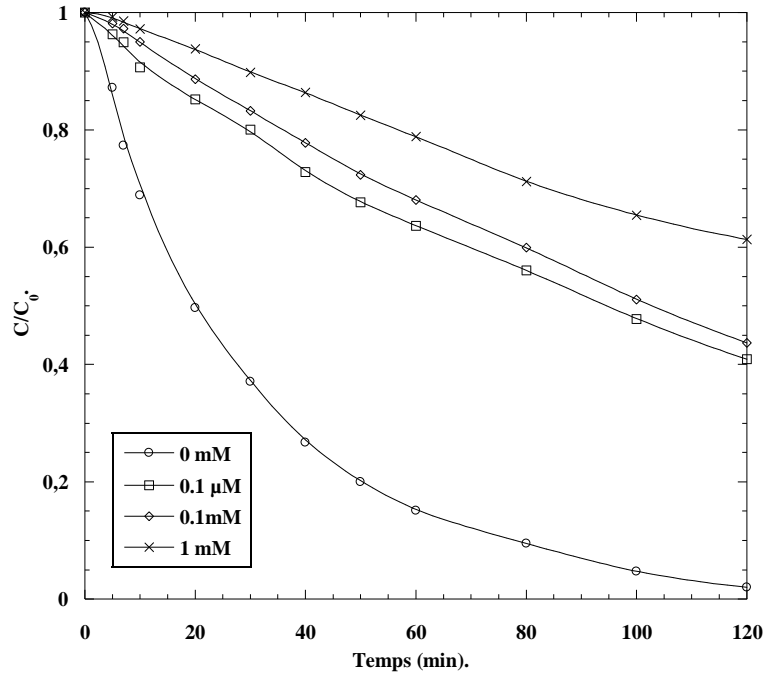


Figure II.24. Effet de la présence de l'acide benzoïque sur la cinétique de dégradation du colorant FA.

(Conditions : $V_{sol} = 100 \text{ mL}$; $C_{FA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 49 \text{ μM}$; $m_{cat} = 0,001 \text{ g}$, $pH=6$).

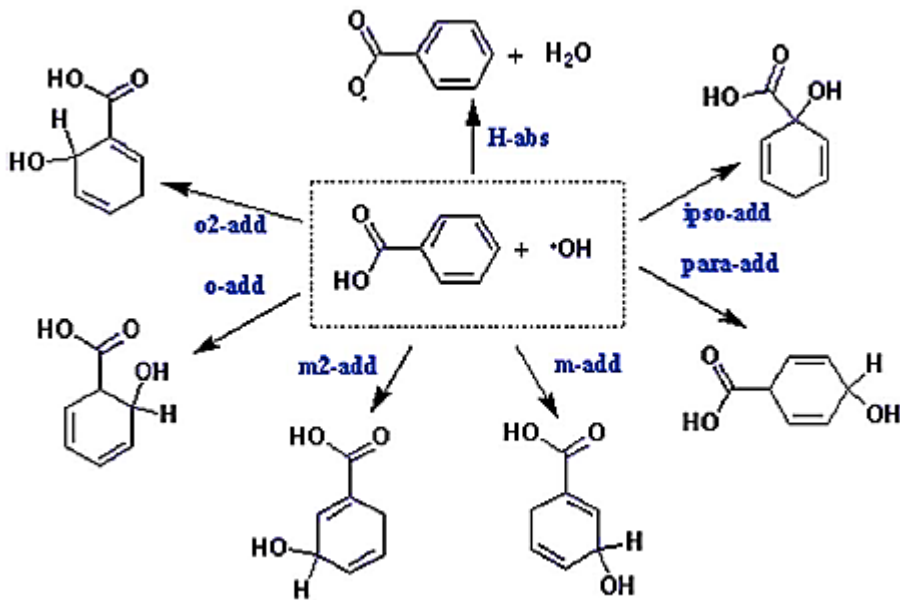


Figure II.25. Voies d'oxydation de l'AB par les radicaux hydroxyles dans l'eau [55].

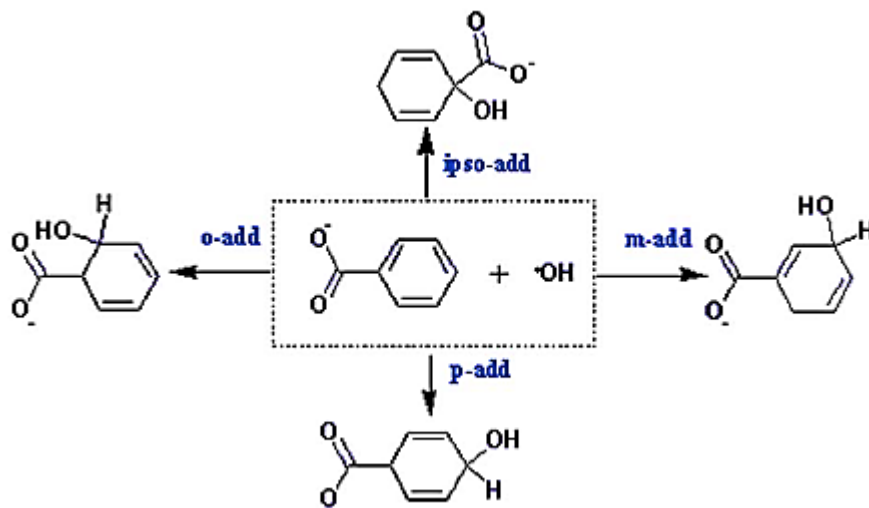
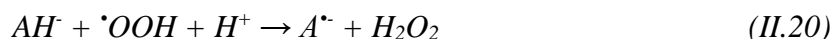


Figure II.26. Voies d'oxydation de la BZ par les radicaux hydroxyles dans l'eau [55].

D'autre part, l'acide ascorbique ou la vitamine C (AA) est communément connu comme un antioxydant naturel et diacide. Il existe dans la nature sous quatre formes différentes, à savoir : l'acide ascorbique (AA), l'acide ascorbate (AH^-), l'ascorbate de dianion (AH^{2-}) et le déhydroascorbate (A). La forme la plus courant à pH 6 est l'ascorbate (AH^-).

L'effet de l'AA sur la dégradation de la FA par le système $HP_2W_{15}Mo_3CO_{2,5}O_{62}, 20H_2O/H_2O_2$, est évalué en utilisant diverses concentrations allant de 0,01 à 7 mM. Les données sont présentées sur la figure II.27. A partir de cette figure, les faibles concentrations de l'AA (0,001 à 2 mM) conduisent à l'inhibition de la dégradation de la FA. Cela peut s'expliquer par l'activité antioxydante potentielle de l' AH^- pour ROS. L'oxydation de l' AH^- par les trois ROS contribue à la formation d'un radical organique A^\cdot (Eqs.II.19-II.20) [56]. L' A^\cdot est relativement inerte vis-à-vis de la matière organique. Son instabilité le pousse à se transformer, immédiatement, en A ou à se régénérer en AH^- .



Au-delà 2 mM, la dégradation de la FA s'améliore lorsque la concentration de l'AA augmente. La solution est pratiquement transparente est obtenue après 90 min de dégradation avec 7 mM de pro-oxydant.

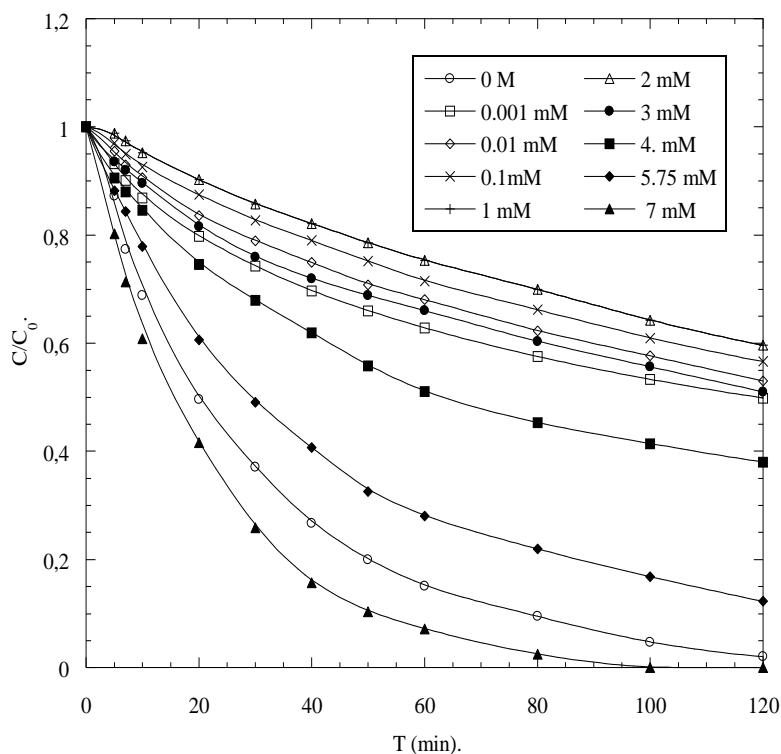


Figure II.27. Effet de la présence de l'AA sur le taux de dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

En présence d'un excès de AA, l' H_2O_2 est converti en HO^\bullet (Eq.II.21) par transfert électro-direct et don d'un proton à partir de l' AH^\bullet conduisant à l'amélioration de la dégradation de la FA. En outre, la formation des A^\bullet en quantité suffisante permet la réduction de $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+}$ en $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+}$ (Eq.II.22) [56].



II.2.2.7.2.1 Détermination du mécanisme de la réaction

Afin de déterminer le mécanisme de la réaction d'oxydation de la FA par le système étudié, quatre piègeurs d' HO^\bullet . Ces produits sont : le méthanol, le propan-2-ol, l'acide ascorbique ou la vitamine C (AA) et l'acide benzoïque (BZ). Ces derniers sont sélectionnés en se basant sur des recherches précédentes [47-55]. Selon la figure II.28 catalytique es piègeurs d' HO^\bullet testés présentent des effets inhibiteurs sur l'oxydation de la FA. Ces résultats impliquent que les HO^\bullet constituent la majorité des espèces oxydantes. Par conséquent, ils se sont révélés être les espèces les plus actives dans la réaction d'oxydation.

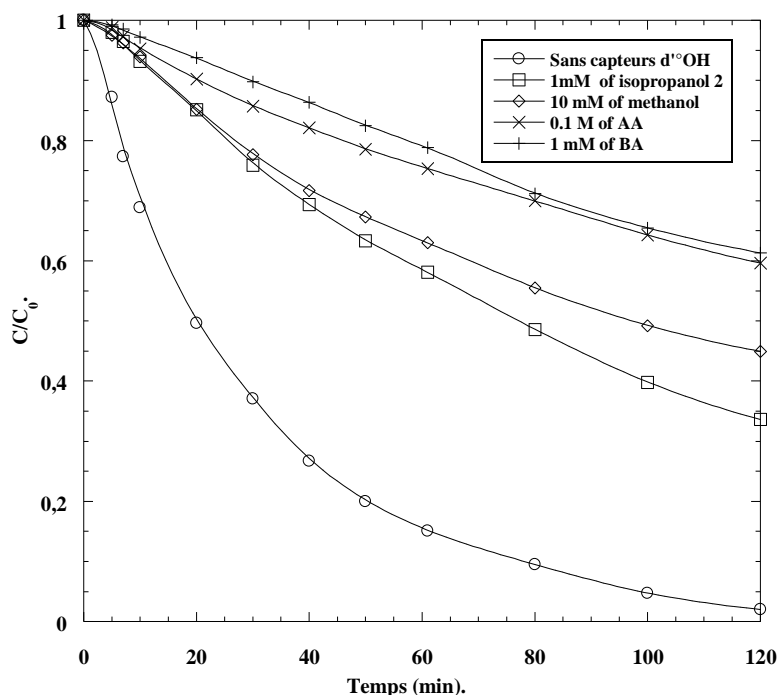


Figure II.28. Effet des piègeurs d'HO• ajoutés à la dégradation de la FA en utilisant le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\text{Co}_{2.5}/\text{H}_2\text{O}_2$.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$, $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

II.2.2.7.3 Effet des acides carboxyliques

L'oxydation des composés organiques générés par les industries de textiles, s'accompagne par la formation d'acides carboxyliques, influençant l'efficacité de l'opération [56]. Afin de clarifier l'effet des acides organiques sur la dégradation de la FA par le système étudié, l'acide formique, l'acide acétique et l'acide oxalique sont testés. La gamme des concentrations utilisée, pour chaque acide est comprise, entre 0,001 et 1 mM. Les résultats de l'ajout de ces trois acides sur la dégradation du polluant sont présentés sur les figures II.29, II.30 et II.31.

L'ensemble des figures montrent une forte diminution du taux de dégradation au même rythme que l'augmentation de la concentration des acides. Ces données sont essentiellement dues à leur nature constituant des composés stables incroyablement résistants à la dégradation chimique [56-59]. Il est, aussi, rapporté que les acides carboxyliques créent des compétitions avec la FA pour réagir avec les HO• [60-63].

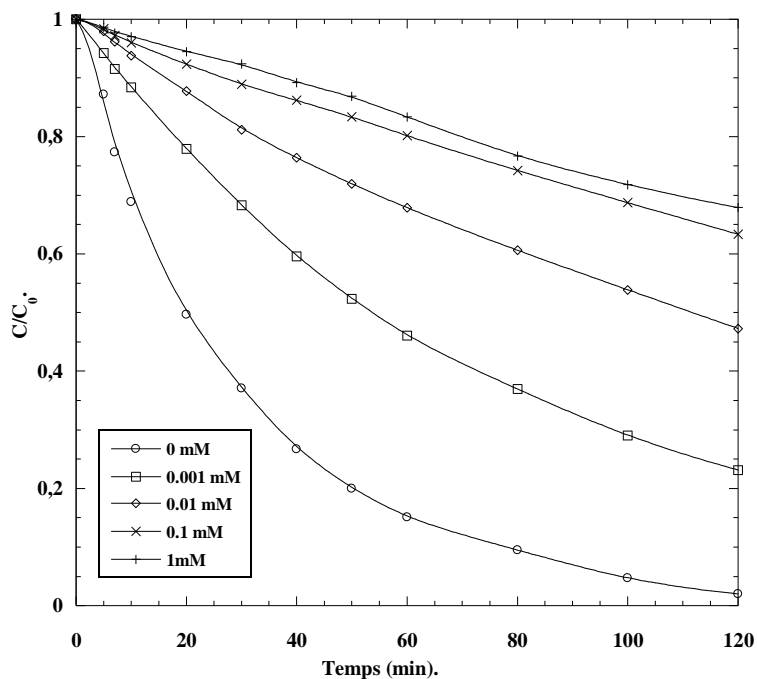


Figure II.29. Effet de la présence de la d'acide formique sur la de dégradation de la FA.
 (Conditions : $V_{Sol} = 100 \text{ mL}$, $C_{AF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$, $m_{Cat} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2$
 $^{\circ}\text{C}$).

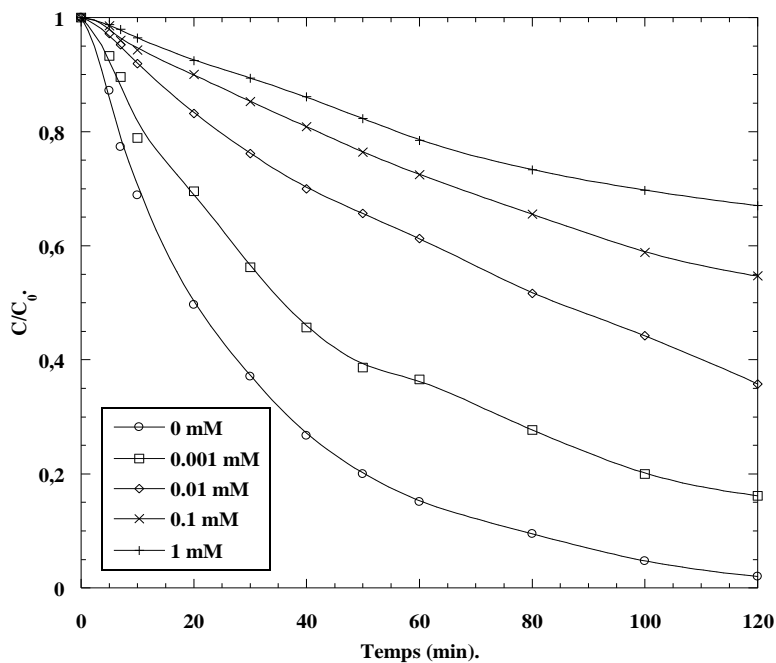


Figure II.30. Effet de la présence de l'acide oxalique sur la dégradation de la FA.
 (Conditions : $V_{Sol} = 100 \text{ mL}$; $C_{FA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{Cat} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2$
 $^{\circ}\text{C}$).

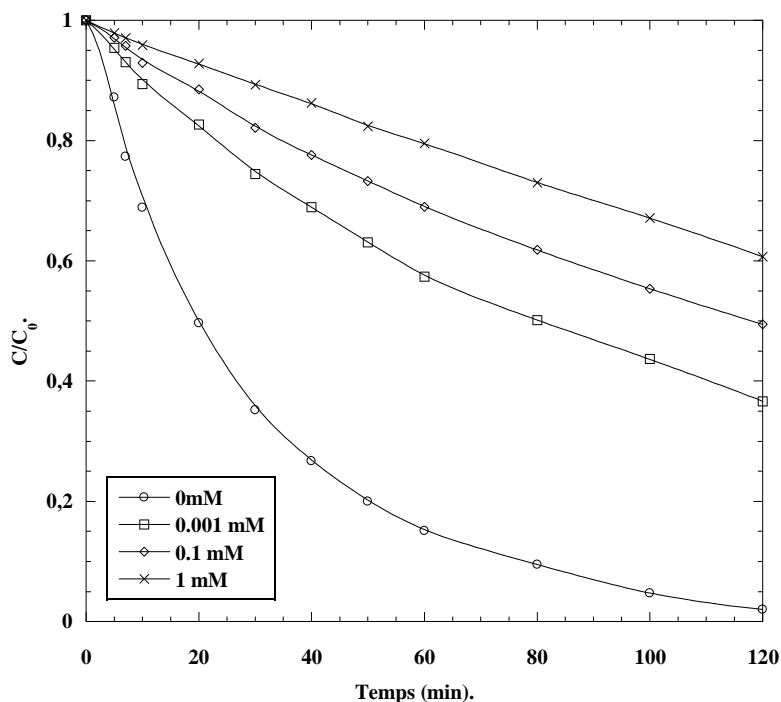


Figure II.31. Effet de la présence de l'acide acétique sur la dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{S0l} = 100 \text{ mL}$; $C_{FA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{Cat} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

Comme indiqué dans la littérature, l'acide acétique affecte gravement les conditions de traitement des eaux colorées par les POA en raison de son effet négatif sur la minéralisation des colorants [58]. Contrairement aux résultats de cette étude, Kos et al ont remarqué que la présence de l'acide formique n'affecte pas les conditions de traitement des eaux colorées par les procédés de Fenton [57]. Par conséquent, l'acide formique s'est avéré plus efficace que l'acide acétique [57]. De plus, l'acide oxalique peut se lier à plusieurs ions métalliques pour former des précipités insolubles [60]. Il a été constaté que cet acide bloque la réaction de dégradation du MV par le procédé fenton dû à la stabilité cinétique du complexe formé tris-(oxalate)-fer (II).

II.2.2.8 Effet des additifs inorganiques sur l'oxydation de la FA

II.2.2.8.1 Milieu naturel

Des expériences sur les effets du chlorure de sodium (NaCl), du nitrate de sodium (NaNO_3) et du sulfate de sodium (Na_2SO_4) sont réalisées afin de déduire leurs influences sur les performances du système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour la dégradation de la FA. Les résultats de l'ajout du NaNO_3 , lesquels sont représentés sur la figure II.32, présentent une inhibition de la dégradation de la FA.

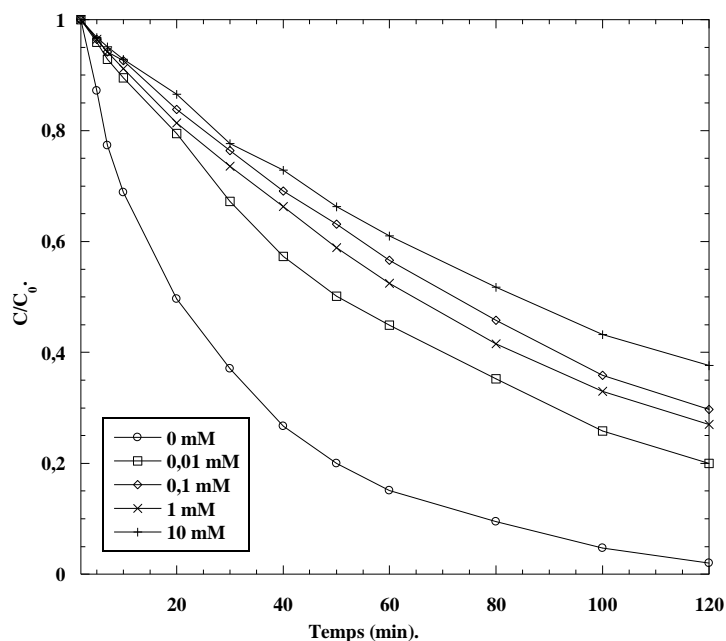


Figure II.32. Effet de la présence du NaNO_3 sur la cinétique de dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$).

Cette inhibition est proportionnellement à la concentration du sel dans la solution de la FA. Ces résultats sont contradictoires à la littérature [79,80]. Elle révèle que les NO_3^- n'affectent pas la dégradation des colorants organiques par ce type de procédés. Ceci est argumenté par le fait qu'ils ne peuvent pas réagir avec les HO^\bullet en raison de leur résonance électronique [64].

La plupart des travaux antérieurs ont reconnu les effets inhibiteurs du SO_4^{2-} et du Cl^- sur l'efficacité de l'oxydation catalytique [65,66]. La Figure II.33 et la figure. II.34 présente les résultats de l'effet inhibiteur du Na_2SO_4 et du NaCl respectivement sur la dégradation de la FA.

Plusieurs arguments sont avancés dans la littérature. Ils viennent pour expliquer l'effet inhibiteur de ces ions lors de l'oxydation catalytique des colorants organiques [67,68], à savoir :

- La complexation des métaux de transition par SO_4^{2-} et Cl^- ;
- Les réactions du piégeage des HO^\bullet par les ions inorganiques. Le produit de cette réaction est la formation de radicaux inorganiques moins oxydants. Ces espèces sont : $\text{SO}_4^{\bullet-}$, Cl^\bullet et $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ [$E^\circ (\text{SO}_4^{\bullet-}/\text{SO}_4^-) = 2,34 \text{ V}$, $E(\text{Cl}_2^{\bullet-}/\text{Cl}^-) = 2,9 \text{ V}$]. Au résultat, ils entraînent la dépense inutile de l' H_2O_2 ;
- Les réactions d'oxydation impliquant ces radicaux inorganiques.

Le tableau II.4 résume les réactions accompagnant les effets des ions Cl^- et SO_4^{2-} sur l'oxydation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$.

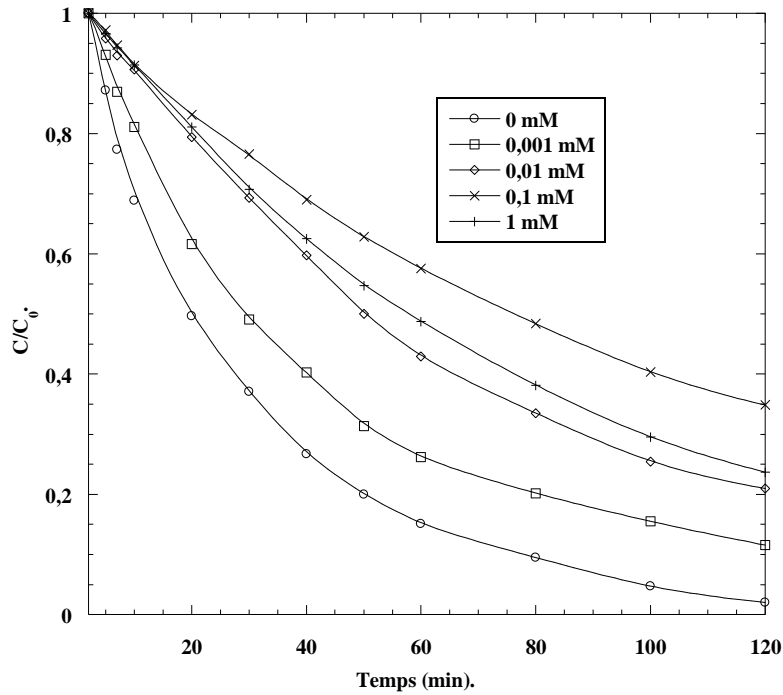


Figure II.33. Effet de la présence du Na_2SO_4 sur la dégradation de la FA. (Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

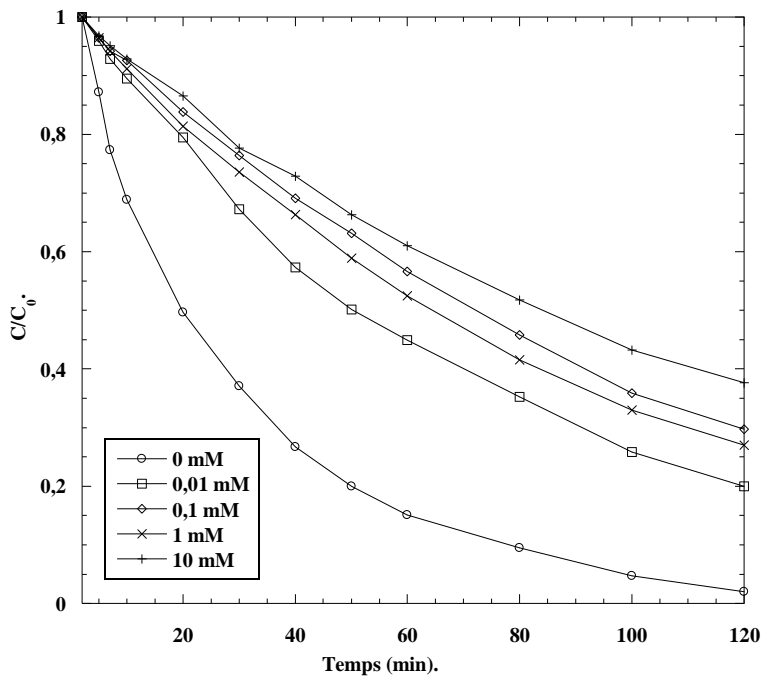


Figure II.34. Effet de la présence du NaCl sur la dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tableau II. 4. Effet des ions Cl^- and SO_4^{2-} sur l'oxydation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Etapes	Cl^-	N°	SO_4^{2-}	N°
Complexation du cobalt	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^+$	(II.23)	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoSO}_4$	(II.42)
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^{2+}$	(II.24)	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoSO}_4^+$	(II.43)
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}(\text{Cl})_2^+$	(II.25)	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}(\text{SO}_4)^+$	(II.44)
Piégeage des HO^\bullet	$\text{Cl}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{ClOH}^\bullet$	(II.26)	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ (4)	(II.45)
	$\text{ClOH}^\bullet \rightarrow \text{Cl}^- + \cdot\text{OH}$	(II.27)	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$.	(II.46)
	$\text{ClOH}^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	(II.28)	$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$.	(II.47)
	$\text{Cl}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^{\bullet-}$	(II.29)	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$	(II.48)
	$\text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}^\bullet$	(II.30)	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$.	(II.49)
	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	(II.31)	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.	(II.50)
	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{HO}^\bullet \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	(II.32)		(II.51)
	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + \text{Cl}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{Cl}^-$	(II.33)		(II.52)
Réaction oxydation impliquant les ions inorganiques Cl^- and SO_4^{2-}	$\text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+}$	(II.34)	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	(II.53)
	$\text{Cl}_2^{\bullet-} + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} \rightarrow 2\text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{Co}^{3+}$	(II.35)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^+ + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{HO}_2$	(II.36)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^+ + \text{O}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2^2$	(II.37)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(II.38)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}_2^+ + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(II.39)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}^{2+} + \text{O}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	(II.40)		
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-CoCl}_2^+ + \text{O}_2^\bullet \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{-Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$	(II.41)		

II.2.2.8.2 Milieu acide

Les eaux usées provenant des industries de textiles ont un pH variable [69]. Afin d'évaluer le comportement du système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ en présence des ions inorganiques en milieu acide quatre acides inorganiques sont ajoutés. Ces derniers sont : l'acide phosphorique (H_2PO_4), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4) et l'acide nitrique (NaNO_3). La plage des concentrations testées est comprise entre 0 et 100 mM pour tous les acides utilisés.

Les effets inhibiteurs de l'addition de l' HCl et de l' H_2SO_4 au système étudié sont, tout d'abord, étudiés. Les résultats sont affichés sur les figures II.35 et II.36 et montrent une diminution dans la dégradation de la FA à mesure que la quantité des acides augmente. Selon les courbes de distribution du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ en fonction de HO^{\cdot} (Figure II.37), la quantité des HO^{\cdot} générées diminue à mesure que l'acidité du milieu augmente. En l'occurrence, les quantités des $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et des $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ augmentent pour devenir les espèces prédominantes dans le milieu réactionnel [69]. Par conséquent, la dégradation de la FA diminue à mesure que la concentration de l' HCl et de l' H_2SO_4 augmente.

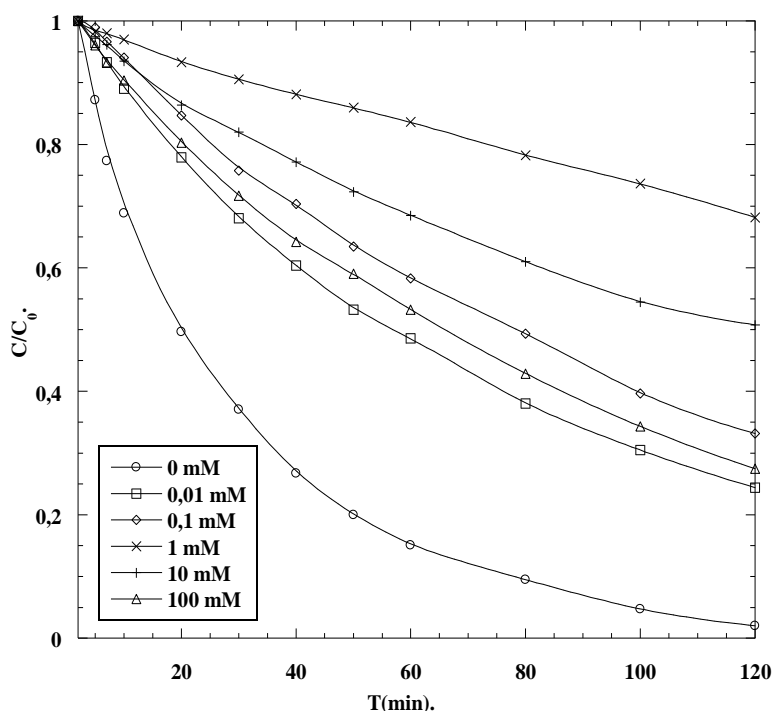


Figure II.35. Effet de la présence de l' H_2SO_4 sur la dégradation de la FA.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$ $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

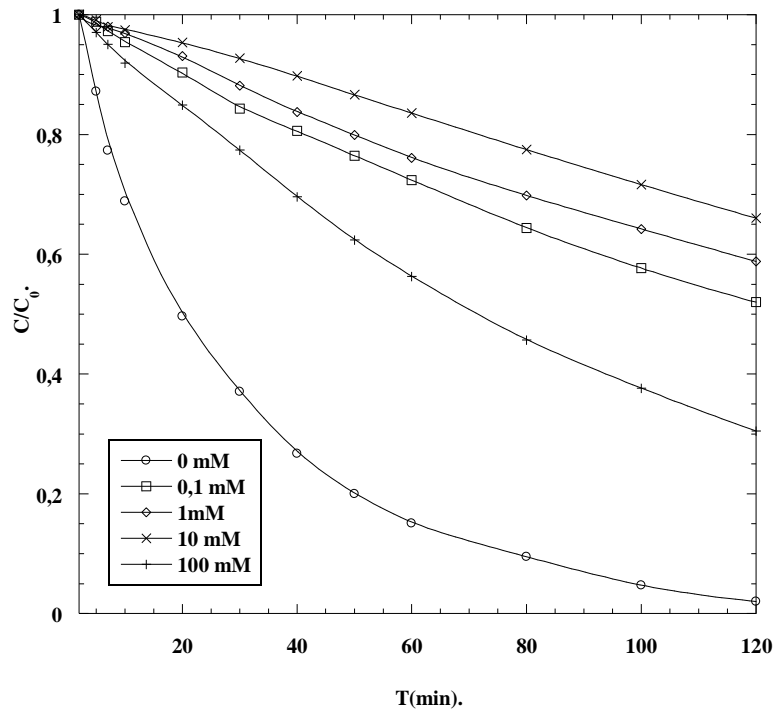


Figure II.36. Effet de la présence de l'HCl sur l'oxydation de la FA. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100$ mL; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$).

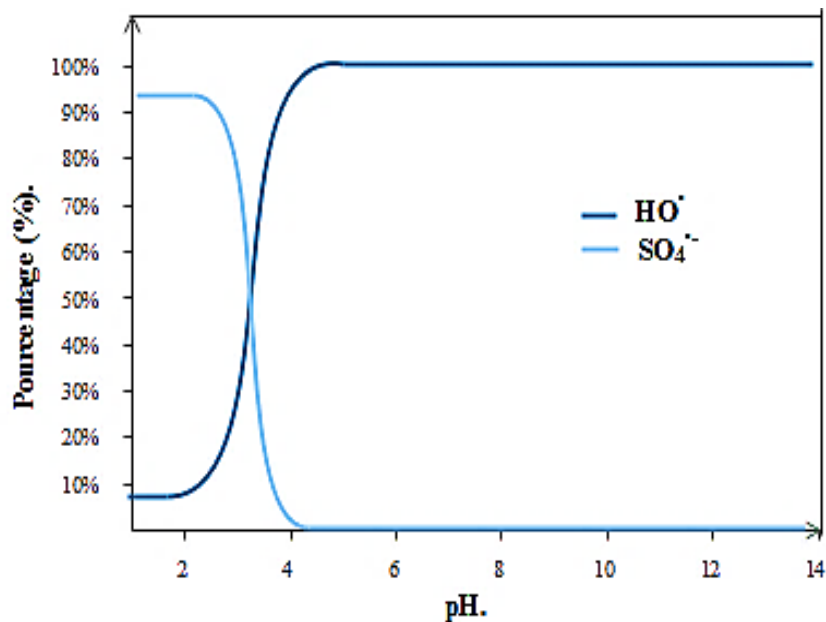


Figure II.37. Répartition des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec HO^\bullet selon le pH [69].

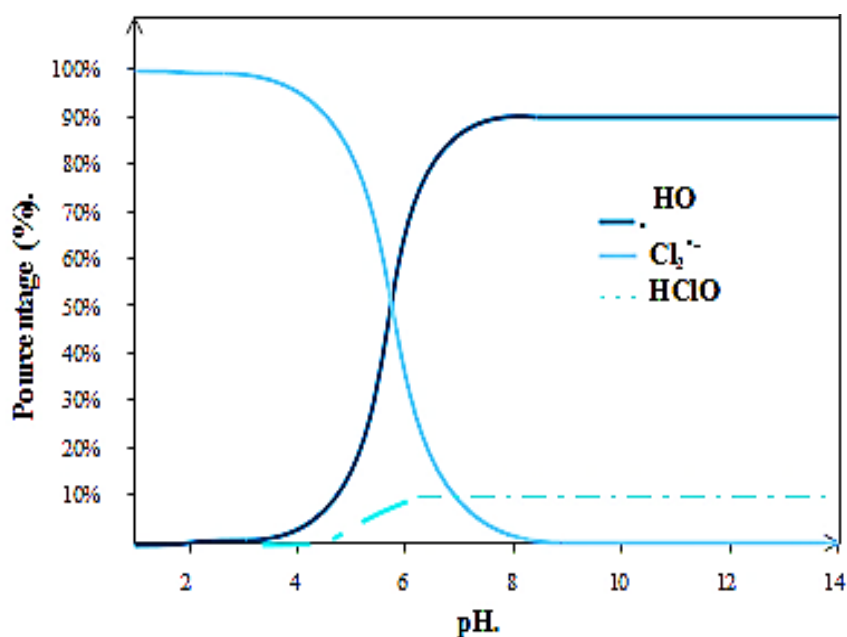


Figure II.38. Répartition des radicaux $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ avec HO^{\bullet} selon le pH [69].

L' H_3PO_4 possède un pKa égal à 3 et peut se dissocier en fonction du pH en plusieurs formes hydrogénées des ions de phosphate (figure II.38) [70]. Il est, donc, primordiale de sélectionner avec précision les espèces de phosphate impliquées dans la manifestation du système oxydant. A partir de la figure, les ions H_3PO_4 et H_2PO_4^- semblent être impliquées dans l'inhibition de la dégradation de la FA, car leurs gammes de pH coïncident avec celle de la présente étude (pH <6).

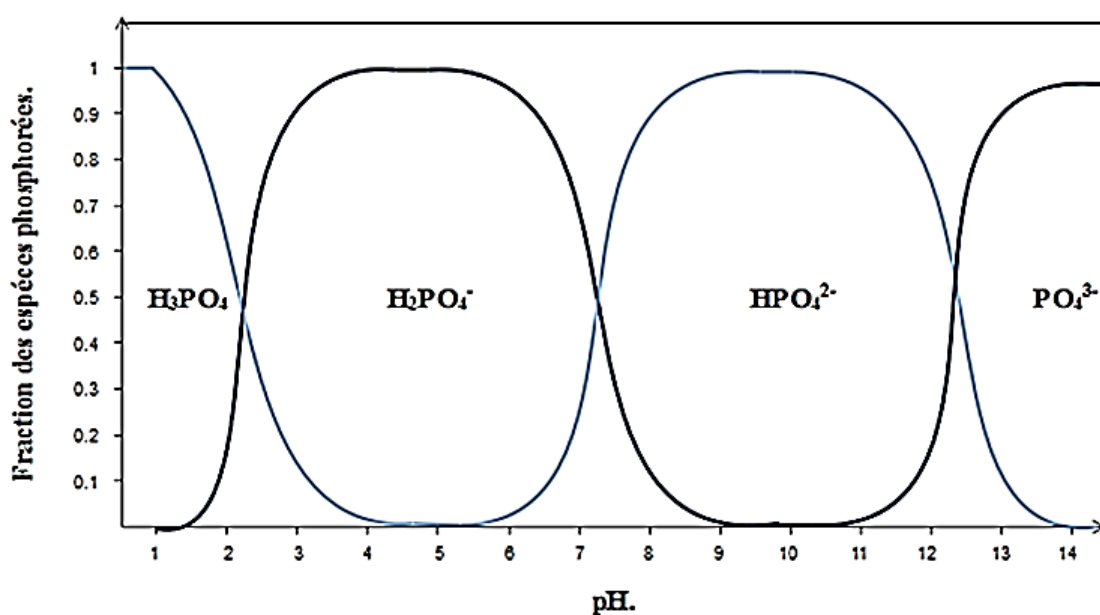


Figure II.39. Différenciation des espèces issues de la décomposition de l'acide phosphorique en fonction du pH [70].

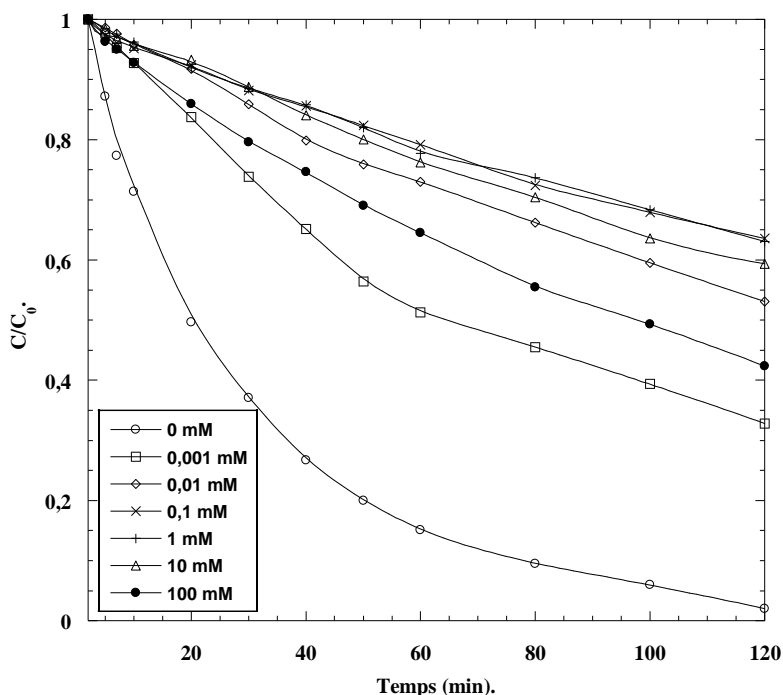
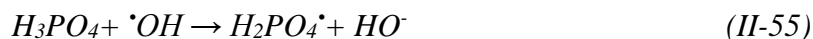
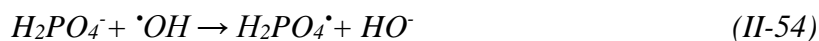


Figure II.40. Effet de la présence de l' H_3PO_4 sur le taux de dégradation du colorant.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$).

Les ions H_3PO_4 et H_2PO_4^- réagissent avec les HO^\bullet donnant lieu à des radicaux phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$) (Éqs.II.54 et II.55) [71,72]. Comparé à l' HO^\bullet , l' $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ possède un pouvoir oxydant plus faible et une durée de vie plus longue [73,74]. Dans le milieu réactionnel, les $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ rivalisent avec les HO^\bullet pour l'oxydation de la FA conduisant à l'inhibition de la réaction d'oxydation de la FA (figure II.40). Il est, également, rapporté que l' $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ constitue la principale espèce prédominante dans la zone de pH inférieure à 5 [75].



Contrairement à la littérature, le HNO_3 inhibe la dégradation de la FA par $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ comme le montre la figure II.41.

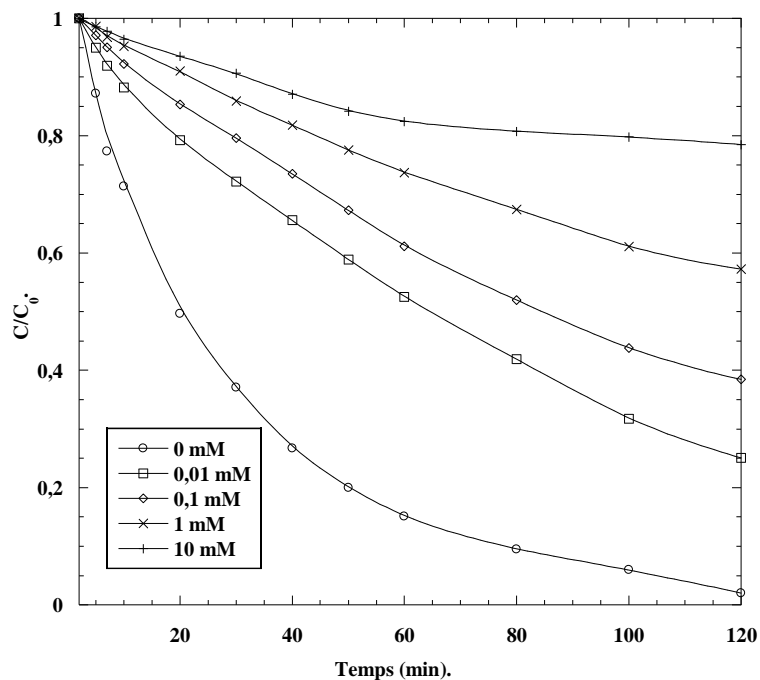


Figure II.41. Effet de la présence de l' HNO_3 sur l'oxydation du colorant. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$ $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Une étude comparative entre les acides inorganiques testés est réalisée pour une concentration de $0,01 \text{ mM}$. Le résultat est illustré sur la figure II.42 montrant que l' H_3PO_4 est l'acide inorganique qui affecte le plus l'efficacité du procédé employé. Il peut également être déduit que l' HNO_3 et l' H_2SO_4 affectent de la même manière l'oxydation de la FA.

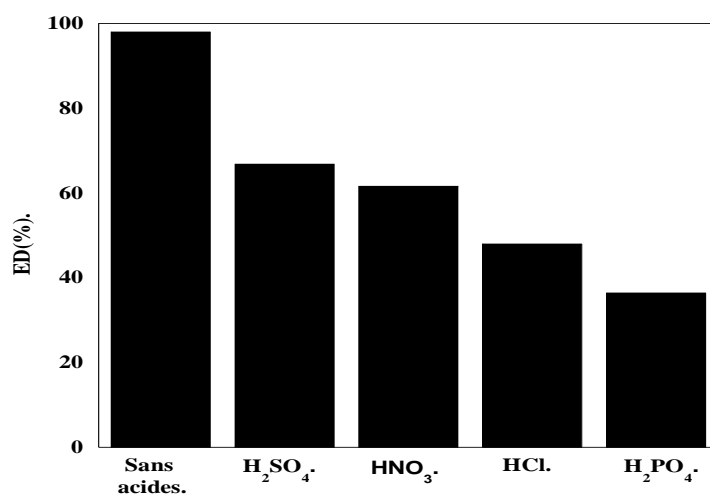
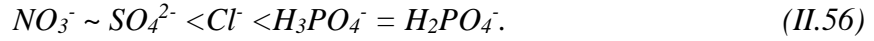


Figure II.42. Efficacité d'oxydation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\text{-Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction des acides ajoutés.

Après 120 minutes de réaction, les ED sont de 97,97% à 66,84%, 61,56 %, 48% et 36,44% pour l'H₂SO₄, l'HNO₃, l'HCl et l'H₂PO₄, respectivement. Les anions inorganiques en milieu acide affectent la dégradation de la FA de la séquence suivante :



II.2.3 Catalyse de l'oxydation du FA en utilisant le persulfate

II.2.3.1 Effet des paramètres opératoires

II.2.3.1.1 Effet de la masse du catalyseur

Des expériences sont réalisées en faisant varier la masse du catalyseur de 0,002 mg jusqu'à 0,05 g. La figure II.43 représente les résultats de l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation de la FA en utilisant le système [HP₂W₁₅Mo₃]-Co²⁺/PS. D'après la figure, il est peut-être constaté que le PS, sans activation, n'a pas réagi avec le composé organique, contrairement au PS activé.

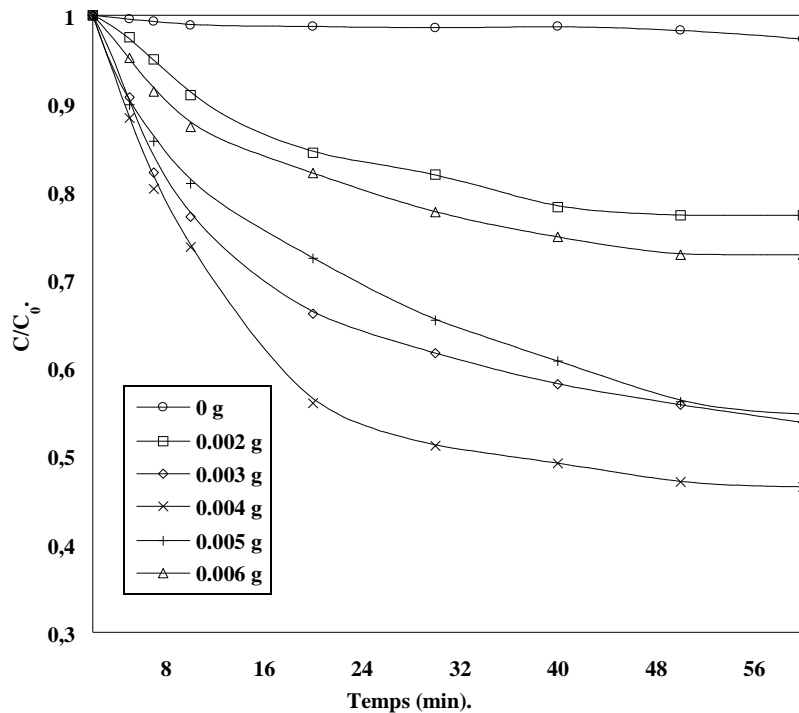
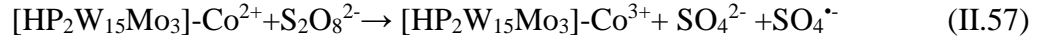


Figure II.43. Effet de la masse de l'HP₂W₁₅Mo₃CO_{2,5}O₆₂, 20 H₂O sur la dégradation de la FA. (Conditions : V_{Sol} = 100 ml ; C_{PS} = 49 μM ; C_{FA} = 10 mg L⁻¹ ; pH=5,8 ; T= 25 ± 2 °C).

L'augmentation de la quantité du catalyseur ajoutée de 0,002 g jusqu'à 0,004 g a permis de promouvoir la dégradation de la FA. Les ED sont de 22,69 %, 46,16 %, 53,46 % pour des

masses de catalyseur égales à 0,002 g, 0,003 g et 0,004 g, respectivement. Les résultats trouvés sont dus à l'activation du PS par le Co conduisant à la génération des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ ($E^\circ=2,6$ V) (Eq.II.57) [77,78].



En plus des $SO_4^{\cdot-}$, les HO^{\cdot} ($E^\circ=2,8$ V) peuvent être formés. Ils sont en résultat de la convention des $SO_4^{\cdot-}$ à partir de la réaction avec l' H_2O (Eq.II.58) [79]. Les $SO_4^{\cdot-}$ et les HO^{\cdot} sont des entités extrêmement réactives vis-à-vis les polluants organiques. Sauf que les HO^{\cdot} sont moins sélectifs [96].



Pour des masses de catalyseurs supérieures à 0,004 g, la dégradation de la FA diminue. En effet, les efficacités descendent jusqu'à 45,23 % et 27,16 % pour 0,005 g et 0,006 g respectivement. Selon la figure II.43, La réaction de dégradation de la FA ralentie à cause de l'excès des Co^{2+} qui piège les radicaux sulfates $SO_4^{\cdot-}$ (Eq.II.59) [80,81].



Pour la dégradation de la FA par le système $[HP_2W_{15}Mo_3]-Co^{2+}/PS$, la masse optimale du catalyseur est de 0,004 g correspondante à une ED de 53,23 %.

II.2.3.1.2 Effet de la concentration du PS

Des solutions de la FA sont soumises à un traitement d'oxydation en utilisant 0,004 g de $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}$, 20 H_2O . Cette quantité est utilisée pour activer des concentrations de PS allant de 20 μM à 100 μM . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.44. Les ED suivantes : 3,98 %, 20,59 %, 53,48 % sont enregistrées pour des concentrations de PS égales à 20 μM , 30 μM et 49 μM , respectivement. En augmentant la concentration de PS jusqu'à 49 μM , les forces de collisions entre l'oxydant et les Co^{2+} augmentent. Ce fait contribue à l'accélération de la génération des $SO_4^{\cdot-}$ [82]. Cependant, des réactions indésirables entre le PS et les $SO_4^{\cdot-}$ sont devenues significatives avec l'augmentation de la concentration du PS. Elles entraînent la consommation de l'oxydant (Eqs.II.60-II.61) [83, 84]. Par conséquent, les ED diminuent jusqu'à 25,5% et 0,97 % pour des teneurs en PS égales à 60 μM et 100 μM respectivement.



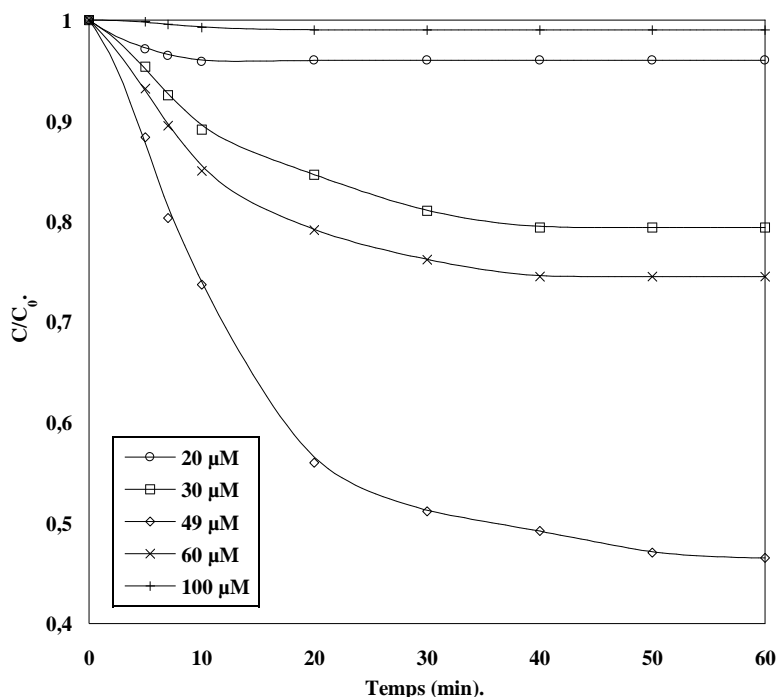


Figure II.44. Effet de la concentration du PS sur la dégradation de la FA en fonction du temps.

(Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ ml}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $m_{\text{cat}} = 0,004 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,8$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

II.2.3.1.3 Effet de la concentration de la FA

Dans les mêmes conditions opératoires, des solutions aqueuses à différentes concentrations de la FA (de 2 mg L^{-1} à 30 mg L^{-1}) sont traitées.

La figure II.45 représente les résultats de la dégradation. La dégradation du polluant atteint son optimum lorsque la concentration initiale en FA est égale à 10 mg L^{-1} .

De plus, la dégradation de la FA ralentit pour des concentrations inférieures à 10 mg L^{-1} . Les ED diminuent jusqu'à 27,30 % et 19,88 % pour des concentrations de FA égales à 12 mg L^{-1} et 15 mg L^{-1} , respectivement. Ceci est lié au fait que les faibles concentrations du colorant favorisent la génération des réactions parasites dues à l'excès du PS [85]. Ces réactions consomment les radicaux libres ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ et HO^{\cdot}) et réduisent l'efficacité de la décoloration [86].

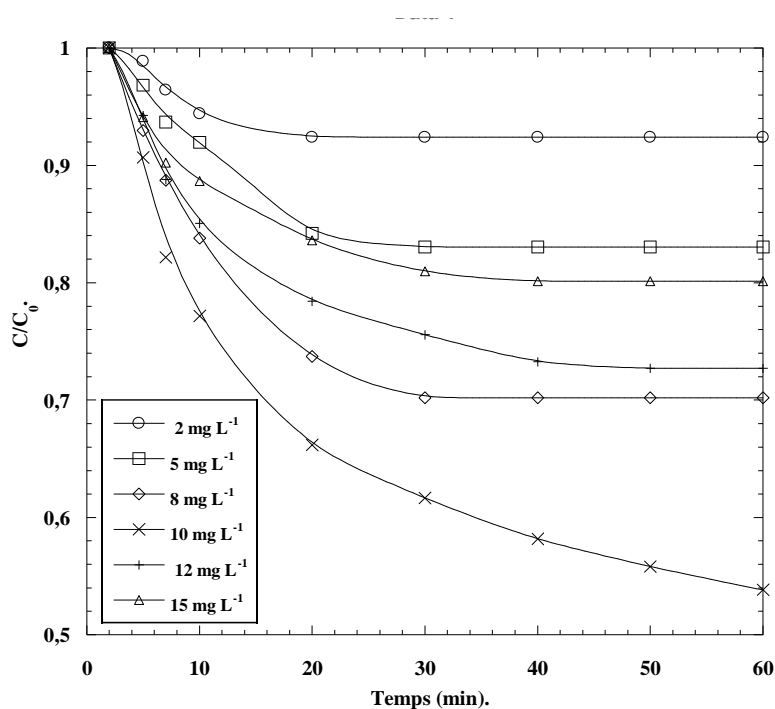


Figure II.45. Effet de la concentration de la FA sur son dégradation en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$; $C_{\text{PS}} = 49 \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,004 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,8$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Au-delà de 10 mg L^{-1} , l'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue les performances du procédé. Ce phénomène revient au manque de la quantité des HO^\bullet et des $\text{SO}_4^{\bullet-}$ [87].

II.2.3.1.4 Effet du pH

L'oxydation catalytique de la FA par le système a montré une dépendance au pH initial. La dégradation du colorant augmente à mesure que le pH initial augmente de 3 à 6 (figure II.46). À $\text{pH}=6$, l'ED atteint 53,48 %, après 60 min de l'oxydation. Cette valeur est 1.6 fois plus élevée que celle de $\text{pH}=3$.

Afin de comprendre ce phénomène, la variation du pH au cours du processus est surveillée. Dans le cas des pH initial allons de 3 à 5, le pH de la solution a diminué rapidement jusqu'à environ 3. Par contre, la chute du pH de la solution a pris 50 minutes avant d'atteindre la valeur de 3, dans le cas de pH initial naturel.

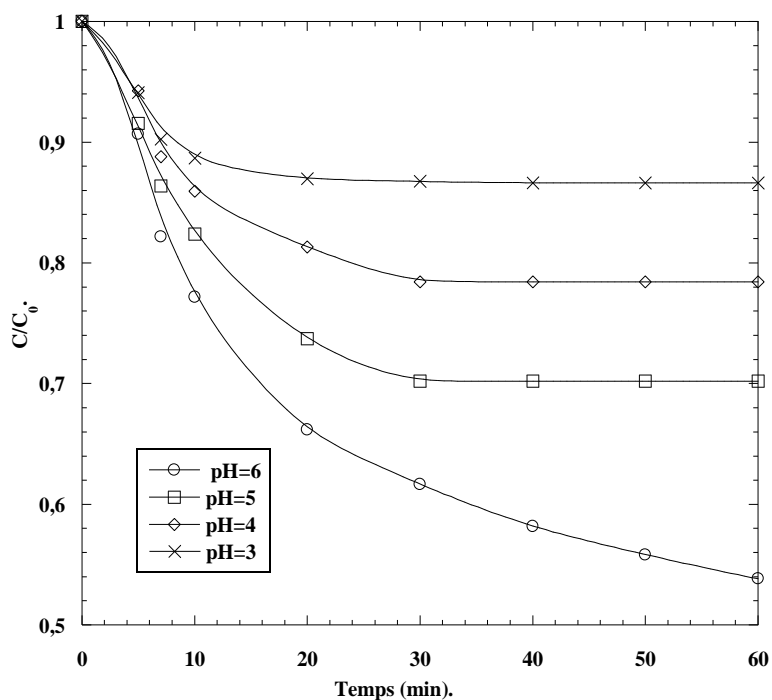
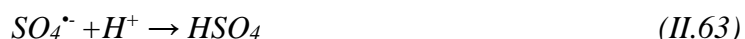


Figure II.46. Effet de de la variation du pH sur le taux de dégradation de la FA en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ ml}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{PS}} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,004 \text{ g}$; $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

En condition acide ($\text{pH} < 5$), les ions d'hydrogènes agissent comme piègeurs des radicaux sulfates et hydroxyles (Eqs.II.62 et II.63), ce qui limite la dégradation du composé organique [87].



II.2.3.1.5 Effet de la température

La température est un moyen efficace pour activer le PS. Cependant, les demandes des apports d'énergie élevées rendent cette opération inapplicable pour la restauration de grandes échelles. En ce qui concerne cette étude, l'augmentation de la température imposée au système appliqué de 25 à 60°C a montré une amélioration négligeable de dégradation (Figure II.47). Ces résultats sont en bons termes avec ceux trouvés dans la littérature [88]. Au-delà de 40°C, l'ED est atténué jusqu'à atteindre 51,44% pour une température de 60°C. L'augmentation de la température peut accélérer les réactions secondaires, spécialement, la recombinaison des radicaux libres [89].

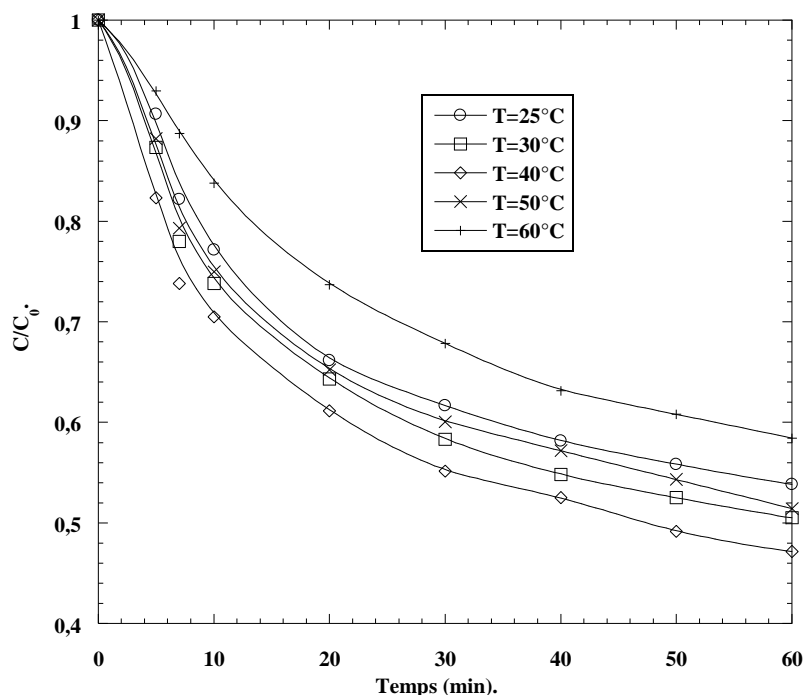


Figure II.47. Effet de la variation de la température sur le taux de dégradation de la FA en fonction du temps. (Conditions : $V_{\text{sol}} = 100 \text{ ml}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{PS}} = 49 \text{ } \mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0,004 \text{ g}$; $\text{pH} = 5,8$).

II.2.3.2 Mécanisme réactionnel

Les $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et les HO^{\cdot} sont généralement considérés comme des oxydants à grands potentiels d'oxydation. Afin de déduire le mécanisme d'oxydation de la FA, il est nécessaire de confirmer les espèces radicalaires dominantes dans le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$. Pour cela, deux de capteurs de radicaux libres, y compris : l'éthanol et le t-butanol, sont utilisés.

Les effets d'inhibition des deux alcools employées sont révélateurs des rôles des $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et des HO^{\cdot} dans l'opération. L'éthanol contient de l'hydrogène α , qui agit comme un piègeur de $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et d' HO^{\cdot} au même temps. En effet, Les constantes de vitesse de réaction de l'éthanol avec les $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et les HO^{\cdot} sont respectivement : $1,6 \text{ e}^{7,7} 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $1,2 \text{ e}^{2,8} 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En revanche, le t-butanol est généralement utilisé comme piègeur d' HO^{\cdot} seulement. Ceci est dû à sa constante de vitesse de réaction avec l' HO^{\cdot} ($3,8 \text{ e}^{7,6} 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) qui est d'environ 418 e^{1900} fois supérieur à celle avec des $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($4,0 \text{ e}^{9,1} 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [90-92].

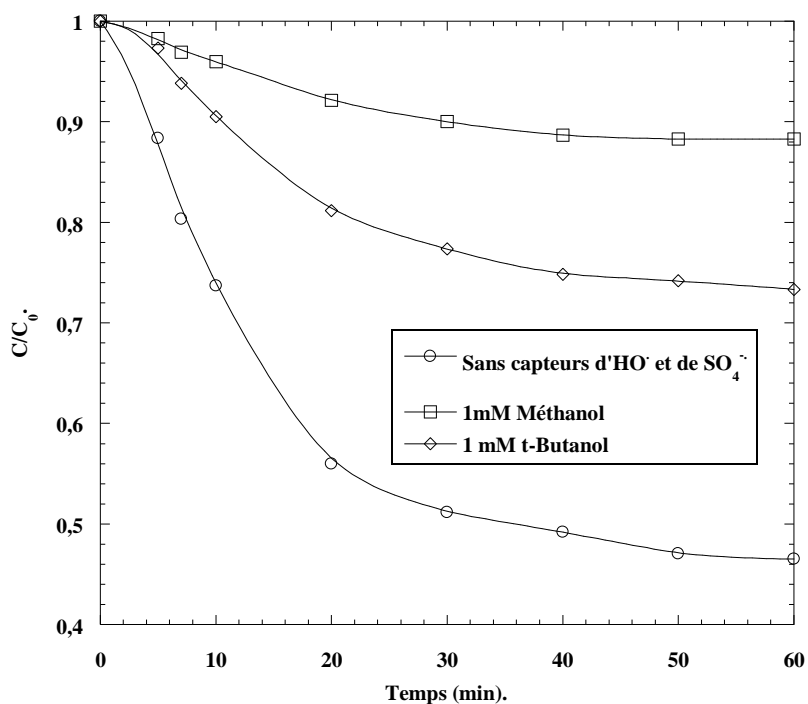


Figure II.48. Effet des capteurs de radicaux libres sur la décoloration de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$.

Comme il peut être constaté d'après la figure II.48, en absence de piègeurs de radicaux le C_t/C_0 et l'ED initiaux sont, respectivement, de 0,46 % et 53,48%. Après 60 minutes, le processus d'oxydation est inhibé lors de l'application des piègeurs de radicaux dans le système réactionnel. Par exemple, en présence 1 mM d'éthanol et de t-butanol, le taux de décoloration est tombé à 0,73 et 0,82, respectivement.

La présence de deux capteurs de radicaux a, également, conduit à une baisse des ED respective à 26,66% et 11,73%. Il est donc clairement indiqué que l' HO^\bullet est l'espèce oxydante prédominant l'oxydation de la FA par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$.

II.2.4 Comparaison entre les systèmes d'oxydation étudiés

Dans ce travail, la FA est oxydée par deux différents systèmes d'oxydation : l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$. $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ et l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$. Pour un maximum d'ED, ces derniers procèdent dans les mêmes conditions opératoires à l'exception de la masse du catalyseur. En effet, la masse optimale du système basé sur l'activation de l' H_2O_2 est de 0,001g, tandis que 0,004 g est celle du système basé sur l'activation du PS.

De plus, les durées de l'oxydation de la FA par les deux systèmes ne sont pas identiques. Compte tenu de ces faits, une étude comparative entre les deux systèmes d'oxydation l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ et l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/PS est réalisée. Le but de la présente approche est de pouvoir déduire le meilleur système pour l'élimination de la FA.

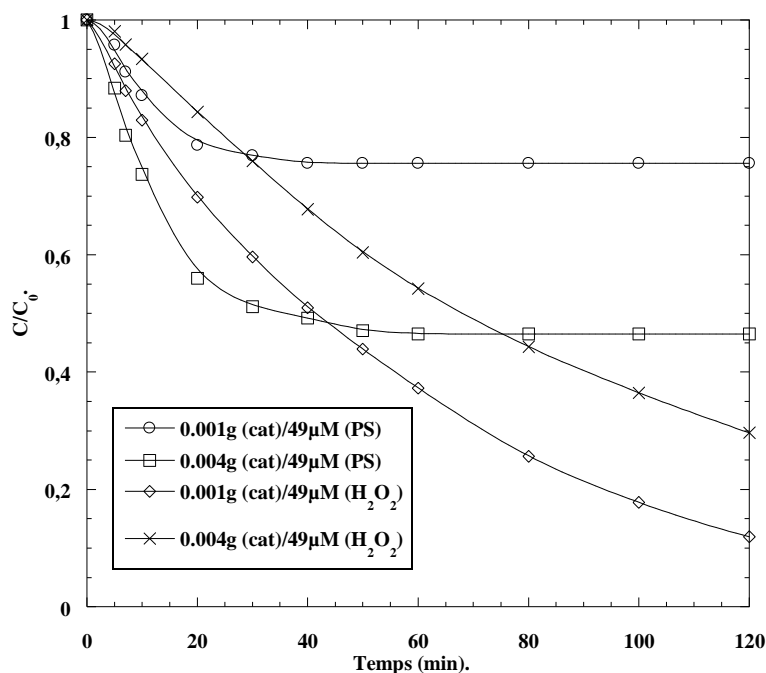


Figure II.49. Comparaison entre l'oxydation de la FA par le système HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}, 20H₂O/PS et HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}, 20H₂O/H₂O₂.

(Conditions : V_{Sol} = 100 ml ; C_{FA} = 10 mg L⁻¹ ; C_{PS} = 49 µM ; m_{cat} = 0,004 g ; pH = 5,8).

Tableau II. 5. Comparaison entre les valeurs de l'ED de l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/PS et l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂.

Système d'oxydation de la FA	Masse du catalyseur (g)	Durée de l'oxydation (min)	ED (%)
HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ Co _{2,5} O ₆₂ , 20H ₂ O/PS	0,004	75	55,05
		120	53,48
	0,001	30	23,07
		120	24,42
HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ Co _{2,5} O ₆₂ , 20H ₂ O/H ₂ O ₂	0,004	75	55,75
		120	70,32
	0,001	30	40,38
		120	97,97

Les paramètres clés sur lesquels la comparaison se base sont la masse du catalyseur et le temps de l'oxydation. Les résultats sont représentés dans la figure II.49. Les principales observations tirées de cette figure sont rangées dans le tableau II.5. À partir des données exposées par ce dernier, plusieurs discussions peuvent être apportées, à savoir :

Après 30 minutes d'oxydation et pour 0,001 g de catalyseur : l'ED du système basé sur l'activation du PS (23,07 %) est environ 1,75 fois inférieur à celle de système basé sur l'activation de l' H_2O_2 (40,38 %). Ce résultat est dû au pouvoir oxydant de l' HO^\bullet par rapport à celui du $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

Après 120 minutes d'oxydation et pour 0,001 g de catalyseur : l'ED du système basé sur l'activation du PS se stabilise dans la même valeur de l'ED (24,42 %). Tandis que l'ED de l'autre système augmente jusqu'à de 97,97%. Pour les mêmes masses du catalyseur, la stabilisation de l'ED de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$ après 60 min est à cause de la diminution du pH au fil du temps de l'oxydation favorisant la recombinaison des radicaux libres (Effet de pH).

Après 75 minutes d'oxydation et pour 0,004 g de catalyseur : l'ED du système basé sur l'activation du PS (53,48 %) est sensiblement égale à l'ED du système basé sur l'activation d' H_2O_2 (55,75 %). Dans ce cas, 0,004 g est la masse du catalyseur optimale pour l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{PS}$. Par contre, elle constitue un excès de masse du catalyseur par rapport à l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ provoquant les réactions de consommation des HO^\bullet et la décomposition de l' H_2O_2 .

Après 120 minutes d'oxydation et pour 0,004 g de catalyseur : Même si 0,004 g de catalyseur constitue un excès de masse pour le système basé sur l'activation d' H_2O_2 , son ED a augmenté jusqu'à de 70,30 %. Tandis que l'ED du système basé sur l'activation du PS se stabilise dans presque la même valeur d'ED (53,48 %). La principale cause de ce résultat est l'incapacité du PS à réduire le $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]-\text{Co}^{2+}$. Ceci conduit au blocage de la réaction d'oxydation qui assure la production des radicaux libre. À l'opposé du PS, l' H_2O_2 réduit réduction des Co^{3+} assurant la production de l' HO^\bullet . Ce qui justifie le fait que l'oxydation de la FA par l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ dépasse la durée de 60 min jusqu'à une totale décoloration à 120 min.

L'ensemble des arguments avancés pour expliquer les résultats de la comparaison permet de déduire que l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ est le meilleur système utilisé pour l'oxydation de la FA.

II.3 Conclusion

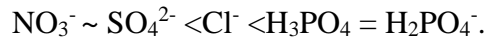
Dans cette partie, un nouvel HPA substitué au Co est synthétisé et caractérisé par l'EDX, le IRFT, le RMN ^{31}P , la CV et le XRD. En effet :

- À partir de l'EDX, l'incorporation des Co^{2+} dans la structure de l'hétéropolyacide est confirmée ainsi que la formule ' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ ' a été attribuée au composé synthétisé ;
- La présence des bandes caractéristiques de la structure de Dawson sont vérifiées par la spectroscopie IRFT ce qui indique que l'incorporation du Co dans l'hétéropolyacide n'a pas modifié sa structure ;
- La RMN P^{31} a permis de vérifier le degré de pureté des composés synthétisés avec une proportion négligeable en impuretés ;
- L'analyse de la structure de l'HPA par DRX a permis de confirmer la structure de Dawson et de confirmer la position du cobalt substitué qui se situe dans la maille extérieure de la structure.

L'activité catalytique de l' $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 24\text{H}_2\text{O}$ est, ensuite, évaluée à travers les systèmes d'oxydation catalytique basé sur l'activation de l' H_2O_2 pour l'enlèvement de la FA. Les principaux résultats sont présentés comme suit :

- 97,97% d'ED 10 mg L^{-1} de la FA est atteinte, après 120 min, avec 0,001 g de catalyseur et 49 μM d' H_2O_2 à pH naturel et à température ambiante.
- Les HO^\bullet générés par le système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ sont définis comme étant l'espèce active contrôlant la dégradation de la FA.
- La combinaison du système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ avec la lumière UV (à 365 nm) a réduit trois fois le temps de dégradation de la FA ;
- La possibilité de la récupération du catalyseur est vérifiée et le catalyseur réutilisé est stable après le deuxième cycle ;
- La dégradation du colorant à 65°C est deux fois meilleure, comparant à celle obtenue à 25°C ;
- L'addition de la matière organique au système $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ a révélé une diminution significative du taux de la dégradation, à l'exception de l'AA. Ce dernier a montré un effet à la fois antioxydant et pro oxydant, en fonction de sa concentration ;

- L'ajout des ions minéraux a montré une alternance alarmante du processus étudié, surtout en milieu acide. Pour 0,001 mM, les anions inorganiques affectent la dégradation de la FA selon la séquence suivante :



L'activité catalytique l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 24H₂O est, de nouveau, évaluée à travers le systèmes d'oxydation catalytique basé sur l'activation de PS pour l'oxydation de la FA. Les résultats trouvés sont :

- 53,97% d'ED est atteinte après 60 min avec 0,004 g du catalyseur et 49 µM d'H₂O₂ à pH naturel et à température ambiante ;
- La génération des HO[•] et des SO₄[•] par le HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/PS est confirmée et l'HO[•] identifié comme l'espèce active contrôlant la dégradation de la FA en pH naturel.

À la fin de cette partie, une étude comparative entre les ED des deux systèmes employés pour la dégradation du colorant est effectuée. À partir de cette dernière, l'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ est déduit comme étant le meilleur système pour l'élimination de la FA

II.4 Références Bibliographiques

- [1] P Ciabrini, R Contant, JM Fruchart. Relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca(molybdotungsto) diphosphate anions. *Polyhedron*, 111: 229-1233 (1983).
- [2] N Zabat, M Abbessi, R Kherrat, N Jaffrezicrenault, S Zougar, A Grid. Elaboration of an impedancemetric sensor for cobalt detection by polymeric membrane incorporating a heteropolyanion of Dawson type. *Materials Science and Engineering C*, 28: 1006–1009 (2008).
- [3] HM Ali, SF Shehata, KMA Ramadan. Microbial decolorization and degradation of crystal violet dye by *Aspergillus niger*. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13: 2917-2926 (2016).
- [4] MA Mohammed, A Ibrahim, A Shitu. Batch removal of hazardous safranin -O in wastewater using pineapple peels as an agricultural waste based adsorbent. *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*. 2 : 128-133 (2014).
- [5] S Merouani, Dégradation sonochimique de la Rhodamine B en solutions aqueuses : Effets des ions hydrogénocarbonates et carbonates et des matrices complexes, Mémoire de magistère, Université de Annaba, (2010).
- [6] R Li, Y Gao, X Jin, Z Chen, M Megharaj, R Naidu. Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 438:87–93(2015).
- [7] Y Yavuz, AS Koparal, A Artık, ÜBÖğütveren, Phenol degradation in a bipolar trickle tower reactor using boron-doped diamond electrode. *Desalination*, 249: 828–831(2009).

- [8] M Ahmadi, J Behin, AR Mahnam. Kinetics and thermodynamic of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84. *Journal of Saudi Chemical Society*. 20 : 644-650 (2016).
- [9] V Flotron. La Réaction De Fenton comme Procédé De Réhabilitation Dans Le Traitement Des Eaux : Application à La Dégradation Des Hydrocarbu- res Aromatiques Polycycliques Dans Les Eaux Et Les Bouesrésiduaire, Agronomic national institut, thèse de doctorat, Université de Paris, 2004.
- [10] J Chen, L Zhu. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuffin water with hydroxyl-Fe pillared bentonite, *Catal. Today*. 126:463–470 (2007).
- [11] ME Haddad, A Regti, MR Laamari, R Mamouni, N Saffaj. Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *J Mater Environ Sci*. 5: 667–674.3 (2014).
- [12] RW Sabnis. *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*. Hoboken: New Jersey, 2010.
- [13] O Bechiri, M Abbessi, R Belghiche, L Ouahab. Wells–Dawson polyoxometalates $[\text{HP}_2\text{W}_{18-n}\text{Mo}_n\text{O}_{62}] \text{Fe}_{2.5}, x\text{H}_2\text{O}$; $n = 0, 6$: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for oxidation of dyes. *Comptes Rendus Chim*, 17: 135–140 (2014).
- [14] M. Abbassi. Synthèse et propriétés des hétéropolyanions vanado-molybdo-tungsto-phosphorique pour application dans la catalyse de l'oxydation. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, (1989).
- [15] R Massart, R Contant, JM Fruchart, JP Ciabrini, M Fournier. Phosphorus 31-NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift *Inorg Chem*, 16: 2916-2921(1977).
- [16] R Belghiche, O Bechiri, M Abbessi, S Golhen, Y L Gal, L Ouahab. 2D and 3D Polymeric Wells–Dawson Polyoxometalates: Synthesis, Crystal Structures, and Cyclic Voltammetry of $[(\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{4x}) [\text{H}_{6-2x}\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{Mo}_n\text{O}_{62}] (\text{M} = \text{Cu II}, \text{Co II}, \text{Ni II})$. *Inorg. Chem.*, 48, 6026–6033 (2009).
- [17] L Ruhlmann, L Nadjo, J Canny, R Contant, R Thouvenot. Di- and tetra nuclear Dawson-derived sandwich complexes: Synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behavior. *Eur J Inorg Chem*, 41 : 975–986 (2002).
- [18] R Contant, M Abbessi, J Canny, M Richet, B Keita, A Belhouari, L Nadjo. L Nadjo. Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Complexes Derived from $[(1),2,3\text{-P}_2\text{Mo}_2\text{W}_{15}\text{O}_{61}]^{10-}$ and First Transition Metal Ions. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 62, 567–574 (2000).
- [19] R Contant, RA Thouvenot. reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$). *Inorg. Chim. Acta*. 212: 41–50 (1993).
- [20] T Ueda, Y Nishimoto, R Saito, M Ohnishi; J Nambu. Vanadium(V)-Substitution Reactions of Wells–Dawson-Type Polyoxometalates: From $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) to $[\text{X}_2\text{VM}_{17}\text{O}_{62}]^{7-}$. *Inorganics*, 3 : 355 (2015).
- [21] A Bellague. Etude de la Dégradation des Colorants Organiques de Textile par Photocatalyse, Comparaison avec d'autres Procédés d'Oxydation Avancées (POA). Thèses de doctorat, Université de Telemcen, (2017).
- [22] S Hammami. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [23] J Chen, M Liu, J Zhang, Y Xian, L Jin. Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions. *Chemosphere*, 53: 1131–1136 (2003).
- [24] A Xu, X Li, Z Xiong, Q Wang, Y Cai, Q. Zeng. High catalytic activity of cobalt (II)-triethylamine complex towards orange II degradation with H_2O_2 as an oxidant under ambient conditions. *Catal Commun*, 26: 44–47 (2012).
- [25] N Turrà, U Neuenschwander, A Baiker, J Peeters, I Hermans. Mechanism of the catalytic deperoxidation of tert-butylhydroperoxide with cobalt (II) acetylacetonate. *Chem-A Eur J*, 16: 13226–13235 (2010).
-

- [26] Y Shen, Y Zhou, Z Zhang, K Xiao. Cobalt–copper oxalate nanofibers mediated Fenton degradation of Congo red in aqueous solutions. *Industrial and Engineering Chem*, 52: 153-161 (2017).
- [27] SK Ling, S Wang, Y Peng. Oxidative degradation of dyes in water using $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and Co^{2+} /peroxymonosulfate. *J Hazard Mater*, 178: 385–389 (2010).
- [28] N Ertgay, FN Aca. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arab J Chem*, 10, S1158–S1163 (2017).
- [29] L Zhou, W Song, Z Chen, G Yin. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Sci Technol*, 47: 3833–3839 (2013).
- [30] YS Jung, WT Lim, J Park, Y Kim. Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environ Technol*, 30: 183–190 (2009).
- [31] Y Shen, Z Zhang, K Xiao. Co–Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants via synergistic adsorption and degradation. *RSC Adv*, 59: 1846-91854 (2015).
- [32] F Emami, AR Tehrani-Bagha, K Gharanjig, FM Menger. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye, *Desalination*. 257, 124–128 (2012).
- [33] SP Sun, CJ Li, JH Sun, SH Shi, MH Fan, Q Zhou. Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. *J Hazard Mater*, 161: 1052–1057 (2009).
- [34] N Ertugay, FN Acar Arab. Removal of COD and color from Direct Blue 71 AZO dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study, *J. Chem*. 10, S1158–S1163 (2017).
- [35] A Xu, X Li, Z Xiong, Q Wang, Y Cai, Q Zeng. High catalytic activity of cobalt (II)-triethylamine complex towards orange II degradation with H_2O_2 as an oxidant under ambient conditions *Catalysis, Communications* 26, 44–47 (2012).
- [36] Y Benjelloun, A Lahrichi, S Boumchita, M Idrissi, Y Miyah, K Anis, V Nenov, F Zerrouq, Removal of Crystal Violet by wet oxidation with H_2O_2 over an Iron oxide catalyst synthesized from Fly Ash. *J Mater Environ Sci*, 8: 2259–2269 (2017).
- [37] MK Sahu, RK Patel. Removal of Safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: kinetics and equilibrium studies. *RSC Adv*, 5: 78491–78501 (2015).
- [38] E Kalkan, The Effect of Disintegration by Classical and Advanced Fenton Processes on Minimization and Characteristics of the Wastewater Sludges, M.Sc. Doctorat thesis, Boğaziçi University, 2010.
- [39] S Kaya, Y Asci. Investigation of Color Removal of Sunflower Oil Industrial Wastewater with Fenton Process. *International Journal of Engineering Inventions*. 7: 61-65 (1018).
- [40] F Zaviska, P Drogui, G Mercier, JF Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*, 22 : 535-564 (2009).
- [41] M. Misono. Mixed oxides as catalyst supports, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 176, 157–173 (2013).
- [42] A Balaska, R Belghiche, M H Samar, T Chouchane, R. Haseneder. Synthesis, characterization of cesium and cobalt substituted wells–Dawson heteropolyoxotungstates salts and their photocatalytic applications. *MATEC Web of Conferences.*, 5: 04019 (2013).
- [43] C Tan, N Gao, S Zhou, Xiao Y, Zhuang Z. Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes. *Chem Eng J*, 253: 229–236 (2014).
- [44] F Cataldo. Hydrogen Peroxide Photolysis with Different UV Light Sources Including a New UV-Led Light Source. *New Front Chem*, 23: 99–110 (2014).
- [45] A Tabai, O Bechiri, M Abbessi. Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion. *Int J Ind Chem*, 8: 83–89 (2017).

- [46] A Xu, X Li, S Ye, G Yin, Q Zeng. Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Appl Catal B Environ*, 102: 37–43 (2011).
- [47] M Xiaoqing, Y Su, W Wenzhu, Z Guanyu, L Zhouab. Heterogeneous Fenton-like degradation of phenanthrene catalyzed by schwertmannite biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *RSC Adv*, 7, 21638 (2017).
- [48] Y Qin, L Zhang, T An. Hydrothermal Carbon-Mediated Fenton-Like Reaction Mechanism in the Degradation of Alachlor: Direct Electron Transfer from Hydrothermal Carbon to Fe(III). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 17115–17124 (2017).
- [49] F Zaviska, P Drogui, G Mercier, J. Blais. Procédés D'Oxydation Avancée Dans Le Traitement des Eaux Et des Effluents Industriels : Application, *Revue des sciences de l'eau*, 22, 535–564 (2011).
- [50] Mwebi, NO. Fenton & fenton-like reactions: the nature of oxidizing intermediates involved. Theses, university of Maryland (2005).
- [51] R. Munter, M. Trapido, Y Veressinina. Oxidative decomposition of benzoic acid in the presence of metal ionic catalysts. *Proceedings of Estonian Academy of Sciences Chemistry*, 54: 16–23 (2005).
- [52] C Liwei, L Xuchun, J Zhang, F. Jingyun, H. Yanmi, W Ping, M. Jun. Production of Hydroxyl Radical via the Activation of Hydrogen Peroxide by Hydroxylamine. *Environ Sci Technol*, 49: 10373–10379 (2015).
- [53] C Wu, A D Visscher, I D Gates. Reactions of hydroxyl radicals with benzoic acid and benzoate. *RSC Adv*, 7 : 35776–35785 (2017).
- [54] K Oueslati. Caractérisation et modélisation de la production des radicaux libres oxygénés par la chimie de Fenton dans un milieu mimétique de la viande. *Alimentation et Nutrition*. Thèse de doctorat, Université de France, (2017).
- [55] J Bolobajev, M Trapido, A Goi. Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chemical Engineering Journal*, 281: 566-574 (2015).
- [56] AJ Nappi, E Vass. Hydroxyl radical production by ascorbate and hydrogen peroxide. *Neurotox Res*, 2: 343–355 (1995).
- [57] E Erasmus, JO Claassen, WA Van Der Westhuizen. Catalytic wet peroxide oxidation of formic acid in wastewater with naturally-occurring iron ore. *Water SA*, 42: 442–448 (2016).
- [58] L Kos, K Michalska, R Zylła, J Perkowski. Effect of formic acid on pollutant decomposition in textile wastewater subjected to treatment by the fenton method. *Fibres Text East Eur*, 103 : 135–139 (2014).
- [59] T Mizuno, H Tsuno, H. Yamada. Removal characteristics of organic pollutants in sewage treatment by a pre-coagulation, ozonation and ozone / hydrogen peroxide process. *Ozone Sci Eng*. 30: 263–274 (2008).
- [60] JY Park, IH Lee. Decomposition of acetic acid by advanced oxidation processes. *Environment Protection Engineering*, 26: 387–391 (2009).
- [61] S Haidari, B Kamarehie, A Jafari, B. Birjandi. Oxalic acid degradation from aqueous solution using ozonation process in the presence of magnesium oxide nanoparticles catalyst stabilized on activated carbon. *Int J Env Health Eng*, 5: 23 (2016).
- [62] D Ghime, P Ghosh. Heterogeneous Fenton degradation of oxalic acid by using silica supported iron catalysts prepared from raw rice husk. *J Water Process Eng*, 19: 156–163 (2017).
- [63] L Kos, K Michalska, R Zylła and, J Perkowski. Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the Fenton method. *Environ Prot Eng*, 38: 29–39 (2012).
- [64] J Ma, W Ma, W Song, C Chen, Y Tang, J Zhao, Y Huang, Y Xu Fenton Degradation of Organic Pollutants in the Presence of Low-Molecular-Weight Organic Acids: Cooperative Effect of Quinone and Visible Light. *Environ Sci Technol*, 40 : 618-624 (2006).

- [65] J D 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*, 5: 2285–2293 (2004).
- [66] ZM Abou-Gamra. Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye. *Adv Chem Eng Sci*, 4: 285–291 (2014).
- [67] M Lu, J Chen. Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent. *Chemosphere*. 35: 2285–2293 (1997).
- [68] DJ Whebi, HM Hafez, MH El Masri. Influence of Certain Inorganic Ions and Ligands on Degradation of Methyl Red by Fenton's Reagent. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45: 303-312 (2010).
- [69] JO Silva, VM Silva, VL Cardoso, AEH Machado. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. *J Bra Chem Soc*, 27: 2264–2272 (2016).
- [70] EM Siedlecka, A Wieckowska, P Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *J Hazard Mater*, 147: 497–502 (2007).
- [71] EO Marson, V Paiva, R B Gonçalves, O J Gomes, W N Borges, A E H Machado, A G Trovó. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. *Environ Sci Pollut Res*, 24 : 6176–6186 (2017).
- [72] L Devi, G Munikrishnappa, C Nagaraj, B Rajashekhar. Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red. *S J Mol Catal A Chem*, 374–375: 125–131 (2013).
- [73] GL Truong, JD Laat, B. Legube. Effects of chloride and sulphate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 . *Water Res*, 38: 2383–2393 (2004).
- [74] T Randrianantoandro, R Rakotobe, H Razafimandimbyh. Study of the impact of industrial pollution on rice cultivation in the plain of Laniera in Antananarivo, Madagascar. *Afrique SCIENCE*, 10: 45–60 (2014).
- [75] K Oueslati. Characterization and modeling of oxygen free radical production by Fenton chemistry in a mimetic medium of meat. *These de Doctotat, Université de France*, (2017).
- [76] S Dalhatou, C Pétrier, S Laminsi, S Baup. Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions. *Int. J. Environ Sci Technol*, 12 : 35–44 (2015).
- [77] SS Cencione, MC Gonzalez, DO Mártire. Reactions of phosphate radicals with substituted benzenes. A structure – reactivity correlation study. *J Chem Soc Faraday Trans*, 94: 2933-2937 (1998).
- [78] E Kattel. Application of Activated Persulfate Processes for the Treatment of Water and High-Strength Wastewater, Thesis Tallinn university of technology, (2018).
- [79] J Wang, S Wang. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chem Eng J*, 334: 1502–1517 (2018).
- [80] J Zhang, M Chen, L Zhu. Activation of persulfate by Co_3O_4 nanoparticles for orange G degradation, *RSC Adv*, 6: 758–768 (2015).
- [81] A Tsitonaki, B Petri, M Crimi, H Mosbk, RL. Siegrist, PL Bjerg. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review, *Crit Rev Environ Sci Technol*, 40: 55–91 (2010).
- [82] T Reisner. Application of persulfate for water and wastewater treatment, Doctorat thesis, Tallinn university of Technology, 2016.
- [83] MA Al-Shamsi, NR Thomson. Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron. *Ind Eng Chem Res*, 52: 13564–13571 (2013).
- [84] X Jiang, Y Wu, P Wang, H Li, W Dong. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion. *Environ Sci Pollut Res*, 20: 4947–4953 (2013).

- [85] C Cai, H Zhang, X Zhong, L Hou. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water. *Water Res.*, 66: 473–485 (2014).
- [86] C Liang, ZS Wang, CJ Bruell. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66: 106–113 (2007).
- [87] Y Wang, D Cao, X Zhao. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxy monosulfate activated by CoO_x-doped ordered mesoporous carbon. *Chemical Engineering Journal*. 328: 1112–1121 (2017).
- [88] N Zrinyi, AL Pham. Oxidation of benzoic acid by heat-activated PS: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution, *Water Research*. 120: 43-51 (2017).
- [89] RL Johnson, PG Tratnyek, RO Johnson. PS persistence under thermal activation conditions, *Environmental Science & Technology*. 42: 9350-9356 (2008).
- [90] GP. Anipsitakis, TP Tufano, DD Dionysiou. Chemical and microbial decontamination of pool water using activated potassium peroxy monosulfate. *Water Res.* 42: 2899-2910 (2008).
- [91] SN Su, WL Guo, YQ Leng, CL Yi, ZM Ma. Heterogeneous activation of Oxone by Co_xFe_{3-x}O₄ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *J. Hazard. Mater.* 244: 736-742 (2013).
- [92] E Kattel, N Dulova. Ferrous ion-activated persulphate process for landfill leachate treatment: removal of organic load, phenolic micropollutants and nitrogen. *Environ. Technol.* 38: 1223–1231 (2017).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un nouvel HPA de type Dawson substitué au cobalt pour applications dans la catalyse de l'oxydation d'un polluant toxique. Le choix du polluant est porté sur un colorant anionique appartenant à la classe des triphénylméthanes, nommé Fuchsine Acide (FA). L'HPA de type Dawson substitué au cobalt est synthétisé avec succès. Les principales caractéristiques de ce dernier sont déterminées à l'aide d'un ensemble d'analyses spectroscopiques y compris : EDX, MEB, FTIR, IRM P³¹, CV et EDX. Le spectre EDX permet de confirmer l'incorporation du Co²⁺ dans la structure hétéropolyacide et la formule 'HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O' lui est désignée.

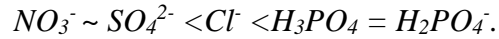
L'analyse par spectroscopie FTIR a montré que l'incorporation du cobalt dans l'hétéropolyacide ne modifiait pas sa structure. L'analyse par RMN P³¹ a prouvé que le HPA est un produit pur avec une proportion négligeable d'impuretés. L'analyse CV de l'H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂, 24H₂O et HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 24H₂O a révélé que le composé substitué par le Co présente une activité électrochimique importante. L'analyse de la structure du HPA par le DRX a confirmé la structure de Dawson et a indiqué sa position. En effet, il se situe dans la maille extérieure de la structure. Ensuite, l'activité catalytique du HPA synthétisé a été évaluée à travers deux systèmes d'oxydation FA aqueuse. Le premier système est basé sur la génération des HO[•] (HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂). L'autre système reposant sur la génération simultanée d'HO[•] et SO₄^{•-} (HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/PS).

L'étude de l'oxydation de la FA en milieu aqueux par HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ a atteint une ED de 97,97 %, après 120 min, avec 0,001 g de catalyseur et 49 μM d'H₂O₂ au pH naturel. Dans ce système, les HO[•] sont définis comme l'espèce active contrôlant l'oxydation de la FA. La combinaison du HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ avec de la lumière UV à 365 nm a réduit le temps de dégradation de la FA jusqu'à 40 min. En fin de traitement, le catalyseur a été récupéré puis réutilisé dans l'oxydation de l'FA montrant que le HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O est stable après le deuxième cycle.

L'effet de la variation de température est aussi investigué. Les expériences ont montré que l'oxydation de la FA à 65°C est deux fois meilleure, comparant à celle à 25°C. La cinétique de dégradation a révélé une relation proportionnelle entre la température et la vitesse de l'oxydation de la FA.

L'addition de la matière organique au système HP₂W₁₅Mo₃Co_{2,5}O₆₂, 20H₂O/H₂O₂ a révélé une diminution de ces performances, à l'exception de l'acide ascorbique. Ceci a montré un effet, à

la fois, antioxydant et pro-oxydant de la FA en fonction de sa concentration. Ensuite, l'addition de la matière inorganique au système $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}$, $20H_2O/H_2O_2$ a montré une alternance alarmante du processus étudié, surtout en milieu acide. En effet, les anions inorganiques, en milieu acide, affectent l'oxydation de la FA par la séquence suivante :



L'étude de l'oxydation de la FA par l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}$, $20H_2O/PS$ se stabilise sur une ED de seulement 53,97 %, après 60 min. Les conditions optimales déterminées sont : 0,004 g de catalyseur et 49 μM de PS, pH naturel et température ambiante. Les HO^\bullet sont aussi l'espèce active contrôlant l'oxydation de la FA.

La comparaison des ED des deux systèmes a montré que le meilleur procédé de traitement de la FA est l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}$, $20H_2O/H_2O_2$. Il présente les avantages suivants :

- il emploie des réactifs satisfaisant aux exigences de la chimie verte ;
- il fonctionne avec un faible apport énergétique et ne nécessite pas des installations compliquées ;
- il garantit l'application inoffensive du cobalt ;
- il évite le problème d'accumulation et de gestion des boues, contrairement au procédé fenton ;
- il fonctionne à pH naturel et évite le problème de lixiviation qui présentent des endommagements incontestables sur l'environnement.

Malgré cela, cette étude prévoit que la présence des composants organiques et inorganiques limite le bon fonctionnement de l' $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}$, $20H_2O/H_2O_2$. Cela ne prouve pas son inefficacité dans le cadre réel. En effet, il pourrait être combiné avec d'autres POA, tels que : la sonocatalyse et la photocatalyse, afin de réduire leurs consommations énergétiques et d'augmenter leurs ED. À l'avenir, les auteurs visent à :

- tester le $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2,5}O_{62}$, $20H_2O$ pour la catalyse des POA, à savoir : l'électrocatalyse, la sonocatalyse et la photocatalyse ;
- élaborer de nouveaux HPA de Dawson ;
- incorporer d'autres HPA dans des processus catalytiques variés ou recombinaisonnés

Annexes



Cobalt-Substituted Heteropolyanion: Synthesis, Characterization, and Application to Oxidation of an Organic Dye in an Aqueous Medium

Selma Bencedira¹ · Ouahiba Bechiri¹ · Meriem Djenouhat^{2,3,4} · Mohamed Boulkra^{5,6}

Received: 7 June 2019 / Accepted: 1 February 2020 / Published online: 18 February 2020
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2020

Abstract

The present work aimed to remove a toxic organic dye using a recyclable Dawson-type heteropolyanion as a green catalyst. Indeed, a novel molybdenum-substituted heteropolyanion $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and characterized by EDX, IR, ^{31}P -NMR and cyclic voltammetry methods. Thereafter, the synthesized catalyst was used in the oxidation reaction of fuchsine acid (FA) by H_2O_2 . As a result, the catalyst exhibited high catalytic activity in the degradation of FA at natural pH and room temperature. The catalytic oxidation efficiency as 97.97% was found after 120 min under catalyst mass of 0.001 g and H_2O_2 concentration of 49 μM . By combining the used process with UV radiation at 365 nm, the FA oxidation time becomes three times lower than that seen in the presence of H_2O_2 only. Moreover, $\cdot\text{OH}$ involvement in dye degradation was confirmed and the H_2O_2 activation mechanism using $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ as catalyst was proposed. The stability of the recovered catalyst of the FA degradation has been confirmed by IR spectroscopy. Therefore, this study can provide an efficient green way of using cobalt catalyst for environmental remediation.

Keywords Heteropolyanions · Catalytic oxidation · H_2O_2 · UV radiation · Fuchsine acid · Green catalyst

1 Introduction

Nowadays, the findings of the low price processes with a quantitative yield without generated wastes are a big challenge in the green chemistry especially for the pollution of the environment by using the catalytic oxidation. From Table 1, hydrogen peroxide (H_2O_2) is an oxidant of a choice. Indeed, it acts on 47.5% of its active oxygen content on substrates

immediately after O_2 (acts with 50% of its active oxygen content) [1, 2]. Both of them generate only water as a waste product which is harmless in terms of danger and toxicity unlike the other oxidants. However, O_2 activation is difficult proceeding with high temperature/or pressure and O_2 oxidation frequently manifest with confined selectivity [1].

H_2O_2 reacts slowly with organic pollutants in like. Therefore, it requires activation [3]. Here, the focus could be on the activation via the cobalt ions. Nonetheless, its dissolution in the water must be strictly regulated because it causes potential pollution; thus, its presence in the water must be strictly regulated [4], as well as is considered as imperative to set the cobalt ions on the support. The use of a recyclable Dawson-type molybdenum-substituted heteropolyanions as a catalyst may prove to be an effective solution to this problem [5, 6].

This study is, therefore, designed to synthesize a new polyoxometalate (POM) by the addition of the cobalt (Co^{2+}) on a heteropolyacid $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Here, the synthesized compound is characterized by different spectroscopic methods namely the EDX, the FTIR, the ^{31}P -RMN, the cyclic voltammetry and XRD. While the homogeneous catalytic oxidation process is investigated using the Co

✉ Ouahiba Bechiri
bechirio@yahoo.fr

¹ Laboratory of LGE, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering Sciences, UBMA, B. P12, 23000 Annaba, Algeria

² LOMOP Research Laboratory, Badji Mokhtar University of Annaba, Annaba, Algeria

³ Process Engineering Department, Badji Mokhtar University of Annaba, Annaba, Algeria

⁴ Chemistry Department, Badji Mokhtar University of Annaba, Annaba, Algeria

⁵ Advanced Systems and Materials Laboratory (LASMA), Physics Department, Badji Mokhtar University, BP 12, 23000 Annaba, Algeria

⁶ Research Center in Industrial Technologies CRTI, PO Box 64, 16014 Cheraga, Algiers, Algeria



Table 1 Oxidants ordered according to its active oxygen content [1]

Oxidant	Active oxygen content (wt%)	Waste product
O ₂	100	Nothing or H ₂ O
O ₂ /reductor	50	H ₂ O
H ₂ O ₂	47	H ₂ O
O ₃	33.3	O ₂
KMnO ₄	30.4	Mn(II) selts
CrO ₃	27	Cr(II) selts
NaOCl	21.6	NaCl
KHSO ₅	10.5	KHSO ₄
NIO ₄	7.5	NIO ₃

POMs as a catalyst for the degradation of the fuchsine acid (FA).

The choice of FA was dictated by the fact that this colorant presents a great toxicity for the environment. This toxicity is due to the presence of aromatic nucleus. Owing to the genotoxicity, neurotoxicity and oral toxicity of FA, it is imperative to remove it from water bodies. FA dye has various industrial applications as color filters, photography films, recording materials, inks, highlighters, explosives, leather and textiles. Its biological application includes detection of enzyme, protein and tumor cell activities. In addition, it is employed as staining agent for finding stains for bacteria, protein, tumor cell and fungi, etc. [7, 8].

The detailed examination of the operating conditions (the catalyst quantity, the oxidant concentration, the pollutant concentration and the reaction pH) is investigated. Noteworthy, the involvement of the ·OH radicals in the FA oxidation dye of the used process is proved. In addition to the using of the process by the mechanism of the dye oxidation, this process is also proposed. Finally, the effect of the UV light is performed by the combination of a UV Lampe (365 nm) with HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O_{62.5}·20H₂O/H₂O₂ system and the possibility to recover the catalyst after verifying the reaction.

2 The Experimental Part

2.1 The Preparation and the Characterization of the Catalyst

The heteropolyanion precursor H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·24H₂O, as well as their acid forms, are synthesized according to the published procedures [8], and their purity is confirmed by the FTIR and the ³¹P-NMR spectroscopy.

Figure 1 represents a schematic strategy diagram synthesis of the H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·24H₂O·α-P₂W₁₈O₆₂·20H₂O is prepared from a mixture of the Na₂WO₄ and the H₃PO₄ solutions, and hence the formed het-

eropolyanion is recovered after the precipitation by the KCl. The addition of the Na₂CO₃ on the α-P₂W₁₈O₆₂·20H₂O leads to obtaining the tetra species vacant Na₁₂P₂W₁₅O₅₆·22H₂O [9]. The incorporation of the molybdenum ions into the lacunary species Na₁₂P₂W₁₅O₅₆·22H₂O is then performed in an acidic medium forming the H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·24H₂O·H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·24H₂O is prepared by the extraction with the ether in the hydrochloric acid medium according to the methods described in the literature [10] The HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O_{62.5}·20H₂O is prepared starting from the lacunary compound H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·24H₂O according to the following protocol:

All the experimental solutions are desecrated thoroughly by bubbling pure N₂ into the solutions for 10 min. All the cyclic voltammograms are recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹. All the experiments are performed at room temperature.

The synthesized heteropolyanion was characterized by energy-dispersive X-ray (EDX) (JEOL JSM7100 F EDX EBSD Oxford). IR spectra were recorded in the solid phase dispersed in KBr pellets on Shimadzu-8400S spectrophotometer Fourier transforms (FT-IR). ³¹P NMR spectra were recorded on Bruker 2000 apparatus operating at 110 MHz in the Fourier transform mode. The ³¹P shifts were measured for 10⁻³M solution of polyanions in D₂O solution and were referenced to H₃PO₄ 85%.

Cyclic voltammetry experiments were performed on an EDAQ e-corder 401 potentiostat. All experiments were carried out using a three-electrode cell configuration with a glassy carbon working electrode, a saturated calomel reference electrode (SCE) and a platinum auxiliary electrode. All experimental solutions were deaerated thoroughly by bubbling pure N₂ into the solutions for 10 min. All cyclic voltammograms were recorded at a scan rate of 50 mV s⁻¹. All experiments were performed at room temperature.

X-ray powder diffraction analysis was performed in unit of advanced materials research unit Annaba (URMA) (www.CRTL.DZ) using Rikagu ultima IV X-Ray diffractometer system and copper radiation at 1.5418, the analysis scan range corresponds to 2θ between 3° and 80° with step width of 0.01° and scan speed/duration time of 5.0000 degree/min.

3 The General Procedure of the Catalytic Oxidation of the Pollutant

3.1 The Reagents

The FA or Acid Violet 19 is purchased from Aldrich company (FA proprieties and its aromatic structure are indicated in Table 2 and [11]). 35% of hydrogen peroxide is provided by Aldrich chemical company. The other reagents (H₂SO₄ and NH₄) used in this study are of an analytical grade.

Fig. 1 Schematic strategy diagram of synthesis of the lacunary structure and substituted Dawson type

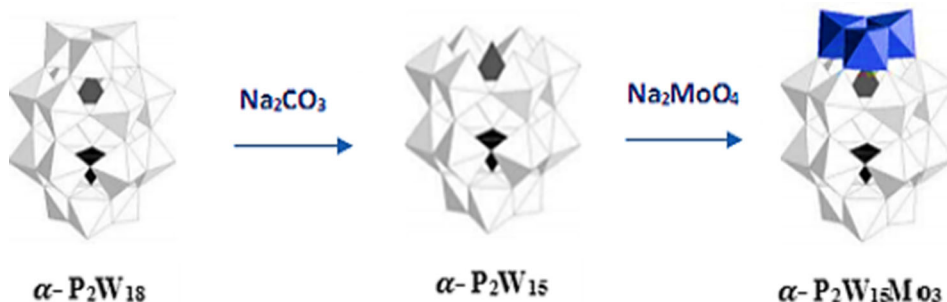


Table 2 The properties of acid fuchsin (FA) [7]

CI	42685
Structure	
Molecular formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_9\text{S}_3$
Dye class	Triphenylmethane
λ_{max}	546 nm
Molecular weight	585.54
pH range	12.0–14.0
Color change at pH	Red (12.0) to colorless (14.0)
Physical form	Olive to dark olive-green powder

The optimization of the operating conditions of the catalytic oxidation has been realized in an open reactor with an equal capacity of 500 mL. All the experiments are investigated for 10 mg L⁻¹ of FA and 100 mL of dye solution. The reactor fed with a moderate magnetic stirring using the IKAMAG RH stirrer. The reaction temperature is maintained at 25 °C using a water bath menu of an immersion branded heater (TECTRON BIO). The pH value has been adjusted by 0.1 M H₂SO₄ and 0.1 M NH₄ solutions using Adwa-AD1030 pH-meter. The FA decreasing concentration of the dye is monitored by a Biochrom–Libra S6 spectrophotometer. The FA concentration is calculated according to Lambert–Beer’s law since the efficiencies of decolorization (ED) are obtained using Eq. (1).

$$\text{ED} = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \times 100. \tag{1}$$

where C_0 is the initial concentration of the FA, C_t is the concentration of the FA at time t .

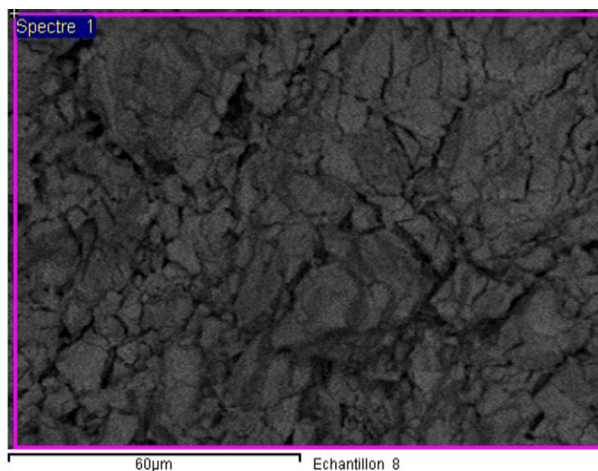
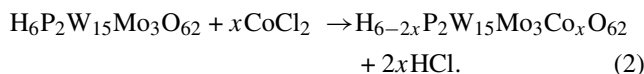


Fig. 2 Scanning electron microscopy (SEM) image of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$

4 The Results and the Discussion

4.1 The Characterization of the Synthesized Heteropolyanions

The addition of the Co^{2+} ions to Dawson acid forms the $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in an aqueous medium, with a stoichiometric (3/1) amount leads to a substitution of some protons by Co^{2+} ions yielding powder compounds $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, according to the following reaction:

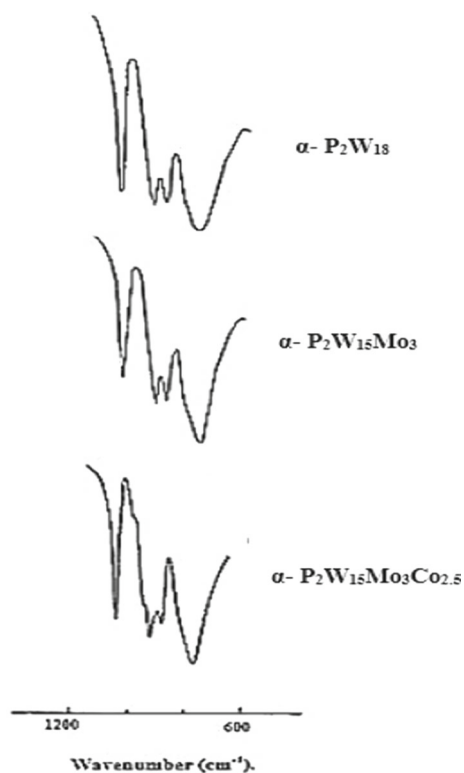


The EDX analysis has proved the incorporation of the cobalt ions in the heteropolyacid structure. Additionally, the scanning electron microscopy SEM of the synthesized heteropolyanion is shown in Fig. 2. According to an elemental analysis shown in Table 3, the formula of the synthesized compounds is $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

The infrared vibration spectroscopy (FTIR) is a quick way to check the structure of the HPA. The IR of

Table 3 Summary of elemental analysis of catalyst

Element	P	Co	Mo	W	H ₂ O
Weight (%)	1.53	3.54	7.11	66.95	8.65

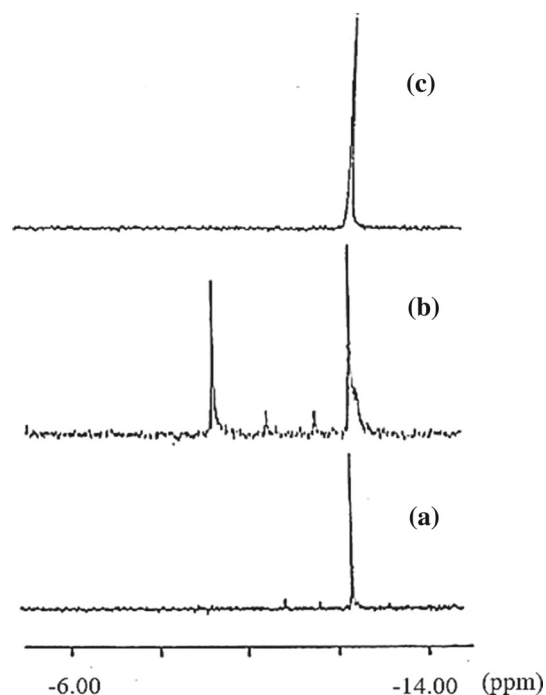
**Fig. 3** Comparison of the IR spectrum of the compounds: α -P₂W₁₈, α -P₂W₁₅Mo₃ and HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}

the HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂·20H₂O provides a spectrum of different complexes (Fig. 3). The major transitions of every prepared heteropolyanion are summarized in Table 4. The spectra of the sutured compounds α -P₂W₁₈ and P₂W₁₅Mo₃ are identical. No stretching vibrations of P–O bands were recorded. This shows that molybdenum ions fill the vacancy on lacunar compound α -P₂W₁₅. Furthermore, the incorporation of transition (Co²⁺) in the structure of Dawson acid H₆P₂W₁₅Mo₃O₆₂·18H₂O generate a small displacement of these bands. However, it does not affect the characteristic bands of Dawson structure.

The NMR technique is undoubtedly considered as one of the most valuable analytical tools. It has promoted chemists to identify the molecules and allow the access to the purity

Table 4 Selected I.R. data of heteropolyanions

POM	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(W-O_d)$	$M-O_b-M$	$M-O_c-M$
H ₆ P ₂ W ₁₅ .Mo ₃ O ₆₂ ·24H ₂ O	1084	955	914	789
HP ₂ W ₁₅ Mo ₃ CoO ₆₂ , 20·H ₂ O	1087.41	955	913	79

**Fig. 4** ³¹P-NMR spectra relating to the compounds: a α -P₂W₁₈, b α -P₂W₁₅Mo₃ and c HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}

degree. Interestingly, Dawson's type heteropolyanion contains two phosphorus atoms. They are sufficiently separated making the phosphorus–phosphorus coupling a negligible bond. Hence, these species would have a single signal by ³¹P-NMR when the two phosphorus atoms are in two identical environments (equivalents). For example, α -P₂W₁₈O₆₂ along with D_{3h} symmetry of the species having a signal range at – 12.44 ppm (Fig. 4a) [12, 13]. The ³¹P-NMR spectrum of precursor species (P₂W₁₅Mo₃O₆₂) shows two lines at – 9.81 and – 12.34 ppm (Fig. 4b), compatible with the two non-equivalents phosphorus atoms. According to the ³¹P-NMR of the paramagnetic elements containing POMs, the chemical shift of the P atom noted P (2) away from the paramagnetic element has hardly been affected by the presence of this element. While the resonance of the P (1) is displaced and radically widened. This shift and this enlargement could be sufficiently made the corresponding signal difficult or not at all the observed ones [14, 15]. Similarly, the ³¹P-NMR spectrum of the compound HP₂W₁₅Mo₃Co_{2.5}O₆₂·20H₂O (Fig. 4c) shows a pure product with only one peak appears at $\delta = 0.83063$ ppm.

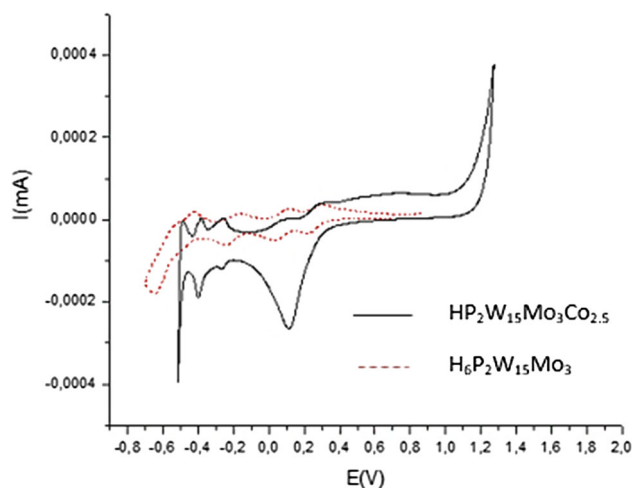


Fig. 5 Voltammograms of compounds: $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}$ and $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ at pH 3

The voltammogram of the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ which is shown in Fig. 5 indicates a shift of peaks to the negative potentials relative to $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ is probably due to the pH. In addition, the voltammograms of the two compounds show no difference in the exploited interval. The insertion of the cobalt atoms in the structure of the heteropolyacid does not affect the number and the potential of a redox reaction. As reported [15–17], the $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ or ($\text{X} = \text{Ni}^{2+}$ and Co^{2+}) and the complexes $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{X}$ show no electrochemical activity at the pH = 3 and pH = 5 in the exploited potential range. The redox activity of the added Ni^{2+} and Co^{2+} metal cations would occur further from the potential range exploited for the heteropolyanion. However, the cobalt reduces the redox reactions intensities. In addition, the intensities of waves of the heteropolyacid or the synthesized compound are not close to each other. Thus, the voltammograms of the two species confirm the substitution of the $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ protons by cobalt atoms in the field exploited for the study of the HPA.

In order to study structure of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, the X-ray powder diffraction analysis (XRD) was used, the diffractogram of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ is presented in Fig. 6 and the characteristic peaks of Dawson heteropolyanions regions ($[6^\circ\text{--}10^\circ]$ and $[22^\circ\text{--}32^\circ]$) are clearly observed [18–20] indicating preservation of Dawson structure. The most intense peak exists at about 26° which is in good argument with X-ray diffraction analysis data of $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ presented in the literature [21]. Based on the elementary analysis of the studied catalyst (Table 3), all the major and the minor phases of the diffractogram were determined and ranged in Table 5. The diffractogram indicates that WO_2 correspond to the majority phase. In addition, the incorporation of cobalt was confirmed. Indeed, it is present

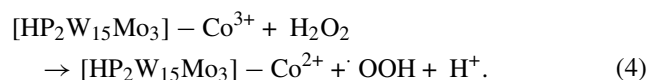
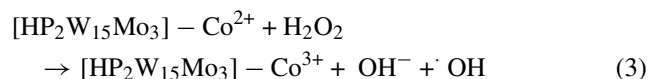
in the phase with the formula of $\text{Co}_5(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_{37}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Furthermore, the internal elements of a structure usually cannot be identified by (XRD). Only the elements that are in the external mesh of the structure can present a phase in a diffractogram. From Fig. 6, most of peaks posted in the range of $[6^\circ\text{--}32^\circ]$ corresponded to phase of the formula of $\text{Co}_5(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_{37}\cdot \text{H}_2\text{O}$. Thus, it could be concluded that cobalt is fixed in the external mesh of the structure of heteropolyacid of Dawson ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$). The collected crystal data of the different phases are exposed in Table 6.

4.2 Catalytic Oxidation Study

The catalytic activity performances of the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ have been evaluated with an oxidation system by H_2O_2 . The FA is used as a pollutant model in the UV–Vis section of the spectrum. Moreover, the FA degradation effectiveness by the catalytic oxidation method is highly affected by the operating conditions. The effects of the experimental parameters including the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ mass, the H_2O_2 concentration, the FA concentration and the pH are studied.

4.2.1 Catalyst Mass Effect

The catalyst mass constitutes a critical parameter in the catalytic oxidation. The effect of the catalyst mass on the FA oxidation is investigated. The influence of different catalyst mass [$m(\text{cat}) = [0.0005\text{--}0.005\text{ g}]$] on the FA oxidation is illustrated in (Fig. 7a). As shown, the degradation efficiency increases when increasing the catalyst mass up to an optimal value of 0.001 g. Table 6 reveals that the effectiveness of the FA catalytic oxidation is estimated to 73.62 and 88.07%, after 180 min of degradation at 0.0005 and, respectively, 0.001 g of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Importantly, the acceleration of the FA degradation results from the ability of $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{--Co}^{2+}/[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{--Co}^{3+}$ redox couple to convert H_2O_2 to free radicals and ions ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OOH}$) [Eqs. (3–4)] leading to the FA degradation [22, 23].



When the added catalyst mass exceeds the value of 0.001 g, the FA degradation efficiency decreases. The degradation effectiveness decreases to 77.94, 70.31, 67.23 and 56.80% after 120 min of oxidation corresponding to the mass of catalyst equals to, respectively, 0.002, 0.005, 0.008 and 0.05 g. These results are owing to the excess in the

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

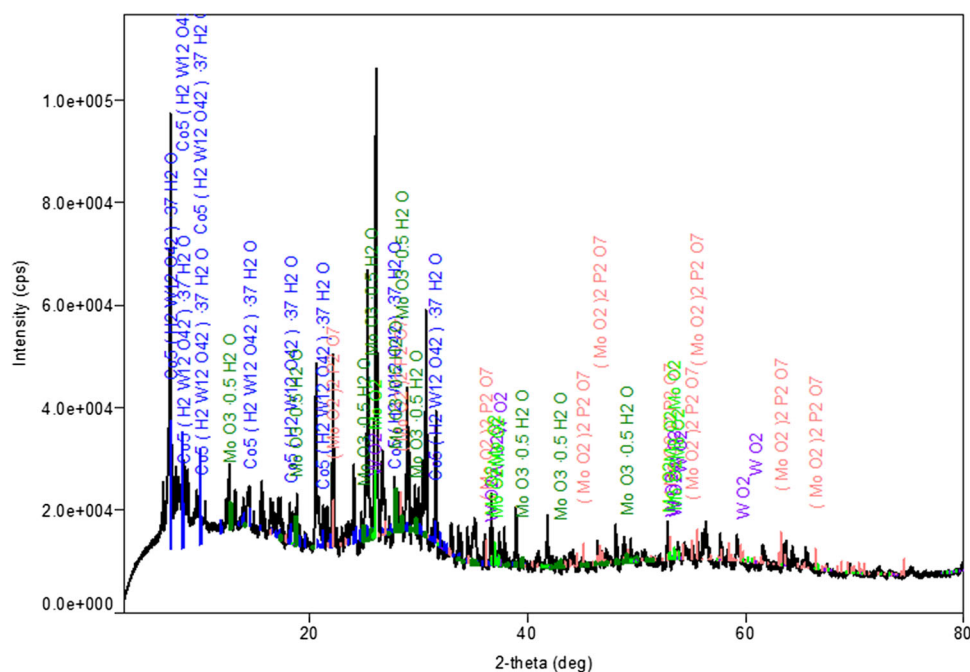
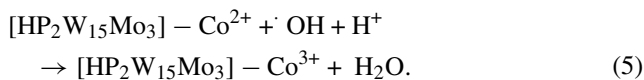


Table 5 The qualitative analyses result of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase reg detail	BD carte number
Cobalt dodecatungstate hydrate	$\text{Co}_5(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42})_{37} \text{H}_2\text{O}$	1.619	ICDD (PDF-2 Release 2014 RDB)	00-062-0341
Alpha-(MoO_2) ₂ P ₂ O ₇	$(\text{MoO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$	1.817	ICDD (PDF-2 Release 2014 RDB)	00-063-0026
Molybdenum oxide hydrate	$\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	2.831	ICDD (PDF-2 Release 2014 RDB)	00-049-0652
Tungsten(IV) oxide	WO_2	2.758	ICDD (PDF-2 Release 2014 RDB)	01-071-0614
Tugarinovite, syn	MoO_2	2.893	ICDD (PDF-2 Release 2014 RDB)	01-074-6246

$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+}$ reacts with $\cdot\text{OH}$ [Eq. (5)] reducing the dye's oxidation [24]. Furthermore, a reaction of trapping could be produced by the reactive oxygen species, leading therefore to induce difficulty in the FA oxidation.



4.2.2 The Effect of the H_2O_2 Concentration

The H_2O_2 acts as an oxidizing agent in the catalytic oxidation process. In the presence of a metal such as cobalt, it is converted to $\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OOH}$ [Eqs. (2)–(3)]. From a practical point of view, it is important to select precisely the optimal concentration of the added H_2O_2 . For this reason, the FA solutions have been subjected to an oxidation treatment using 0.001 g of catalyst. The interval of H_2O_2 volume is [42–70 μM]. The obtained results are presented in (Fig. 7b). The addition of the H_2O_2 in the FA solution in the presence of the catalyst accelerates significantly the oxidation of the FA; for the H_2O_2 concentration values equal to 42, 44.8 and 49 μM which

correspond to $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ ratio values equal to 0.0336, 0.0412 and 0.048, respectively, the FA degradation has reached the following efficiency values 62.71, 88.07 and 97.97%, respectively, after 120 min of oxidation (Table 6). The oxygen species generation highly oxidant ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OOH}$) causes FA degradation and depends on the hydrogen peroxide concentration [24]. By subjecting the solution to H_2O_2 concentrations greater than 49 μM , the ratio of the FA elimination has slowed down. The effectiveness of oxidation has decreased to 74.47 and 67.27% for $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ ratio values equal to 0.0526 and 0.056 (Table 6). These results could be explained by the consumption of the $\cdot\text{OH}$ by the excess of H_2O_2 in the solution [Eq. (6)] or by $\cdot\text{OOH}$ [Eqs. (6–7)] [25, 26], as well as the H_2O_2 decompositions can be produced [Eq. (8)] [4].

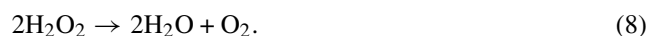
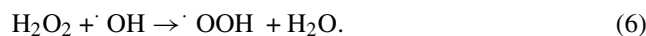


Table 6 Efficiency of $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}/H_2O_2$ system for the degradation FA according to the studies parameters

Parameter	Value/system/cycle	ED (%)	
The effect of operating conditions	The effect of catalyst mass (g)	0.0005	73.62
		0.001	88.07
		0.002	77.94
		0.005	70.31
		0.008	67.23
		0.050	56.80
	The effect of H_2O_2 concentration (μM)	42/0.0336	62.71
		44.7/0.0412	88.07
		49/0.048	97.97
		57/0.0526	74.47
		70/0.056	67.27
	The effect of FA concentration (mM)	2	62.71
		5	88.07
		10	97.97
		20	69.18
		30	61.22
		The effect of pH	3
	4		49.39
	5		58.73
	6		97.97
7	93,655		
8	86,108		
The effect of the UV radiations	H_2O_2		24,895
	UV + Cat		57,640
	H_2O_2 + Cat	97.79	
	H_2O_2 + UV + Cat	96.81	
The recyclability and the stability of the $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}\cdot 20H_2O$	1	97.97	
	2	95.06	
	3	82.34	
	4	93.23	

In order deduct to the model describing kinetic of FA degradation, the first and the second order are studied using Eqs. (1) and (2), respectively.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_1 \times t \tag{9}$$

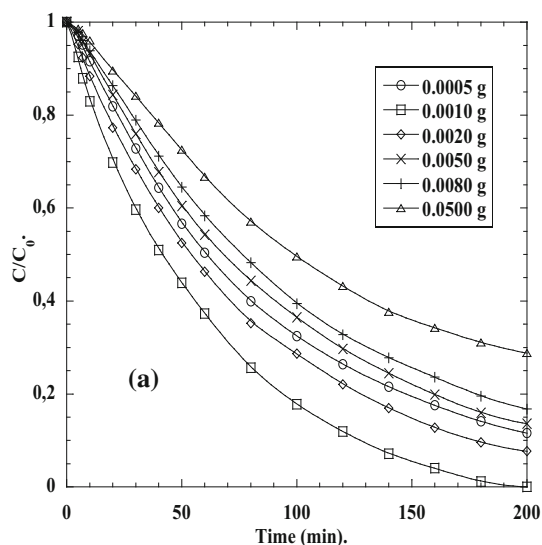
$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 \times t \tag{10}$$

were K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) are the rate constant of the first- and second-order kinetic equations. K_1 and K_2 values were determined, respectively, by plot of the curve of $\ln C_t$ versus time and $\frac{1}{C_t}$ versus time at different H_2O_2 concentration (Fig. 8). The results are represented in Table 7. By comparing the correlation coefficient of both model, we can deduce that the kinetic study occurs favorably by the first by the first-order model.

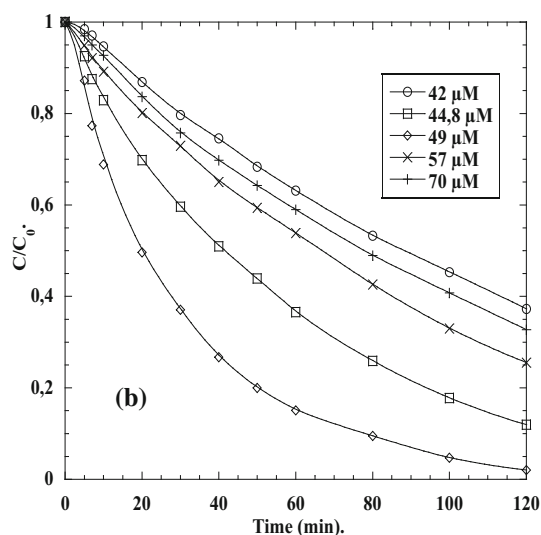
4.2.3 The Effect of Pollutant Concentration

In order to evaluate the pollutant concentration impact on the FA oxidation by $HP_2W_{15}Mo_3Co_{2.5}O_{62}\cdot 20H_2O/H_2O_2$ system. Aqueous solutions in different FA concentrations from 2 to 30 mg L^{-1} have been treated in the same operating conditions. Figure 7 c represents the results of the pollutant degradation concentrations in the function of time.

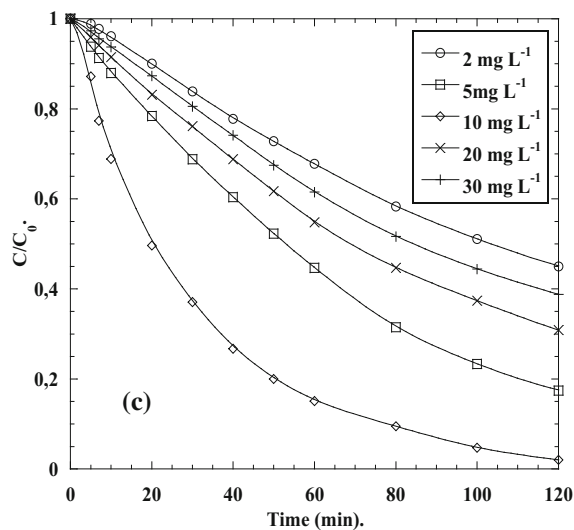
According to (Fig. 7c), the pollutant degradation reaches its optimum when the FA initial concentration is equal to 10 mg L^{-1} ; indeed, the complete disappearance of the FA is achieved after 120 min of oxidation. Moreover, the FA degradation slows down for a concentration less than 10 mg L^{-1} . This is attributed to the fact that low concentrations of the dye favor the generation of parasitic reactions due to the excess of the H_2O_2 which consumes the $\cdot OH$ [Eqs. (5–6)] and reducing the discoloration effectiveness. Beyond 10 mg



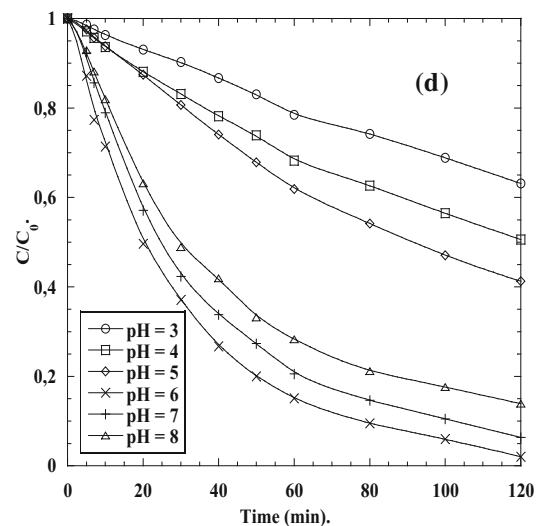
Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 42 \mu\text{M}$,
 $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$,
 $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$,
 $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$,
 $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 0,001 \text{ g}$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 7 Effect of operating conditions on the performance of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ system to remove the FA **a** $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ effect mass on its kinetics of degradation. **b** H_2O_2 concentration effect. **c** AF concentration effect **d** pH variation effect

L^{-1} , the increase in the initial dye's concentration decreases the process performance. However, the efficiencies of 69.18 and 61.22% are achieved for 20 and 30 mg L^{-1} of the dye (Table 6). The decrease in the effectiveness of the FA elimination by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$, the system returns to the lack of $\cdot\text{OH}$ quantity produced from the oxidant volume added to the FA solution, for the degradation of high pollutant concentrations [27, 28].

4.2.4 The pH Effect

Since the catalytic oxidation processes are highly dependent on the pH of the solution. The H_2O_2 lifetime and the catalyst stability in an aqueous solution can be modified by the pH [29, 30]. The results shown in (Fig. 7d) indicate that the pH acid attenuated considerably the oxidation of dye.

The recorded efficiencies after 120 min of oxidation are found to be 36.88, 49.39 and 58.73% for the pH initial values, respectively, of 3, 4 and 5. The optimal pH is

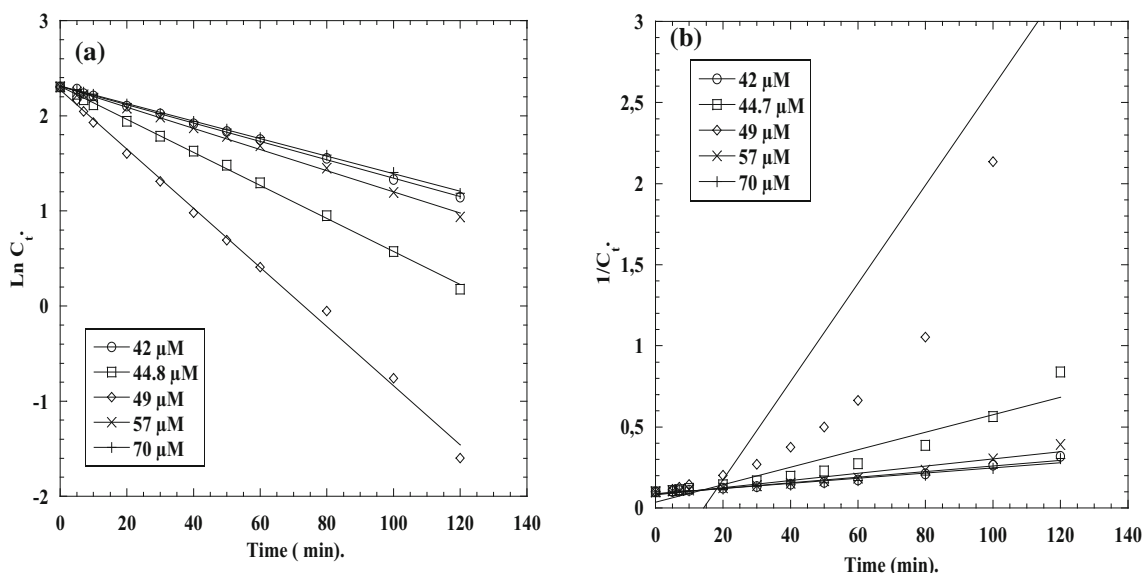
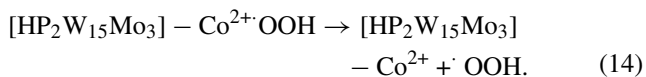
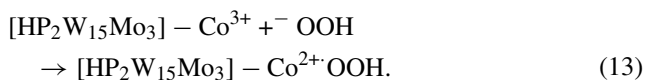
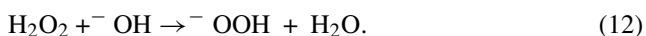
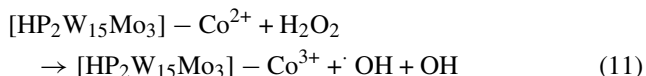


Fig. 8 Plot of **a** the first-order kinetic and **b** the second-order kinetic (Conditions : $V_{Sol} = 100 \text{ mL}$, $C_{AF} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{H_2O_2} = 49 \text{ } \mu\text{M}$, $m_{Cat} = 0,001 \text{ g}$, $\text{pH} =$, $T = 25 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$)

about 6 giving discoloration efficiency equals to 97.97% after 120 min of oxidation (Table 6). This result can be explained by the activation mechanism of H_2O_2 attributed in the redox couple $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} / [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+}$ [Eqs. (7–10)]. Equation 6 indicates that the increase in the initial pH of the solution facilitates the H_2O_2 activation associated with an over-generation of perhydroxyl anion ions (^-OOH). Comparing with the H_2O_2 molecules, ^-OOH is more nucleophilic along with a big interaction with the catalyst [Eqs. (9–12)] [31], leading consequently to the improvement of the FA degradation.



4.2.5 Kinetics of the Reaction

In order to deduct the model describing kinetic of FA degradation, the first and the second order are studied using Eqs. (15) and (16), respectively.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = K_1 \times t \quad (15)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 \times t \quad (16)$$

Where C_0 is the initial concentration of the FA, C_t is the concentration of the FA at time t , K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) are the rate constant of the first- and second-order kinetic equations. K_1 and K_2 values were determined, respectively, by plot of the curve of $\ln C_t$ versus time and $\frac{1}{C_t}$ versus time at different H_2O_2 concentration (Fig. 8). The results are represented in Table 7. By comparing the correlation coefficient of both model, we can deduce that the kinetic study occurs favorably by the first by the first-order model.

4.2.6 The Effect of Catalyst Nature on H_2O_2 Activation

FA oxidation was tested by using system different system, namely: H_2O_2 without catalyst, $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ systems without oxidant, $\text{Co(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. The results of the investigation are depicted in Fig. 9, showing that the FA discoloration is long down out when only H_2O_2 is used (total FA elimination after 9 h of oxidation). This might be due to the weak potential of hydrogen peroxide oxidation. The experiment with $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ systems without oxidant revealed almost no degradation. While the FA discoloration slightly increases up using $\text{Co(II)/H}_2\text{O}_2$ system. The cobalt(II) ions may catalyze the degradation of FA with H_2O_2 catalyst, However, its efficacy absolutely is poor. Incorporating cobalt in $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ would greatly improve the catalytic efficiency. The incorporation of Cobalt in $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3$ increases this dispersion in the solution

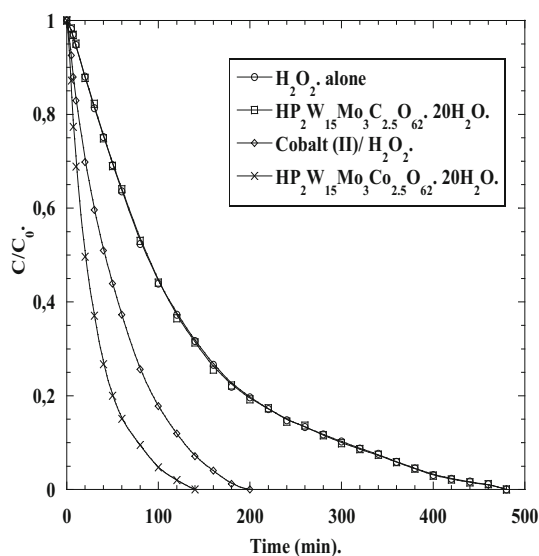


Fig. 9 AF degradation for different systems (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100$ mL, $C_{\text{AF}} = 10$ mg L⁻¹, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49$ μM , $m_{\text{cat}} = 0,001$ g, pH = 6, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

by increase in the surface area. This fact enhances $\cdot\text{OH}$ generation due to the high probability meeting of catalyst with the oxidant. In addition, the heteropolyacid of Dawson improves the thermal, mechanical and chemical stability of catalyst [32].

4.2.7 The Determination of the $\cdot\text{OH}$ Radicals

The H_2O_2 is often activated to hydroxyl radicals with the redox reaction of a transition metal ion [33]. In order to prove the involvement of the $\cdot\text{OH}$ generated by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ system in the FA degradation, four $\cdot\text{OH}$ scavengers are added in the treated solution, namely: the methanol, the isopropanol-2, the ascorbic acid or vitamin C (AA) and the benzoic acid (BZ) [34]. Figure 10 shows that for all the tested $\cdot\text{OH}$ scavengers, the catalytic oxidation is inhibited. These results implied that the hydroxyl radicals constitute the majority of the oxidizing species. Therefore, they proved to be the active species controlling the oxidation reaction FA.

4.2.8 The Proposed Mechanism

The understanding of the studied oxidation system requires a proposed mechanism for activating the H_2O_2 by the catalyst $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. The proposed model shown in Fig. 11 includes the oxidant/reduction reactions of the couple $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}]-\text{Co}^{2+}/[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}]-\text{Co}^{3+}$ (steps 1 and 2) generating the oxidizing species ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OOH}$), the free radicals scavenging reactions (steps 3 and 5), the decomposition reaction of H_2O_2 (step 6) and the

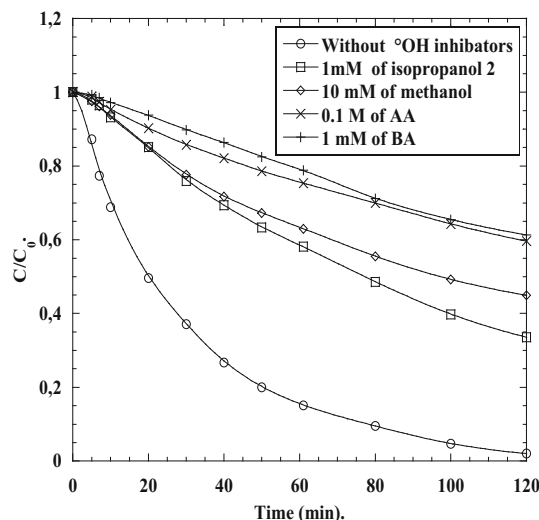


Fig. 10 Inhibitory effect of OH scavengers adds on AF degradation using the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\text{Co}_2.5/\text{H}_2\text{O}_2$ system (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 100$ mL, $C_{\text{AF}} = 10$ mg L⁻¹, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49$ μM , $m_{\text{cat}} = 0,001$ g, pH = 6, $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$)

reactions produced during the increase in the pH (steps 7 and 9).

4.2.9 The Effect of the UV Radiations

The submission of the FA solution to the UV irradiations is investigated under the same optimal conditions as previously found. Figure 12 shows that the best results are obtained after associating the UV lump irradiation with the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$; therefore, an efficiency of 96.81% is recorded after 40 min Table 6. The presence of the UV irradiations accelerates the production of the $\cdot\text{OH}$ by the excitation of the catalyst, and the activation of the hydrogen peroxide [35, 36]. The hydrolysis reactions of H_2O_2 [Eqs. (16–19)] are both summarized in Table 8. Additionally, the regeneration of H_2O_2 can be ensured by the termination and disproportionation reactions, making the photolysis of H_2O_2 completely compensated [37].

4.3 The Recyclability and the Stability of the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

From a perspective practical application, the recyclability is critical propriety of the catalyst in the dye oxidation process. After completing the FA discoloration by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2.5\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system, the catalyst is separated from the treated solution following the precipitation method by adding a mass of the KCl in the solution of a basic medium [4], and so the FTIR spectrum of the resulting precipitate is shown in Fig. 13. The spectrum of the recovered heteropolyanion is identical to that of the initially

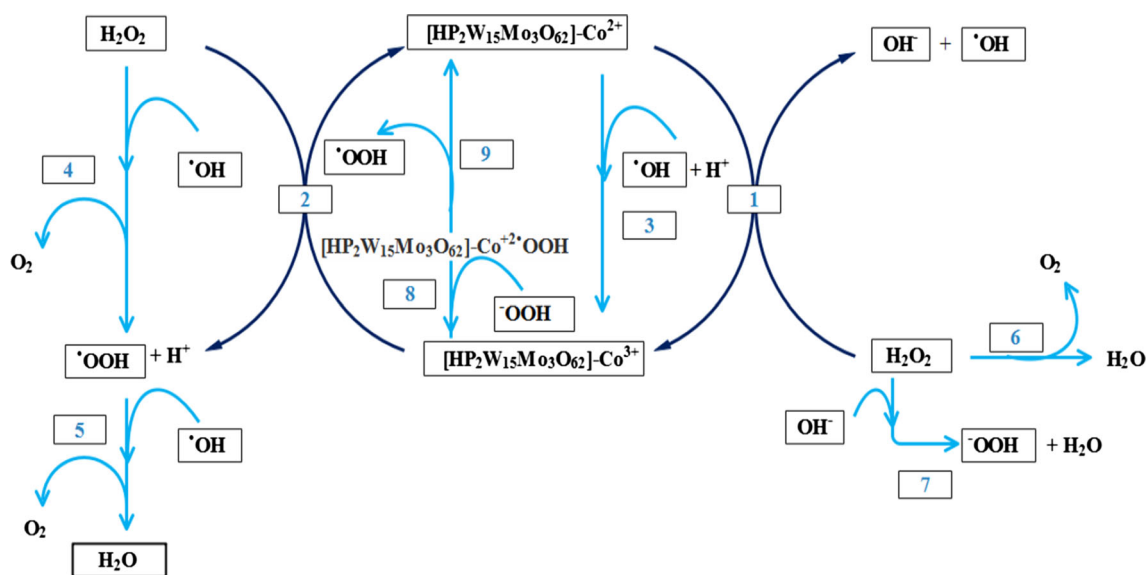


Fig. 11 The proposed mechanism for the activation of hydrogen peroxide by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$, $m_{\text{cat}} = 0.001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

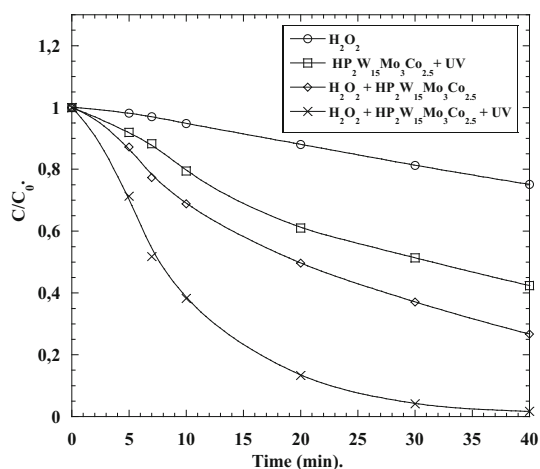


Fig. 12 AF degradation rate for different systems (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$, $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{UV}} = 365 \text{ nm}$)

heteropolyanion added. We can therefore conclude that the catalyst remains stable and robust after the reaction.

Figure 14 a shows a multi-cycle of the FA degradation by H_2O_2 using the covered catalyst. After 120 min, the FA degradation efficiency is, respectively, as 97.97, 95.06, 93.23, 82.34% for first, second, third and fourth cycles (Table 6). Cobalt incorporated in Dawson heteropolyacid exhibited a very efficient catalytic activity for the FA oxidation over four cycles, thus proving that $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ is a stable and effective catalyst. The reduction in the catalytic activity as the cycle goes may be can be explaining by the poisoning of active catalytic sites due to adsorbed organic species. However, this could be avoided by placing the cat-

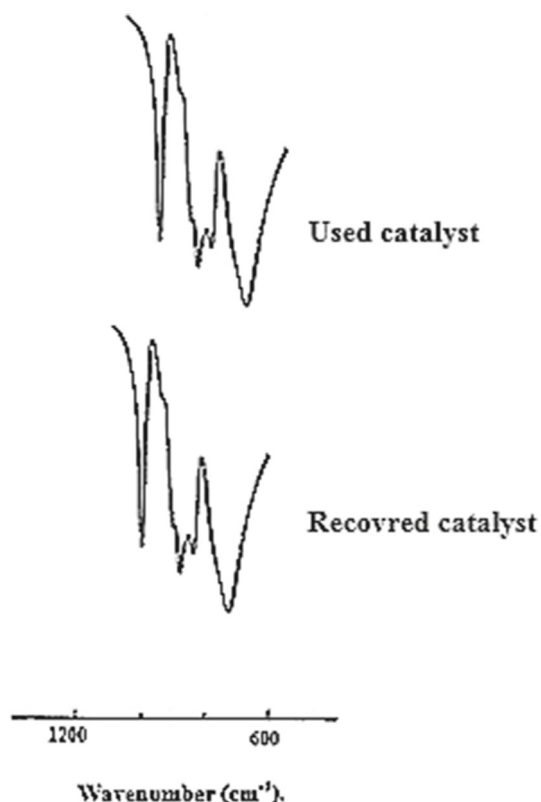


Fig. 13 IR spectrum of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ and recovered $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$

alyst in an oven at $180 \text{ }^\circ\text{C}$, to enhance the organic solvent. This result is in the good agreement with the literature [38].

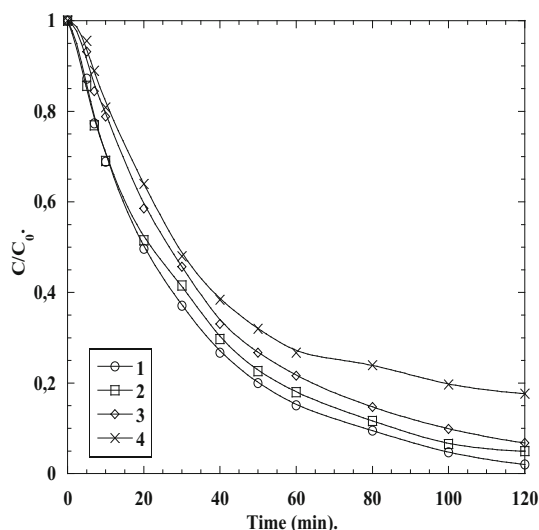


Fig. 14 Catalytic performed of recovered $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ after four cycles thought the AF oxidation by H_2O_2

5 The Conclusion

A new molybdenum-substituted heteropolyanion with the formula $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ is synthesized for the catalysis of the H_2O_2 reaction of the oxidation acid fuchsine. The synthesized catalyst is characterized by the EDX, the FTIR, the ^{31}P -NMR, the cyclic voltammetry and XRD. The oxidation of the acid fuchsine dye (FA) by H_2O_2 using the synthesized catalyst is investigated. Indeed, 97.97% of FA degradation is achieved After 120 min under 0.001 g of catalyst and 49 μM of H_2O_2 at pH natural. From the experiment of the $\cdot\text{OH}$ scavenger's addition effect, the $\cdot\text{OH}$ generated by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ is defined as the active species controlling the FA degradation, along with the proposition of the H_2O_2 activation mechanism. The combination of the UV light on the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system reduced the FA degradation time to 40 min. Finally, the possibility of recovering the catalyst is checked by a simple adding of the KCl on the treated solution after the discoloration using H_2O_2 and the reused catalyst is stable after the second cycle.

Table 7 Results of the first- and second-orders Kinetics

[H_2O_2] (μM)	Pseudo-first order		Pseudo-second order	
	K_1	R^2	K_2	R^2
42	0.0096465	0.99949	0.0017283	0.98407
44.7	0.017358	0.99932	0.0053884	0.094752
49	0.03116	0.99815	0.030287	0.85543
57	0.011118	0.099878	0.0022219	0.971713
70	0.0092073	0.99954	0.0015995	0.98361

Table 8 H_2O_2 hydrolysis reactions

Steps	Correspondent reaction	No.
Initiation of light absorption	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot$	(17)
Spread	$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{OOH}/\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	(18)
	$\cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}\cdot + \text{O}_2$	(19)
Termination	$2\cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	(20)
Disproportionation	$\cdot\text{OOH} + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \cdot\text{OH}$	(21)

Conclusively, these findings suggest that $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ is a promising green catalyst for the oxidation of the organic pollutants in an aqueous solution.

Acknowledgements This work was supported by the Engineering Environmental Laboratory of Badji Mokhtar University (Annaba-Algeria). This work is a tribute to the late Professor Mostefa Abbessi, God rest his soul.

References

- Goti, A.; Cardona, F.: Hydrogen peroxide in green oxidation reactions: recent catalytic processes. In *Green Chemical Reactions*, Dordrecht (2013)
- Teong, S.P.; Li, X.; Zhang, Y.: Hydrogen peroxide as oxidant in biomass-to-chemical processes with industrial interest. *Green Chem.* **21**, 5753 (2019)
- Devi, P.; Das, U.; Dalai, A.K.: In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. *Sci. Total Environ.* **571**, 643–657 (2016)
- Wang, Y.; Cao, D.; Zhao, X.: Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoOx-doped ordered mesoporous carbon. *Chem. Eng. J.* **328**, 1112–1121 (2017)
- Tabai, A.; Bechiri, O.; Abbessi, M.: Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system ($\text{H}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$)/ H_2O_2 . *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* **2**, 8 (2017)
- Sharma, S.; Rani, S.; Kaur, K.; Jindal, S.; Garg, S.: Removal of Acid Violet 19 dye from aqueous solution using sawdust of Indian Rosewood (*Dalbergia sissoo*) as adsorbent. *Environ. Int. J. Sci. Technol.* **14**, 49–64 (2019)
- Lyon, D.K.; Miller, W.K.; Novet, T.; Domaille, P.J.; Evitt, E.; Jonson, D.V.C.; Finke, R.G.: Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analog polyoxometalate oxidation catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7209–7221 (1991)
- Ciabrini, P.; Contant, R.; Fruchart, J.M.: Heteropolyblues: relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca(molybdotungsto) diphosphate anions. *Polyhedron* **111**, 229–233 (1983)
- Sabnis, R.W.: *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. Hoboken, New Jersey (2010)
- Bechiri, O.; Abbessi, M.; Belgiche, R.; Ouahab, L.: Wells-Dawson polyoxometalates [$\text{HP}_2\text{W}_{18}\text{-nMonO}_6$] $\text{Fe}_{2.5}$, xH_2O ; n = 0, 6: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for oxidation of dyes. *Comptes Rend. Chim.* **17**, 135–140 (2014)

11. Abbassi M.: Synthesis and property of vanado-molybdo-tungstophosphoric heteropolyanions for application in oxidation catalysis, Paris (1989)
12. Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J.M.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M.: Phosphorus 31-NMR studies on molybdc and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift. *Inorg. Chem.* **16**, 2916–2921 (1977)
13. Belghiche, R.; Bechiri, O.; Abbessi, M.; Golhen, S.; Legal, Y.; Ouahab, L.: 2D and 3D polymeric Wells–Dawson polyoxometalates: synthesis, crystal structures, and cyclic voltammetry of $[(M(H_2O)_{4x}) [H_{6-2x}P_2W_{18-n}Mo_nO_{62}] (M = Cu II, Co II, Ni II)]$. *Inorg. Chem.* **48**, 6026–6033 (2009)
14. Ruhlmann, L.; Nadjo, L.; Canny, J.; Contant, R.; Thouvenot, R.: Di- and tetra nuclear Dawson-derived sandwich complexes: synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical behavior. *Eur. J. Inorg. Chem.* **41**, 975–986 (2002)
15. Contant, R.; Abbessi, M.; Canny, J.; Richet, M.; Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L.: Synthesis, characterization and electrochemistry of complexes derived from $[(1,2,3-P_2Mo_2W_{15}O_{61})]^{10-}$ and first transition metal ions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **62**, 567–574 (2000)
16. Contant, R.; Thouvenot, R.: A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and 183 W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[X_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ($X = PV, AsV$). *Inorg. Chim. Acta.* **212**, 41–50 (1993)
17. Ueda, T.; Nishimoto, Y.; Saito, R.; Ohnishi, M.; Nambu, J.: Vanadium(V)-substitution reactions of Wells–Dawson-type polyoxometalates: from $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$ ($X = P, As; M = Mo, W$) to $[X_2VM_{17}O_{62}]^{7-}$. *Inorganics* **3**, 355 (2015)
18. Modvig, A.; Kumpidet, C.; Riisager, A.; Albert, J.: Ru-doped wells-dawson polyoxometalate as efficient catalyst for glycerol hydrogenolysis to propanediols. *Materials* **12**, 2175 (2019)
19. Cavani, F.; Mezzogori, R.; Trovarelli, A.: The characterization and the catalytic activity of modified Wells–Dawson-type polyoxometalates in the oxidehydrogenation of isobutane to isobutene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **205**, 599–607 (2003)
20. Yavuz, Y.; Koparal, A.S.; Artik, A.; Ögütveren, Ü.B.: Degradation of C.I. Basic Red 29 solution by combined ultrasound and $Co^{2+}-H_2O_2$ system. *Desalination* **249**, 828–831 (2009)
21. Zhang, M.; Annamalai, K.P.; Liu, L.; Chen, T.; Gao, J.; Tao, Y.: Multiwalled carbon nanotube-supported $CuCo_2S_4$ as a heterogeneous Fenton-like catalyst with enhanced performance. *RSC Adv.* **7**, 20724–20731 (2017)
22. Chen, J.; Liu, M.; Zhang, J.; Jin, X.Y.: Electrochemical degradation of bromopyrogallol red in presence of cobalt ions. *Chemosphere* **53**, 1131–1136 (2003)
23. Xu, A.; Li, X.; Xiong, Z.; Wang, Q.; Cai, Y.; Zeng, Q.: High catalytic activity of cobalt(II)-triethylamine complex towards orange II degradation with H_2O_2 as an oxidant under ambient conditions. *Catal. Commun.* **26**, 44–47 (2012)
24. Turrà, N.; Neuenschwander, U.; Baiker, A.; Peeters, J.; Hermans, I.: Mechanism of the catalytic deperoxidation of tert-butylhydroperoxide with cobalt(II) acetylacetonate. *Chem. A Eur. J.* **16**, 13226–13235 (2010)
25. Shen, Y.; Zhou, Y.; Zhang, Z.; Xiao, K.: Cobalt–copper oxalate nanofibers mediated Fenton degradation of Congo red in aqueous solutions. *Ind. Eng. Chem.* **52**, 153–161 (2017)
26. Ling, S.K.; Wang, S.; Peng, Y.: Oxidative degradation of dyes in water using Co^{2+}/H_2O_2 and $Co^{2+}/$ peroxymonosulfate. *J. Hazard. Mater.* **178**, 385–389 (2010)
27. Ertgay, N.; Aca, F.N.: Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton’s oxidation: kinetic study. *Arab. J. Chem.* **10**, 1158–S1163 (2017)
28. Zhou, L.; Song, W.; Chen, Z.; Yin, G.: Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 3833–3839 (2013)
29. Jung, Y.S.; Lim, W.T.; Park, J.; Kim, Y.: Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation. *Environ. Technol.* **30**, 183–190 (2009)
30. Shen, Y.; Zhang, Z.; Xiao, K.: Co–Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants via synergistic adsorption and degradation. *RSC Adv.* **59**, 1846–91854 (2015)
31. Misono, M.: Mixed oxides as catalyst supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **176**, 157–173 (2013)
32. Bokare, A.D.; Choi, W.: Review of iron-free fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* **275**, 121–135 (2014)
33. Jie, H.; Xiaofang, Y.; Bin, M.; Dongsheng, W.: Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: a review. *J. Environ. Sci.* **39**, 97–109 (2016)
34. Li, X.; Xiong, Z.; Ruan, X.; Xia, D.; Zeng, Q.; Xu, A.: Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: investigation of the role of substrates. *Appl. Catal. A Gen.* **411**, 24–30 (2012)
35. Duan, L.; Chen, Y.; Zhang, K.; Luo, H.; Huang, J.; Xu, A.: Catalytic degradation of Acid Orange 7 with hydrogen peroxide using CoxOy-N/GAC catalysts in a bicarbonate aqueous solution. *RSC Adv.* **5**, 84303 (2015)
36. Yu, F.; Xu, D.; Lei, R.; Li, N.: Free-radical scavenging capacity using the Fenton reaction with Rhodamine B as the spectrophotometric indicator. *Agric. Food. Chem. J.* **56**, 730–773 (2008)
37. Cataldo, F.: Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-led light source. *New Front. Chem.* **23**, 99–110 (2014)
38. Tabai, A., Bechiri, O., Abbessi, M.: Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion. *Int J. Ind. Chem.* **8**, 83–89 (2017)





Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Data Collections

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cdc

Data Article

The oxidation study of fuchsine acid dye by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$: Temperature effect, kinetic and thermodynamic study



Selma Bencedira, Ouahiba Bechiri*

Laboratory of Environmental Engineering Research, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering Sciences, Badji Mokhtar University, BP12 Annaba, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 September 2019
 Revised 29 November 2019
 Accepted 11 December 2019
 Available online 13 December 2019

Keywords:

Fuchsine acid
 Dye
 Temperature effect
 Kinetic
 Thermodynamic

ABSTRACT

This study examines the oxidation kinetics of fuchsine acid by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$. $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Firstly, the effect of temperature was investigated. Oxidation increases gradually with the increase in temperature. In addition, the kinetic study showed a proportional relationship between temperature increase and the FA degradation rate. The activation energy of the process was estimated as $25.4059 \text{ KJ mol}^{-1}$. Thus, the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system operates with a low energy barrier. Moreover, the thermodynamic study was realized by determining Gibbs energy, enthalpy variation and entropy variation. The results indicate that the oxidation process is spontaneous and exothermic in nature.

Published by Elsevier B.V.

Specifications table

Subject area	Chemical Engineering, inorganic Chemistry, Biochemistry, Chemistry.
Compounds	$\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$
Data category	Spectral, reaction Kinetics, thermodynamic.
Data acquisition format	Spectroscopy, first-order kinetics.
Data type	Raw, filtered, analyzed.
Procedure	FA catalytic oxidation, temperature effect, reaction Kinetic, thermodynamic parameters.
Data accessibility	Data is with the article.

1. Rationale

Heteropolyanions (HPAs) are a rich class of metal oxide clusters, mainly used as recyclable metal oxides due to their highest oxidation state [1] and the chemical uses in catalysts [2], medical applications [3], material sciences [4] and biology [5]. HPAs have a common and known keggins structure, enabling other type of HPAs to be derived [4,5]. The assembly of two tri-lacunar keggins via six W-O-W bands provides wider structure with various properties, known as Dawson HPAs [6].

Transition metal heteropolyanions are effective catalysts in many oxidation reactions of organic dyes [7]. Transition-Metal-Substituted heteropolyanions, including mainly Fe (III)- substituted heteropolyanions, have been the subject of several studies in terms of syntheses, characterizations and catalytic applications. As reported in [8], Fe (III)- substituted het-

* Corresponding author.

E-mail address: bechirio@yahoo.fr (O. Bechiri).

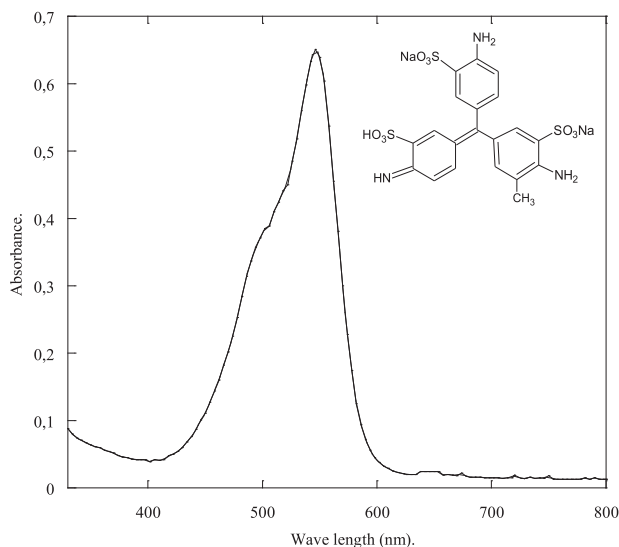


Fig. 1. Chemical structure and UV-visible spectrum of AF dye. (C_{AF} : 10 mg L^{-1}).

eropolyanions “ $\text{HFe}_{2,5}\text{Mo}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 23\text{H}_2\text{O}$ ” and “ $\text{HFe}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}, 22\text{H}_2\text{O}$ ” are used as catalysts in Fenton-like oxidation of methyl violet dye, although the reaction is favored in acidic medium. The same catalysts have been used for the oxidation of acid yellow 99 and acid orange 7 by H_2O_2 [9,10]. The reaction mechanism has also been proposed as follows:



This study aims to investigate the oxidation kinetics of fuchsin acid (FA) dye by H_2O_2 using $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. FA, an anionic dye, is widely used nowadays as a synthetic dye for drapery and other purposes, since it becomes toxic and recalcitrant to biodegradation in some case [11]. $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ was synthesized by addition of Co^{2+} ions to Dawson acid form $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ in an aqueous medium. However, some studies have reported that once the temperature exceeds certain degree Celsius, the oxidation reaction slows down or stops. This phenomenon can be explained by the fact that the relatively high temperatures ($T > 40^\circ\text{C}$) cause the self-decomposition of H_2O_2 into H_2O and O_2 [12].

The reminder of the paper is organized as follows: in Section 2, the temperature effects on fuchsin acid (FA) oxidation were investigated; then, Section 3 presents the thermodynamic parameters, including the variation of Gibbs energy (ΔG), enthalpy variation (ΔH) and entropy variation (ΔS); Section 3 describes the promoting generation of hydroxyl radicals to screen the temperature influence on the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system used for the pollutant degradation; and finally, Section 4 concludes the paper.

2. Procedure

Fuchsin acid (FA) dye (molecular weight = $585,54 \text{ g mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$) [11], and hydrogen peroxide (H_2O_2 , 35%) were obtained from Aldrich Chemical company. FA and H_2O_2 were of pure grade and were used without further purification. All FA solutions were prepared using distilled water. Fig. 1 illustrates the structure of FA and the UV-visible Spectrum at 10 mg L^{-1} of solution dye. All experiments were performed under 100 of solution volume, 1 mg of mass catalyst, $49 \mu\text{M}$ of H_2O_2 , 10 mg L^{-1} of FA concentration and natural pH.

A 500 ml open reactor at atmospheric pressure was used for kinetic and the thermodynamic study of catalytic oxidation of FA using H_2O_2 as oxidant and $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ as a catalyst. The temperature variation was ensured by an immersion heater branded TECTRON BIO. A homogenous solution of 100 mL containing 10 mg L^{-1} of FA, 0.001 g of $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2,5}\text{O}_{62} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ and $49 \mu\text{M}$ of H_2O_2 was added into the reactor. The solution was subjected to moderate stirring using a magnetic stirrer IKAMAG RH. To motorize the FA concentration decrease, the follow-up of FA concentration was realized in terms of absorbance using spectrophotometer Biochrom-Libra S6.

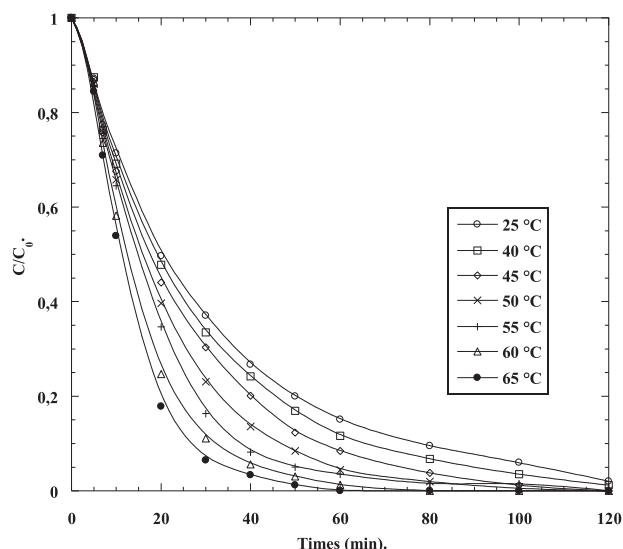


Fig. 2. Ratio of AF degradation in function of temperature. (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$, $C_{\text{AF}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \mu\text{M}$, $m_{\text{Cat}} = 0,001 \text{ g}$; $\text{pH} = 6$).

The efficiency of decolonization was obtained as follows [13,14]:

$$\text{Efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C_{\text{AF}}}{C_{\text{AF}_0}}\right) \times 100 \quad (5)$$

where, C_{AF} is the concentration of FA in each moment $t > 0 \text{ min}$ (mg L^{-1}) and C_{AF_0} is the initial concentration on FA (mg L^{-1}).

3. Data, value and validation

3.1. Temperature effect

Several experiments were performed by increasing the temperature from 25 to 65 °C to study the temperature effect on FA catalytic oxidation by hydrogen peroxide. Fig. 2 shows that the FA oxidation gradually increases with the increase of temperature. In addition, Fig. 2 indicates that the temperature exhibits a positive effect on the degradation process. These results are in good agreement with those available in the literature [15–20].

During 60 min of oxidation, FA degradation increased from 80% to 98.78% following the temperature increase from 298 to 338°K (Fig. 3). Furthermore, the time required for the decolorization of FA was shorter at higher temperatures, while the increased temperature accelerates the generation of hydroxide radicals [21] and their collision with FA particles [22], thus promoting the improvement of the performance process.

3.1.1. Kinetic study

The law of general elementary rate in the catalytic oxidation of a target organic pollutant (FA) can be expressed as follows [23]:

$$-\left(\frac{dC_{\text{AF}}}{dt}\right) = k_{\text{ap}}C_{\text{AF}} \quad (6)$$

where, k_{ap} is the constant of pseudo-first-order rate and can be determined by integrin the Eq. (6) with usual restriction of $C_{\text{AF}} = C_{\text{AF}_0}$ at $t = t_0$ along with rearranging the equation above to form a linear Eq. (7).

The linear Eq. (4) is used as follows [24,25]:

$$\ln\left(\frac{C_{\text{AF}}}{C_{\text{AF}_0}}\right) = -K_{\text{ap}}t \quad (7)$$

The kinetics study consists in estimating the first-order pseudo kinetic constant using the regression of experimental points. The graph $\ln\left(\frac{C_{\text{AF}}}{C_{\text{AF}_0}}\right)$ as a function of time is displayed in Fig. 4, also showing a linear plot. This linearity confirms that the oxidation of FA by H_2O_2 catalyzed by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ follows the first-order kinetics. Thus, this result indicates that the reaction rate is limited only by the concentration of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$).

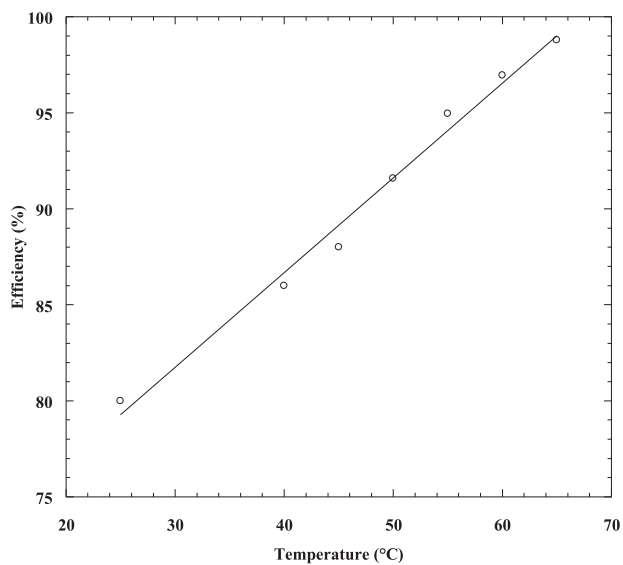


Fig. 3. AF oxidation efficiency versus temperature after 60 min of operations. (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100$ mL, $C_{\text{AF}} = 10$ mg L⁻¹, $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49$ μ M, $m_{\text{Cat}} = 0.001$ g, pH = 6).

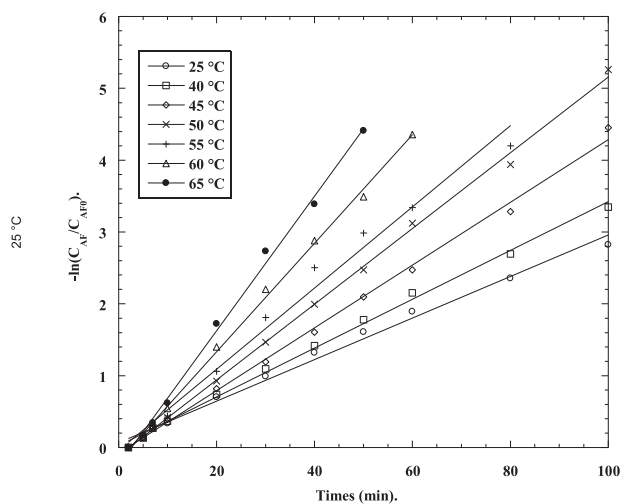


Fig. 4. AF concentration linearized during catalytic oxidation for different temperatures. (Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100$ mL, $C_{\text{AF}} = 10$ mg L⁻¹, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49$ μ M; $m_{\text{Cat}} = 0.001$ g, pH = 6).

Table 1

The constant of pseudo-first-order rate (K_{ap}) and the determination coefficient (R^2) in function of temperature.

T (°C)	K_{ap} (min ⁻¹)	R^2
25	0.028937	0.99598
40	0.033984	0.99856
45	0.034713	0.99858
50	0.052704	0.99923
55	0.05652	0.99392
60	0.07554	0.9991
65	0.093649	0.99825

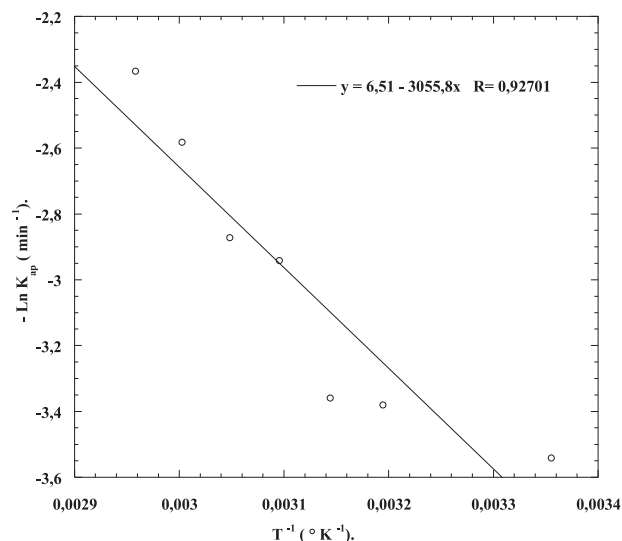


Fig. 5. The linear Arrhenius plot of $\ln K_{ap}$ in function of T^{-1} . (Conditions: $V_{sol} = 100$ mL, $C_{AF} = 10$ mg L^{-1} , $C_{H_2O_2} = 49$ μ M, $m_{cat} = 0.001$ g, pH = 6).

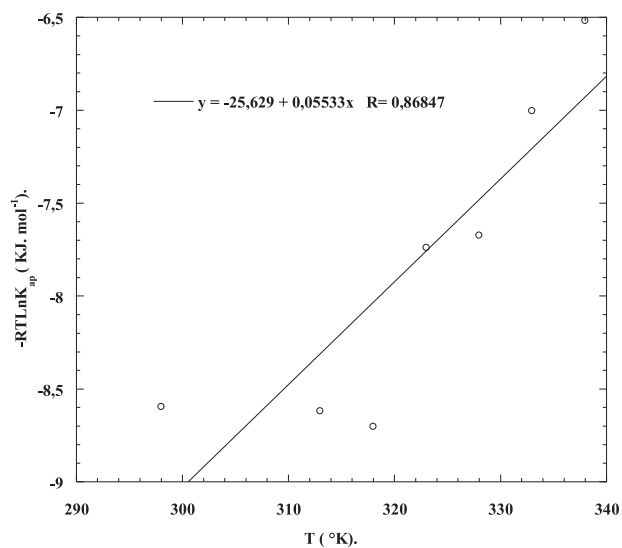


Fig. 6. The Van't Hoff linear plot of logarithm (K_c) in function of $1/T$. (Conditions: $V_{sol} = 100$ mL; $C_{AF} = 10$ mg L^{-1} , $C_{H_2O_2} = 49$ μ M; $m_{cat} = 0.001$ g; pH = 6).

Table 2

The thermodynamic parameters result of AF catalytic oxidation.

T (°K)	ΔG (KJ mol $^{-1}$)	ΔH (KJ mol $^{-1}$)	ΔS (J mol $^{-1}$ °K $^{-1}$)
298	-8,596605809		
313	-8,619560011		
318	-8,702292551		
323	-7,740814362	25,629	55,33
328	-7,673936463		
333	-7,004363954		
338	-6,518081585		

In addition, K_{ap} increases with the increase of the reaction temperature (Table 1), suggesting that the temperature highly affects the degradation rate, since the highest value of K_{ap} is attributed at 65 °C with an order of 0.093649 min^{-1} and R^2 equals to 0.99825. The dependence of the kinetic constant on the reaction temperature is shown in Fig. 4, which is an evidence of an Arrhenius behavior.

Table 3

The constant of pseudo-first-order rate (K_{ap}) and the determination coefficient (R^2) in function of mixing speed.

Mixing speed (rpm)	K_{ap} (min^{-1})	R^2
200	0.025541	0.99259
300	0.030403	0.99559
400	0.038978	0.99932
500	0.050021	0.98725
600	0.081249	0.97656

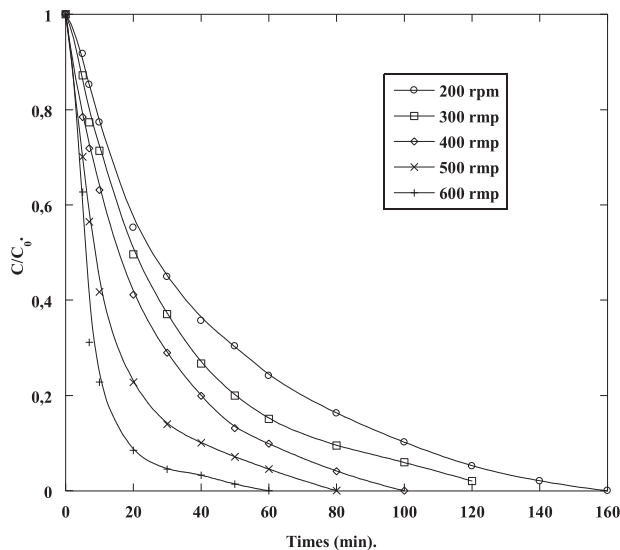


Fig. 7. AF Fig. 2. Ratio of AF degradation in function of mixing speed. (Conditions: $V_{\text{sol}}=100$ mL, $C_{\text{AF}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{cat}}=0.001$ g; $\text{pH}=6$, $T=25 \pm 1$ $^\circ\text{C}$).

Fig. 5 shows the graph $\ln K_{ap}$ as a function of T^{-1} , from which the Arrhenius formula (Eq. (8)) can be expressed as follows [26]:

$$\ln k_{ap} = -\frac{E_{\alpha}}{RT} + \ln A_0 \quad (8)$$

where, A_0 is the Arrhenius factor; E_{α} is the activation energy (KJ mol^{-1}); R is the perfect gas constant 0.008314 ($\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and T is the solution temperature (K^{-1}).

The E_{α} of oxidation process is estimated at 25.4059 KJ Mol^{-1} . Moreover, the ordinary activation energy of E_{α} is ranged between 60 and 250 KJ Mol^{-1} [17,27]. The obtained value is very close to those of the organic pollutants degraded by radical hydroxyls (~ 30 KJ mol^{-1}) [34,40], showing that $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, 20 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system proceeds with low energy barrier and can easily be activated.

3.1.2. Thermodynamic study

The thermodynamic parameters, including the variation of Gibbs energy ΔG , enthalpy variation ΔH and entropy variation ΔS for generation of hydroxyl radicals, were calculated to determine the effect of temperature imposed to the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system for the degradation of the studied dye. ΔG is given by the following law [28]:

$$\Delta G = -RT \ln K_{ap} \quad (9)$$

According to Eq. (10), ΔH and ΔS are determined [29] as follows:

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S \quad (10)$$

The analogy of the slope presented in Fig. 6 and Eq. (10) allows to determine ΔH and ΔS . Table 1 summarize the results of thermodynamic parameters.

The results of ΔG calculation are accompanied by a negative sign, indicating that the $\cdot\text{OH}$ generation by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\text{-Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system is spontaneous. A spontaneous $\cdot\text{OH}$ generation by homogeneous Fenton reaction has already been reported in several studies [30,38]. The values of ΔG show that the spontaneity degree decreases by increasing the temperature imposed on the process.

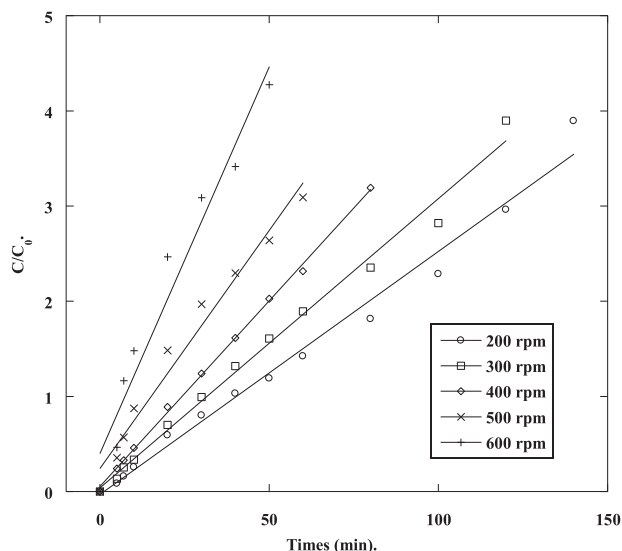


Fig. 8. AF concentration linearized during catalytic oxidation for different mixing speed. (Conditions: $V_{\text{sol}} = 100$ mL, $C_{\text{AF}} = 10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49$ μM ; $m_{\text{Cat}} = 0.001$ g; $\text{pH} = 6$, $T = 25 \pm 1$ $^{\circ}\text{C}$).

According to the value ΔH , the nature of H_2O_2 decomposition reaction by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ catalysts can be deduced. ΔH is estimated at -25.629 KJ mol^{-1} and this value proves that the oxidation reaction is of exothermic nature, considering that the catalytic decomposition of hydrogen peroxide reactions into $\cdot\text{OH}$ is overall exothermic [31,32].

ΔS is the thermodynamic parameter from which the oriented radical generations can be determined at $55.33\text{KJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. The ΔS positive sign shows that the generation of hydroxyl radicals is oriented to the catalyst-solution area, and these data are in line with those previously reported [26,33].

3.2. Effect of mixing speed

In order to examine the effect of mixing speed on FA catalytic oxidation by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Experiments were carried out at mixing speeds ranging from 100 rpm to 600 rpm.

The results indicate that the removal of AF is faster when the mixing speed increase (Figs. 7 and 8). Oxidation time is reduced from 160 min to 60 min by increasing mixing intensity from 100 rpm to 600 rpm. Indeed, the high mixing speed provides homogeneous distribution of the catalyst $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 [34,35].

3.2.1. Kinetic study

Fig. 7 shows the AF concentration linearized during catalytic oxidation for different mixing speed. It can be noted that the oxidation of FA by H_2O_2 catalyzed by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ follows the first-order kinetics and the reaction rate is limited only by the concentration of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$).

Table 1 presents the constant of pseudo-first-order rate (K_{ap}) and the determination coefficient (R^2) based on the mixing speed. K_{ap} increases with the increase of the mixing speed, since the higher value of K_{ap} is attributed at 600 rpm with an order of $0.081249 \text{ min}^{-1}$ and R^2 equals to 0.97656.

4. Conclusion

The FA degradation dye was successfully investigated using hydrogen peroxide activated by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ catalyst with various reaction temperature values. No negative effect were noticed following the increase of the reaction temperature in the range of 25 – 65 $^{\circ}\text{C}$. However, based on the results, the FA degradation kinetic becomes faster by imposing a reaction temperature of 65 $^{\circ}\text{C}$ to the system.

The activation energy was also calculated, and the small value found proves that $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system proceeds with a low energy barrier.

The results of the thermodynamic parameters found in this study confirm that the oxidation process is spontaneous and exothermic. In addition, the generation of the hydroxide radicals are oriented to $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ -solution area.

Declaration of Competing Interest

None.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.cdc.2019.100327](https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100327).

References

- [1] P. Anjali, P. Soyeb, Polyoxomolybdates as Green Catalysts For Aerobic Oxidation, Springer International Publishing, India, 2014, doi:[10.1007/978-3-319-12988-4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-12988-4).
- [2] S. Koraichi, R. Belghiche, O. Bechiri, M. Abbessi Synthèse de, $\text{HC}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et application à l'adsorption de la matière organique : bleu du méthylène, *Rev. Sci. Technol. Synth.* 23 (2012) 17–23.
- [3] J.T. Rhule, L. HillC, D.A. Judd, R.F. Schinazi, Polyoxometalates in medicine, *Chem. Rev.* 98 (1998) 327–358, doi:[10.1021/cr960396q](https://doi.org/10.1021/cr960396q).
- [4] T. Yajima, A. Mogi, K. Shimizu, T. Kosaka, T. Nagashima, Y. Ohtaki, K. Obayashi, S. Nakazawa, M. Iijima, Y. Yoshida, J. Hirato, H. Kuwano, Ectopic thymoma in the paratracheal region of the middle mediastinum: a rare case report and literature review, *BMC Res. Notes* 11 (2018) 256, doi:[10.1186/s13104-018-3359-9](https://doi.org/10.1186/s13104-018-3359-9).
- [5] V. Nadall, S. Romo, X. López, J.M. Poblet, in: Structural and Electronic Features of Wells-Dawson Polyoxometalates, Springer, Netherlands: Dordrecht, 2012, pp. 171–183, doi:[10.1007/978-94-007-5548-2_10](https://doi.org/10.1007/978-94-007-5548-2_10).
- [6] T. Ueda, Y. Nishimoto, R. Saito, M. Ohnishi, J. Nambu, Vanadium(V)-Substitution reactions of wells-Dawson-type polyoxometalates: from $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X = P, as; M = Mo, W) to $[\text{X}_2\text{VM}_{17}\text{O}_{62}]^{7-}$, *Inorganics* 3 (2015) 355–369, doi:[10.3390/inorganics3030355](https://doi.org/10.3390/inorganics3030355).
- [7] O. Bechiri, M. Abbessi, L. Ouahab, The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 2945–2954, doi:[10.1007/s11164-012-0807-3](https://doi.org/10.1007/s11164-012-0807-3).
- [8] O. Bechiri, M. Abbessi, R. Belghiche, L. Ouahab, Wells-Dawson polyoxometalates $[\text{HP}_2\text{W}_{18-n}\text{Mo}_n\text{O}_{62}]\text{Fe}_{2.5}\text{X}_2\text{H}_2\text{O}$; N = 0, 6: synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for dyes oxidation, *Comptes Rendus Chim.* 17 (2015) 135–140, doi:[10.1016/j.crci.2013.07.002](https://doi.org/10.1016/j.crci.2013.07.002).
- [9] A. Tabai, O. Bechiri, M. Abbessi, Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion, *Int. J. Ind. Chem.* 8 (2016) 83–89, doi:[10.1007/s40090-016-0104-x](https://doi.org/10.1007/s40090-016-0104-x).
- [10] A. Tabai, O. Bechiri, M. Abbessi, Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system $(\text{H}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}\cdot 22\text{H}_2\text{O})/\text{H}_2\text{O}_2$, *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* 2 (2017) 2–7, doi:[10.1007/s41207-017-0017-x](https://doi.org/10.1007/s41207-017-0017-x).
- [11] E. Kalkan, H. Nadaroglu, N. Celebi, H. Celik, E. Tasgin, Experimental study to remediate acid fuchsin dye using laccase-modified zeolite from aqueous solutions polish, *J. Environ. Stud.* 24 (2015) 115–124, doi:[10.1021/ie070990y](https://doi.org/10.1021/ie070990y).
- [12] P.F. Khamaruddin, M.A. Bustam, A.A. Omar, Using fenton's reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH, *Int. Conf. Environ. Ind. Innov.* 12 (2011) 12–17 https://www.researchgate.net/scientificrecruitment/?utm_source=researchgate&utm_medium=community_loggedout&utm_campaign=indextop.
- [13] X. Yin, F. Zhang, W. Zhang, Fabrication of hybrid magnetic $\text{Sr}_{5x}\text{Ba}_{3x}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanorod and its highly efficient adsorption performance for acid fuchsin dye, *Appl. Surf. Sci.* 359 (2015) 714–722, doi:[10.1016/S0043-1354\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00178-7).
- [14] S. Şaşmaz, S. Gedikli, P. Aytar, G. Güngörmedi, A.Ç. Evrim, H.A. Ünal, N. Kolankaya, Decolorization potential of some reactive dyes with crude laccase and laccase-mediated system, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 163 (2011) 346–361, doi:[10.1007/s12010-010-9043-8](https://doi.org/10.1007/s12010-010-9043-8).
- [15] F. Emami, A.R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, F.M. Menger, Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye, *Desalination* 257 (2010) 124–128, doi:[10.1016/j.desal.2010.02.035](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.035).
- [16] S.P. Sun, C.J. Li, J.H. Sun, S.H. Shi, M.H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1052–1057, doi:[10.1016/j.jhazmat.2008.04.080](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.080).
- [17] N. Ertugay, F.N. Acar Arab, Removal of COD and color from Direct Blue 71 AZO dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study, *J. Chem.* 10 (2017) S1158–S1163, doi:[10.1016/j.arabjc.2013.02.009](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.009).
- [18] A. Xu, X. Li, Z. Xiong, Q. Wang, Y. Cai, Q. Zeng, High catalytic activity of cobalt (II)-triethylamine complex towards orange II degradation with H_2O_2 as an oxidant under ambient conditions *Catalysis, Communications* 26 (2012) 44–47.
- [19] Y. Benjelloun, A. Lahrichi, S. Boumchita, M. Idrissi, Y. Miyah, K. Anis, V. Nenov, F. Zerrouq, Removal of Crystal Violet by wet oxidation with H_2O_2 over an Iron oxide catalyst synthesized from Fly Ash, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (2017) 2259–2269 <http://www.jmaterenvironsci.com/>.
- [20] M.K. Sahu, R.K. Patel, Removal of Safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: kinetics and equilibrium studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 78491–78501, doi:[10.1039/c5ra15780c](https://doi.org/10.1039/c5ra15780c).
- [21] Cathode, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 199–206, doi:[10.1016/j.cej.2010.03.043](https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.043).
- [22] F. Chen, X. Wu, R. Bu, F. Wu, Co-Fe hydrotalcites for efficient removal of dye pollutants via synergistic adsorption and degradation, *RSC Adv.* 7 (2017) 41945–41954, doi:[10.1039/C7RA07417D](https://doi.org/10.1039/C7RA07417D).
- [23] R. Li, Y. Gao, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst, *J. Colloid Interface Sci.* 438 (2015) 87–93, doi:[10.1016/j.jcis.2014.09.082](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.082).
- [24] Y. Yavuz, A.S. Kopalal, A. Artık, Ü.B. Öğütveren, Phenol degradation in a bipolar trickle tower reactor using boron-doped diamond electrode, *Desalination* 249 (2009) 828–831, doi:[10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2008\)134:1\(24\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:1(24)).
- [25] 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 Résiduelles, Agronomic national institut, Paris, 2004 <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001190/document>.
- [26] S. Hashemian, K. Salari, H. Salehifar, Z.A. Yazdi1, Removal of Azo Dyes (Violet B and Violet 5R) from aqueous solution using new activated carbon developed from orange peel, *J. Chem.* (2013) 10 2013, doi:[10.1155/2013/283274](https://doi.org/10.1155/2013/283274).
- [27] X. Li, Z. Xiong, X. Ruan, D. Xia, Q. Zeng, A. Xu, Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt-bicarbonate-hydrogen peroxide system: investigation of the role of substrates, *Appl. Catal. A* (2012) 411–412 24–30, doi:[10.1016/j.apcata.2011.10.016](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.016).
- [28] J. Chen, L. Zhu, Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite, *Catal. Today* 126 (2007) 463–470, doi:[10.1016/j.jscs.2013.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.07.004).
- [29] M.E. Haddad, A. Regti, M.R. Laamari1, R. Mamouni, N. Saffaj, Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 667–674 https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol5/vol5_N3/82-JMES594-2014-ElHaddad.pdf.
- [30] D. Galvan, J.R. Orives, R.L. Coppo, E.T. Silva, K.G. Angilelli, D. Borsato, Determination of the kinetics and thermodynamics parameters of biodiesel oxidation reaction obtained from an optimized mixture of vegetable oil and animal fat, *Am. Chem. Soc.* 27 (2013) 6866–6871, doi:[10.1021/ef401927x](https://doi.org/10.1021/ef401927x).
- [31] M. Ben-Brahim, R. Abdelhédi, Y. Samet, Oxidation of the insecticide dimethoate by Fenton and solar photo-Fenton processes using a lab-scale continuous flow reactor, *Desalin. Water Treat.* 52 (2014) 6784–6791, doi:[10.1080/19443994.2013.827779](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.827779).
- [32] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown, *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*, Springer, New York, 2011, doi:[10.1007/978-1-4419-7826-4](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7826-4).
- [33] Z.M. Abou-Gamra, Kinetic and thermodynamic study for fenton-like oxidation of amaranth red dye, *Adv. Chem. Eng. Sci.* 4 (2014) 285–291, doi:[10.4236/aces.2014.43031](https://doi.org/10.4236/aces.2014.43031).
- [34] E. Kalkan, in: *The Effect of Disintegration by Classical and Advanced Fenton Processes on Minimization and Characteristics of the Wastewater Sludges*, Boğaziçi University, 2010, p. 76.
- [35] S. Kaya, Y. Asci, Investigation of color removal of sunflower oil industrial wastewater with fenton process. *Int. J. Eng. Invent.* 7 (2018) 61–65.



Degradation of fuchsine acid using the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system: effect of organic and inorganic additives

Selma Bencedira¹ · Ouahiba Bechiri¹

Received: 9 September 2020 / Accepted: 12 April 2021
© Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract

This study aimed to evaluate the influence of mineral and organic additives on the catalytic oxidation of the dye fuchsine acid by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Initially, the effects of various organic additives, namely alcohols (methanol and 2-propanol), antioxidants (benzoic acid and ascorbic acid), and carboxylic acids (acetic acid, formic acid, and oxalic acid), on dye degradation were investigated. These organic additives were found to significantly inhibit dye degradation, except for ascorbic acid, which acted as a $\cdot\text{OH}$ scavenger and pro-oxidant, depending on its concentration. Subsequently, the effects of mineral ions on dye degradation at natural and acidic pH were examined. At natural pH, Cl^- , NO_3^- , and SO_4^- weakly inhibited the degradation of the dye, but did not limit it, whereas H_3PO_4^- , H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^- seriously affected the degradation reaction at acidic pH. Thus, it is imperative to control the pH of a textile industry effluent before applying the studied system to it. Lastly, a comparison of the inorganic anions showed that they could be ranked in ascending order of impact on the dye degradation reaction in an acidic medium as follows: $\text{NO}_3^- \sim \text{SO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{H}_3\text{PO}_4^- = \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Keywords Heteropolyanion · Cobalt · H_2O_2 · Fuchsine acid · Organic substances · Mineral ions

Introduction

Water is a unique aqueous system. It can naturally self-purify through three processes: precipitation, pollutant decomposition, and pollutant dilution. However, these self-cleaning processes of water can only occur when the pollutant is relatively dilute (Šaulys et al. 2020; Farhi et al. 2020). It becomes difficult for water to self-purify in the presence of a high pollutant concentration (Aouissi 2016; Aouissi et al. 2017; Gaagai et al. 2020), which is the case for colored effluents resulting from the manufacture of textiles (Cooper 1995; Aouissi et al. 2015; Hassaan and El Nemr 2017). Advanced oxidation processes (AOPs), a recent development in water treatment technology, are considered an efficient solution to this problem (Arimi et al. 2020; Atrak et al. 2018; Fardood et al. 2020). These processes involve the generation

of free radicals that are very reactive towards synthetic dyes (Fardood et al. 2019a, b, c; Fardood et al. 2020). H_2O_2 is commonly used as a source of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) (Luo et al. 2018; Belabed et al. 2013); it can be converted to $\cdot\text{OH}$ using a transition metal. Transitional-metal-substituted polyoxometalates (TMSPs) with a Wells–Dawson structure are useful H_2O_2 activators because they can be recovered (Radman et al. 2017). Therefore, TMSPs have many potential applications, especially in the homogeneous catalysis of dye oxidation (Bechiri et al. 2013; Tabai et al. 2017a, b; Bencedira and Bechiri 2020).

In a recent study (Bencedira et al. 2020), $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}, 20\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and characterized using different methods (EDX, BET, FTIR, ^{31}P -NMR, cyclic voltammetry, and DRX). Thereafter, it was used to catalyze the oxidation of fuchsine acid (FA) by H_2O_2 . FA is a triphenylmethane dye known for its carcinogenic and mutagenic effects (Fig. 1). The catalyst exhibited high catalytic activity in the degradation of FA at natural pH and room temperature. A catalyzed oxidation efficiency of 97.97% was observed after 120 min with a catalyst mass of 0.001 g and a H_2O_2 concentration of 49 μM . The proposed mechanism for this oxidation is presented in Fig. 2. The stability of the catalyst recovered

Responsible Editor: Mohamed Ksibi.

✉ Ouahiba Bechiri
bechirio@yahoo.fr

¹ Laboratory of LGE, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering Sciences, Badji-Mokhtar Annaba University (UBMA), BP12, 23000 Annaba, Algeria

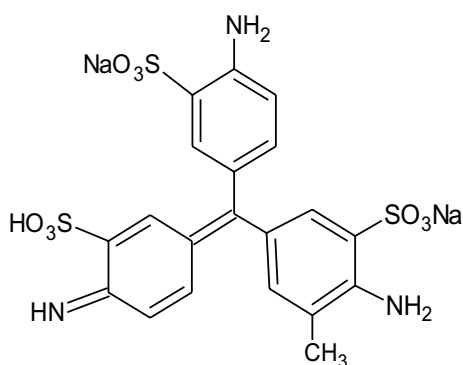


Fig. 1 The structure of fuchsine acid (FA)

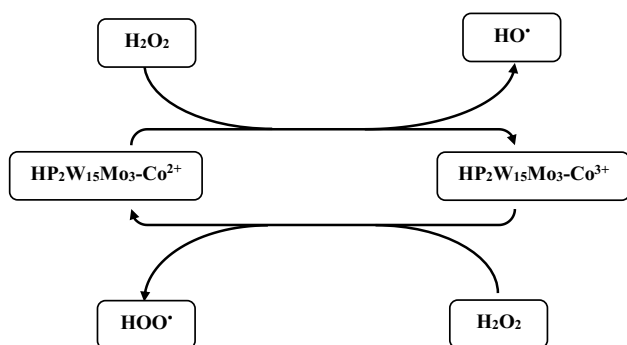


Fig. 2 Mechanism for FA degradation using the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0.001 \text{ g}$; $\text{pH} 6$

following FA degradation was confirmed by IR spectroscopy. That study therefore highlighted an efficient and green method of using the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system for environmental remediation.

Textile industries are major consumers of organic and inorganic products (Moradnia et al. 2020); such products are often present, along with synthetic dyes, in the wastewaters from those industries. This fact makes it difficult to normalize the design and operation of water treatment processes (Nayab et al. 2018; Dalhatou 2014).

The study reported in the present paper aimed to understand the effects of organic and inorganic substances on the degradation of FA by H_2O_2 using $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst. Therefore, tests of solutions of FA containing other substances (organic or inorganic in nature) were performed under the conditions employed by Bencedira et al. (2020) for the catalytic oxidation of FA. The feasibility of a compound mixture treatment has been previously investigated (Dalhatou 2014; Sina and Mohsen 2017; Fardood et al. 2019a, b, c).

Materials and methods

Chemicals

Fuchsine acid (FA) and hydrogen peroxide (H_2O_2) were obtained from Aldrich. Methanol, isopropanol, sodium chloride, sodium sulfate, sodium nitrate, and sulfuric acid were obtained from Sigma–Aldrich, while benzoic acid, ascorbic acid, nitric acid, and phosphoric acid were obtained from Fluka. Formic acid, acetic acid, oxalic acid, and hydrochloric acid were obtained from Merck.

Methods

The catalytic oxidation of FA was realized as follows. 100 mL of FA solution (100 mL) were added to a 500 mL fed open reactor with moderate magnetic stirring provided by an IKAMAG RH (SN: 436621) stirrer. The reactor temperature was maintained at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ with a water bath utilizing an immersion heater (TECTRON BIO; SN: 566332). The pH value of the FA solution was adjusted using 0.1 M H_2SO_4 and 0.1 M NH_4 solutions using an Adwa pH-meter (SN: AD1030). Figure 3 is a schematic of the experimental devices used in the FA oxidation setup.

During the experiments, a number of 3 mL samples were taken from the reactor at different times in order to follow the decrease in FA concentration. The FA concentration was monitored by determining the absorbance of the solution using a spectrophotometer (Biochrom Libra S6; SN: 122805) and the Lambert–Beer law (Bechiri et al. 2013). The efficiency of decolorization was obtained using Eq. 1

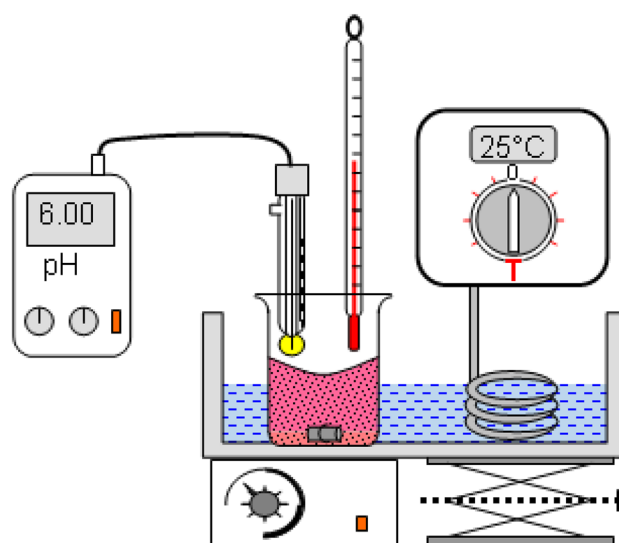


Fig. 3 Schematic of the experimental devices used in the FA oxidation setup

(Tabai et al. 2017a, b) below, where C_t is the FA concentration after time t and C_0 is the initial FA concentration:

$$\text{Efficiency (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100. \quad (1)$$

The reduction in total organic carbon (TOC) reflects the efficiency of the degradation of FA and its intermediates (i.e., all of the carbonaceous organic matter in the solution). The TOC reduction was determined using a BESSON TOC-meter (SN: WQM01H) and the following equation:

$$\text{TOC (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{TOC}]_{180}}{[\text{TOC}]_0}\right) \times 100. \quad (2)$$

Where $[\text{TOC}]_0$ is the initial total organic carbon concentration in mg L^{-1} and $[\text{TOC}]_{180}$ is the total organic carbon concentration at 180 min in mg L^{-1} .

Results and discussion

Effect of organic additives

Effect of alcohols

Methanol and isopropanol are two alcohols known for their scavenging of hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) (Zaviska et al. 2011; Ismail et al. 2019). They are widely used to probe the degradation mechanisms of pollutants following advanced oxidation processes (Xu et al. 2011; Xiaoqing et al. 2017; Qin et al. 2017).

In this study, the effect of methanol on the FA degradation process was first estimated for methanol concentrations ranging from 0 to 100 mM. The results are displayed in Fig. 4, which shows that the degradation rate of FA decreased with increasing methanol concentration. Similar experiments were also performed using isopropanol at concentrations that varied from 0.1 to 10 mM instead of methanol. The results showed that isopropanol also significantly inhibited the dye degradation (Fig. 5). The methanol or isopropanol in the reaction medium scavenges the $\cdot\text{OH}$ radicals before they can react with the target pollutant.

Thus, the $\cdot\text{OH}$ radicals needed for FA degradation are intercepted by alcohol molecules. The scavenging of $\cdot\text{OH}$ radicals by isopropanol yields cyclopropane (Eq. 3), whereas methanol converts the $\cdot\text{OH}$ radicals to organic free radicals (Eq. 4) (Gomez Martín et al. 2014; Nguyen et al. 2019). Hence, the availability of $\cdot\text{OH}$ radicals for degradation decreases as the concentration of alcohol increases.

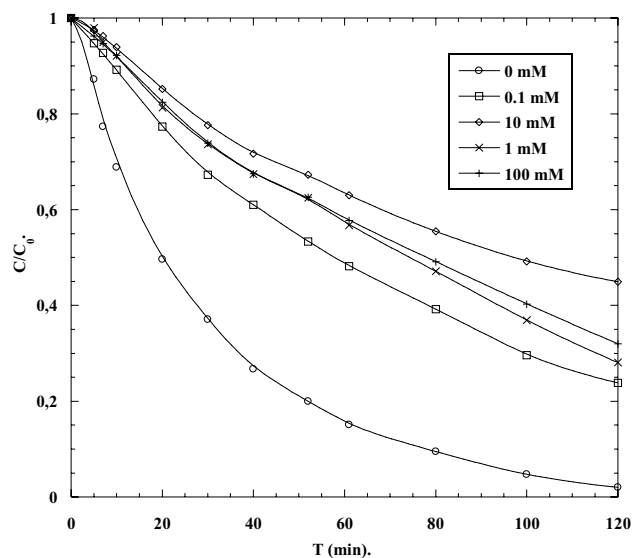
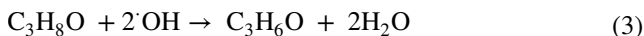


Fig. 4 Effect of the concentration of methanol on the degradation of the dye FA. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g; pH 6

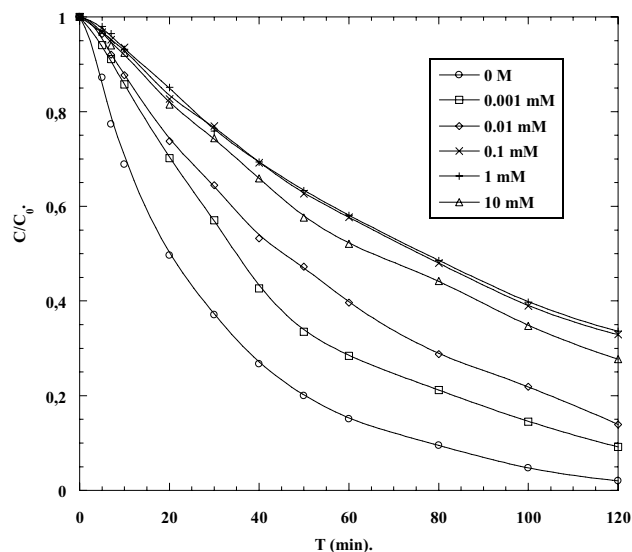
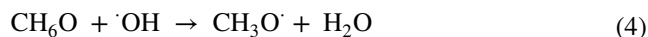


Fig. 5 Effect of the concentration of isopropanol on FA degradation by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g; pH=6



Effect of antioxidants

Benzoic acid (BA) is an organic contaminant found in effluents from organic syntheses. It is widely used as a $\cdot\text{OH}$ radical scavenger (Munter et al. 2005; Liwei et al 2015; Mwebi

2005). Many experiments were done to evaluate the effect of BA on FA oxidation. The results, which are displayed in Fig. 6, show that the degradation of FA is dramatically affected by the presence of benzoic acid. Figure 7 reveals that benzoic acid reacts with $\cdot\text{OH}$ in an aqueous phase to form other intermediate products. It should be noted that BA is a weak acid with a $\text{p}K_{\text{a}}$ of 4.2, so it can exist as benzoate acid (BZ) in an aqueous phase. Reactions of BZ can occur during the oxidation of FA at natural pH. Four pathways for the chemical reaction of BZ with $\cdot\text{OH}$ are shown in Fig. 8 (Wu et al. 2017).

Ascorbic acid (vitamin C) is commonly known to be a natural diacid antioxidant. It is found in nature in four different forms, namely ascorbic acid (AH_2), ascorbate acid (AH^-), dianion ascorbate (AH^{2-}), and dehydroascorbate (A). Its most common form at pH 6 is ascorbate acid (AH^-) (Oueslati 2017a, b). The effect of ascorbic acid on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ was evaluated using various concentrations of ascorbic acid ranging from 0.001 to 7 mM; the corresponding data are shown in Fig. 9. It is clear that weak concentrations of ascorbic acid (0.001–2 mM) inhibit FA degradation. This fact can be explained by the potential antioxidant activity of AH^- , as it will scavenge the free radicals ($\cdot\text{OH}$ and $\cdot\text{OOH}$) generated by the system. Oxidation of AH^- by the three reactive oxygen species (ROSs) contributes to the formation of ascorbyl radicals ($\text{A}^{\cdot-}$) (Eqs. 5–6) (Bolobajev et al. 2015). $\text{A}^{\cdot-}$ radicals are relatively inert in the presence of organic matter because they are unstable; they immediately transform into A or AH^- is regenerated (Nappi and Vass 1995).

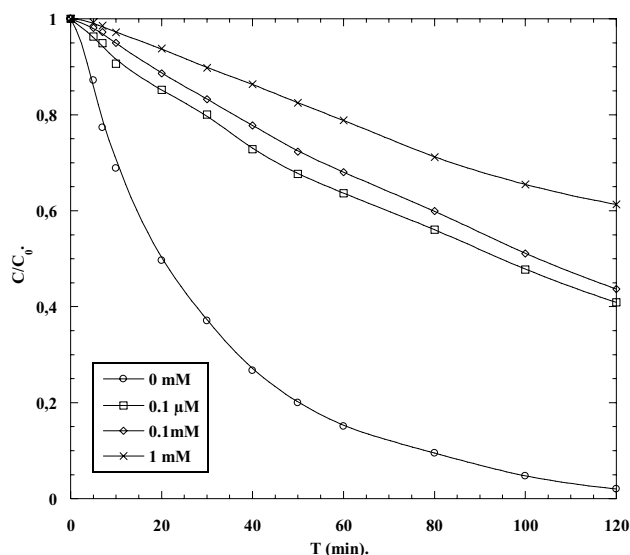


Fig. 6 Effect of the concentration of benzoic acid on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100\text{ mL}$; $C_{\text{FA}}=10\text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49\text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}}=0.001\text{ g}$; $\text{pH}6$

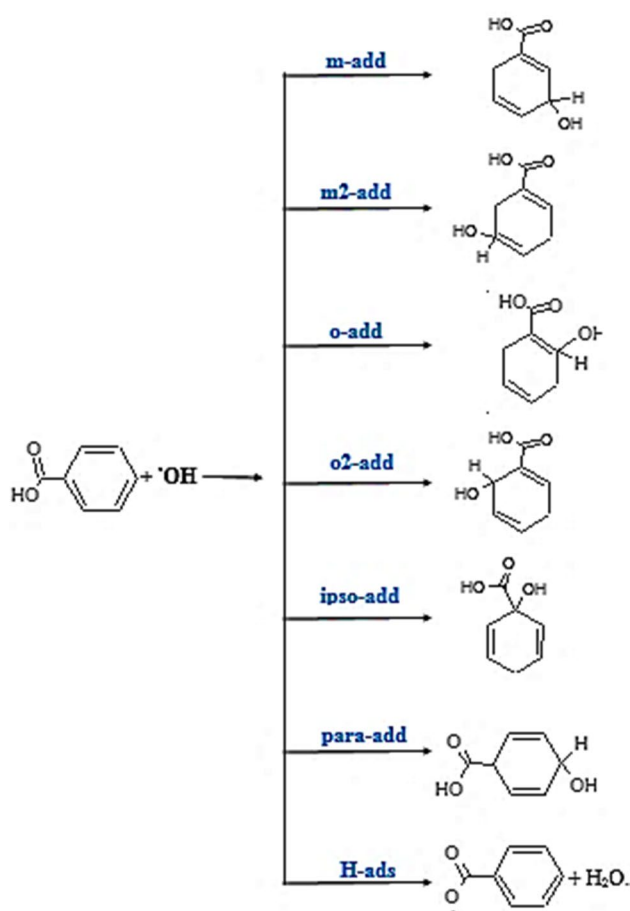


Fig. 7 Pathways for the oxidation of benzoic acid by a hydroxyl radical in water

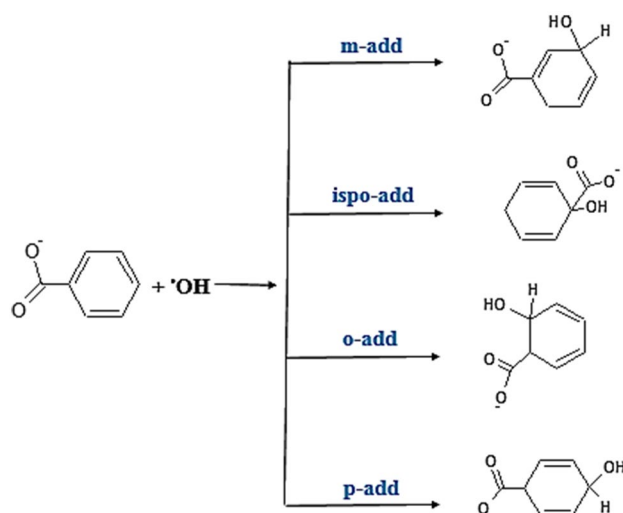


Fig. 8 Pathways for the oxidation of benzoate acid by a hydroxyl radical in water

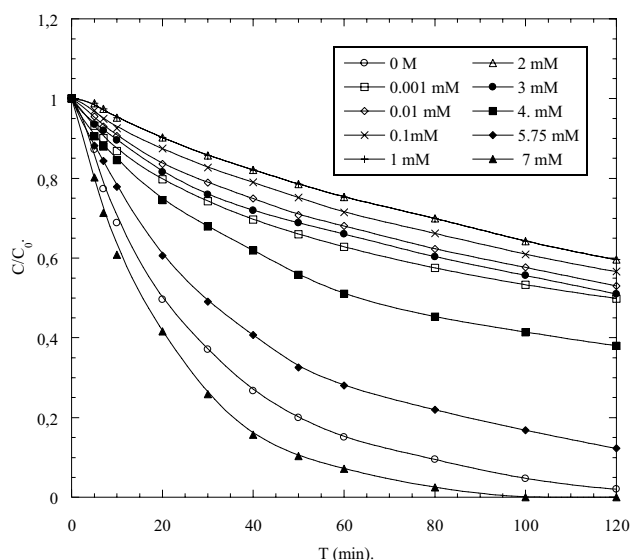
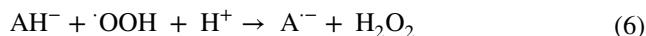
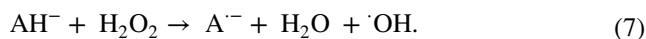


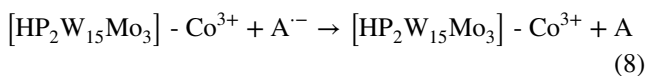
Fig. 9 Effect of the concentration of ascorbic acid on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g; pH6



However, above an ascorbic acid concentration of 2 mM, the impact of ascorbic acid on FA degradation decreases as the concentration of ascorbic acid increases. Indeed, FA degradation is complete after 90 min in the presence of 7 mM of the pro-oxidant. When the AH^- concentration is high, H_2O_2 is converted to $\cdot\text{OH}$ by direct electron transfer and proton donation from AH^- (Bolobajev et al. 2015):



Furthermore, the resulting A^- can reduce $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{Co}^{3+}$ to $[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3]\text{Co}^{2+}$, supporting the generation of more $\cdot\text{OH}$ radicals (Bolobajev et al. 2015; Nappi and Vass 1995):



Effect of carboxylic acids

Oxidation of the organic compounds generated by textile industries is accompanied by the formation of carboxylic acids, influencing operational efficiency (Erasmus et al. 2016; Kos et al. 2014; Mizuno et al. 2008). In order to clarify the effect of low molecular weight compounds

(LMWCs) on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$, the effects of adding formic acid, acetic acid, and oxalic acid at concentrations ranging from 0.001 to 1 mM were tested. The results of these tests are displayed in Figs. 10, 11, and 12, and indicate that FA degradation decreased with increasing LMWC concentration. The data can be explained by the

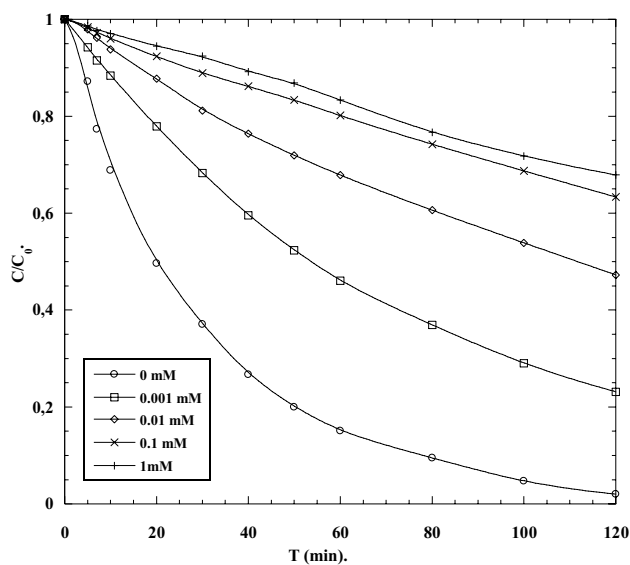


Fig. 10 Effect of the concentration of formic acid on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g; pH6

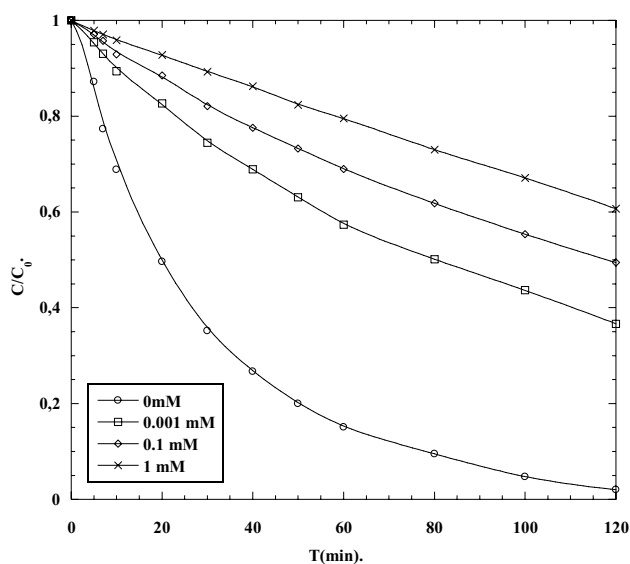


Fig. 11 Effect of the concentration of acetic acid on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g

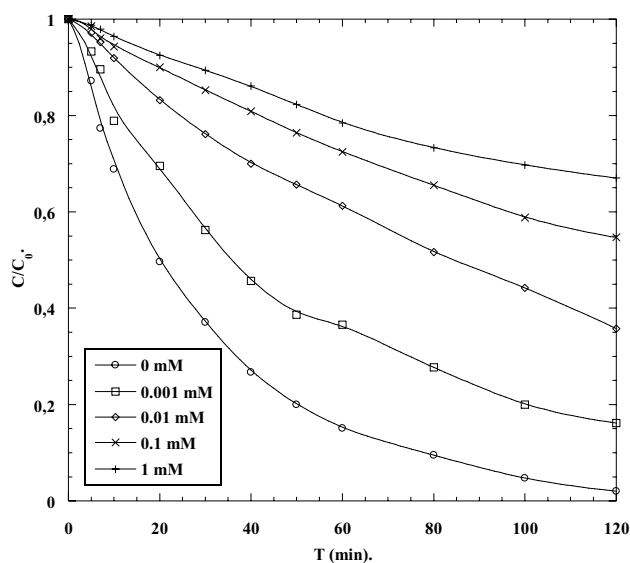


Fig. 12 Effect of the concentration of oxalic acid on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$

stability of the LMWCs; these compounds are incredibly resistant to chemical degradation (Erasmus et al. 2016; Park and Lee 2009; Haidari et al. 2016).

As reported (Ghime and Ghosh 2017), the presence of acetic acid seriously affects the treatment conditions for wastewaters generated by textile industries through its negative effect on the decomposition (i.e., mineralization) of pollutants. In contrast to the results of this study, Kos et al. (2014) noted that the presence of formic acid does not affect the treatment conditions for textile industry wastewaters through Fenton processes. Hence, formic acid appears to be a more efficient dye degradation inhibitor than acetic acid (Ghime and Ghosh 2017). Moreover, oxalic acid can react with several M^{n+} ions to form insoluble precipitates (Kos et al. 2012; Ma et al. 2006). It was also demonstrated that this acid blocks the degradation of malachite green due to the kinetic stability of the tris(oxalate)–iron(II) complex formed.

The influence of the LMWCs on FA mineralization was studied by measuring the residual TOC in the FA solution under the same operating conditions as used previously. The percentage reduction in the TOC was calculated at 180 min of FA oxidation for various systems, namely: $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ and 1 mM of acetic acid; $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ and 1 mM formic acid; and $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ and 1 mM of oxalic acid. The results, which are shown in Fig. 13, prove that carboxylic acids interfere with FA mineralization.

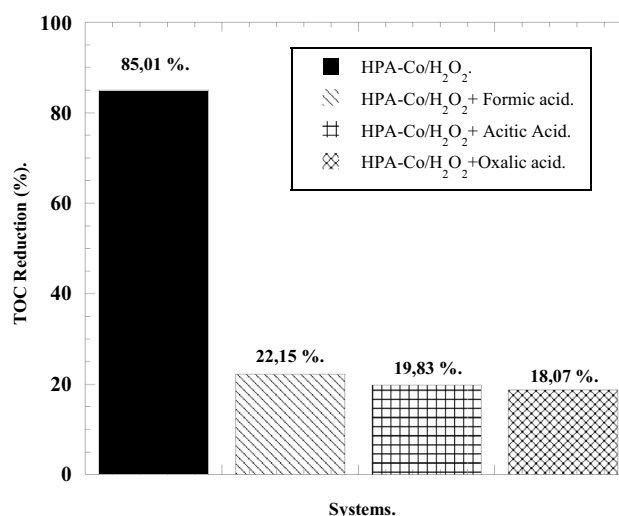


Fig. 13 Effects of the concentrations of various carboxylic acids on the mineralization of the dye FA using the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system after 180 min. Conditions: $[\text{COT}]_0 = 79.11 \text{ mg L}^{-1}$, $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{cat}} = 0.001 \text{ g}$

Effect of inorganic additives

Effect on inorganic ions under natural conditions

A study was carried to deduce the effects of different inorganic salts on FA oxidation by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. The tested inorganic salts included NaCl , NaNO_3 , and Na_2SO_4 . The result of adding NaNO_3 is presented in Fig. 14; it led to significant inhibition of FA elimination. The inhibition increased proportionally with the NaNO_3 concentration in the FA solution. This result contrasts with relevant results reported in the literature (Laat et al. 2004; Abou-Gamra 2014). According to Lu and Chen (1997) and Whebi et al. (2010), NO_3^- does not affect the degradation of organic dyes by Fenton processes, as their electronic configuration stops them from reacting with $\cdot\text{OH}$.

Most relevant previous studies have noted inhibitory effects of SO_4^{2-} and Cl^- on the efficacy of catalytic oxidation (Silva et al. 2016; Siedlecka et al. 2007; Zhang et al. 2015; Truong et al. 2004). Figures 15 and 16 show the results of the addition of NaSO_4 and NaCl , respectively, on FA degradation. The literature includes two main hypotheses that attempt to explain the inhibitory effects of those ions during the catalytic oxidation of organic dyes (Marsson et al. 2017; Devi et al. 2013):

- The complexation of M^{n+} by SO_4^{2-} and Cl^-
- The scavenging of $\cdot\text{OH}$ radicals by inorganic ions and the formation of the less inorganic radicals

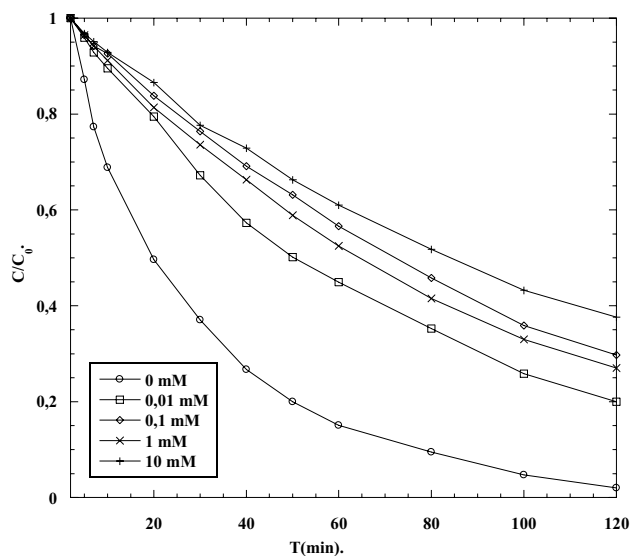


Fig. 14 Effect of the concentration of NaNO_3 on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$; pH6

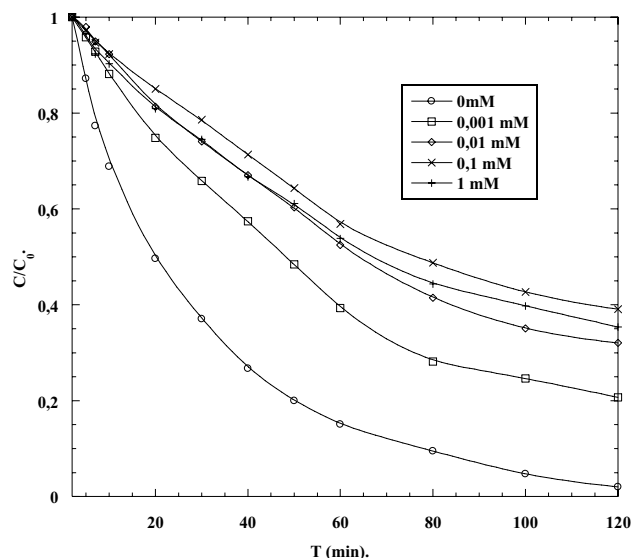


Fig. 16 Effect of the concentration of NaCl on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$; pH6

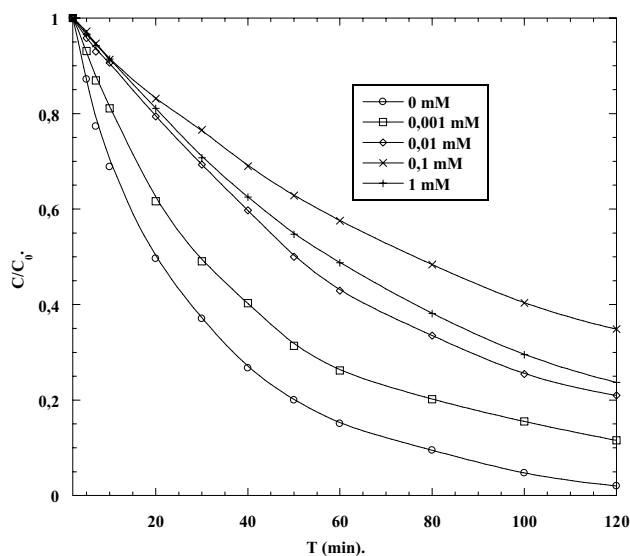
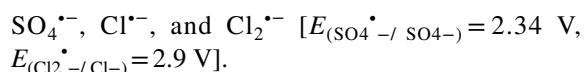


Fig. 15 Effect of the concentration of Na_2SO_4 on the degradation of the dye FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$; pH6



The oxidation reactions involving those inorganic radicals are summarized in Table 1.

Effect of inorganic ions under acidic conditions

Wastewaters from the textile industries have various pH values (Randrianantoandro et al. 2014). In order to evaluate the behavior of the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system for FA oxidation in the presence of inorganic ions at acidic pH, the influences of H_2PO_4 , HCl , H_2SO_4 , and NaNO_3 on FA degradation were studied separately. The concentration of each acid was varied between 0 and 100 mM. According to the distribution curves for $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ in relation to $\bullet\text{OH}$, as shown in Fig. 17a and b, the amount of $\bullet\text{OH}$ generated decreases as the acidity of the medium increases. Consequently, the amount of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ or $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ increases with acidity (Siedlecka et al. 2007). Therefore, FA degradation decreases as the concentration of HCl or H_2SO_4 increases (Figs. 18, 19).

H_2PO_4 has a $\text{p}K_a$ of 3 and dissociates, as a function of pH, into several protonated forms of phosphate (Fig. 20) (Oueslati 2017a, b). Therefore, it is possible to identify the phosphate species that interact with the FA oxidation system. Based on Fig. 20, the ions H_3PO_4^- and H_2PO_4^- should be considered in the reactions associated with the effect of H_2PO_4 on the oxidation of FA ($\text{pH} < 6$). Both of these ions react with $\bullet\text{OH}$ to give phosphate radicals ($\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}$) (Eqs. 38–39) (Oueslati 2017a, b; Dalhatou et al. 2015). Compared to $\bullet\text{OH}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}$ has lower oxidizing power and a longer lifetime (Dalhatou et al. 2015; Tabai et al. 2017a, b; Cencione et al. 1998). In the reaction medium, $\text{H}_2\text{PO}_4^{\bullet}$ competes with $\bullet\text{OH}$ to oxidize FA, thus inhibiting the degradation reaction (Fig. 21) (Tabai et al. 2017a, b). Cencione

Table 1 Effects of Cl^- and SO_4^{2-} ions on the oxidation of FA by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system

	Cl^-	SO_4^{2-}	Reaction label	Reaction label
Transitional metal complexation	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}^+$	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoSO}_4$	(9)	(28)
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}^{2+}$	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoSO}_4^+$	(10)	(29)
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}(\text{Cl})_2^+$	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}(\text{SO}_4)^-$	(11)	(30)
	$\text{Cl}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{ClOH}^-$	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-(4)$	(12)	(31)
	$\text{ClOH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(13)	(32)
	$\text{ClOH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	(14)	(33)
	$\text{Cl}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	(15)	(34)
	$\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^- + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(16)	(35)
	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{Cl}^- + \text{H}^+$	$\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	(17)	(36)
	$\text{Cl}_2^- + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$		(18)	
$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + \text{Cl}^-$		(19)		
Oxidation reactions involving Cl^- and SO_4^{2-}	$\text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+}$	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	(20)	(37)
	$\text{Cl}_2^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} \rightarrow 2\text{Cl}^- + [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+}$		(21)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{HO}_2$		(22)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}^+ + \text{O}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2$		(23)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}^{2+} + \text{HO}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$		(24)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}_2^+ + \text{HO}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2 + \text{H}^+$		(25)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}_2^{2+} + \text{O}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{O}_2$		(26)	
	$[\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{CoCl}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow [\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3] - \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$		(27)	

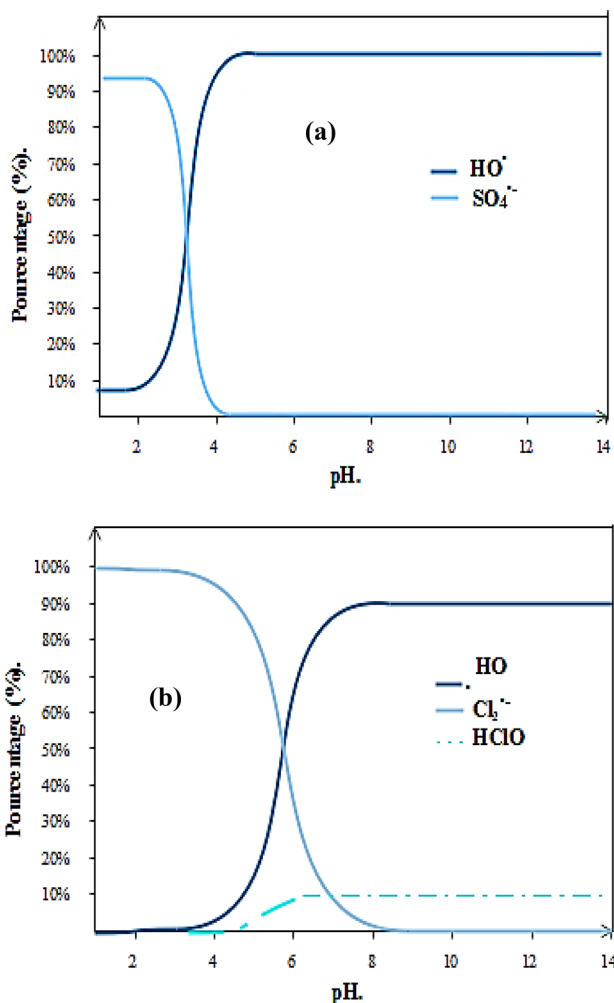
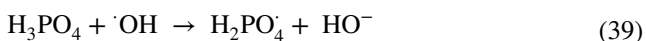
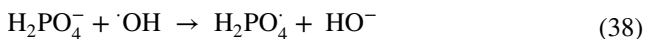


Fig. 17 Distributions of a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ and b $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ radicals as well as hydroxyl radicals as functions of the reaction pH (Siedlecka et al. 2007)

et al. (1998) also report that $\text{H}_2\text{PO}_4^\bullet$ is the main phosphate ion present when the pH is below 5.



At the opposite of the literature (Abou-Gamra 2014), HNO_3 inhibits the degradation of FA by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system, as shown in Fig. 22.

Moreover, a comparative study of the effects of the tested acids on FA degradation was realized. Each acid was tested at 0.01 mM. The results are shown in Fig. 23. After 120 min of FA degradation, the degradation efficiency had decreased from 97.97 to 66.84%, 61.56%, 48%, and 36.44% for H_2SO_4 ,

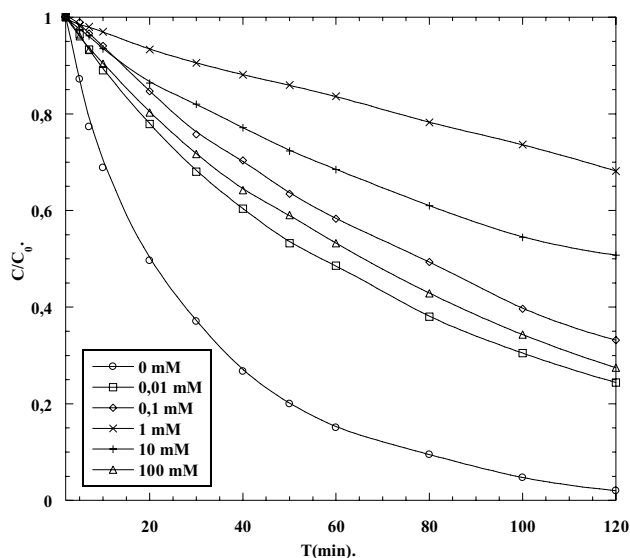


Fig. 18 Effect of the concentration of H_2SO_4 on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$

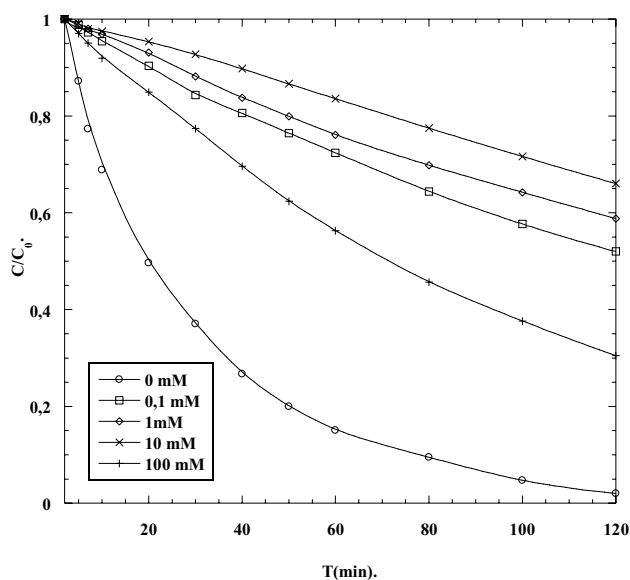


Fig. 19 Effect of the concentration of HCl on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$

HNO_3 , HCl , and H_2PO_4 , respectively. It can be deduced that HNO_3 and H_2SO_4 affect the FA degradation in the same way. The inorganic anions can be ranked in order of their impact on FA degradation in an acidic medium as follows: $\text{NO}_3^- \sim \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Fig. 20 Species produced from the decomposition of phosphoric acid as a function of pH (Oueslati 2017a, b)

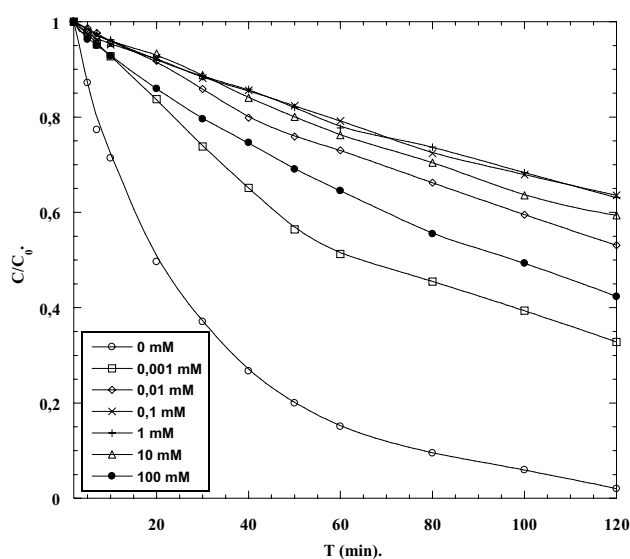
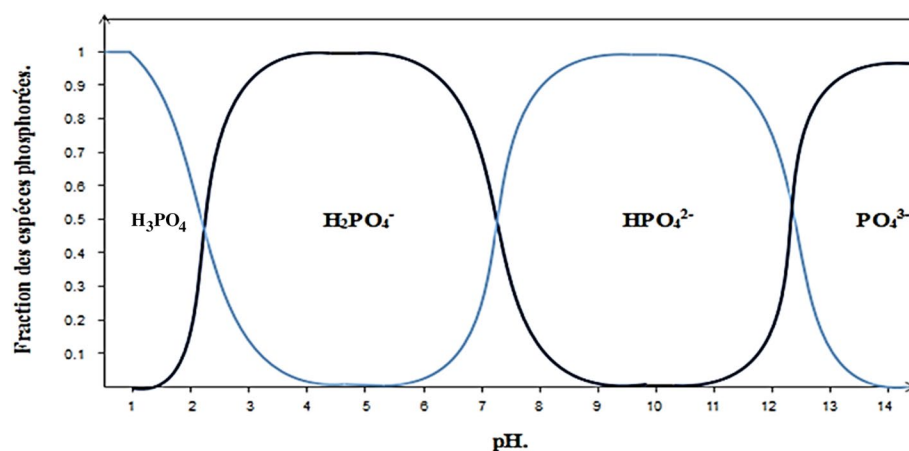


Fig. 21 Effect of the concentration of H_3PO_4 on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$

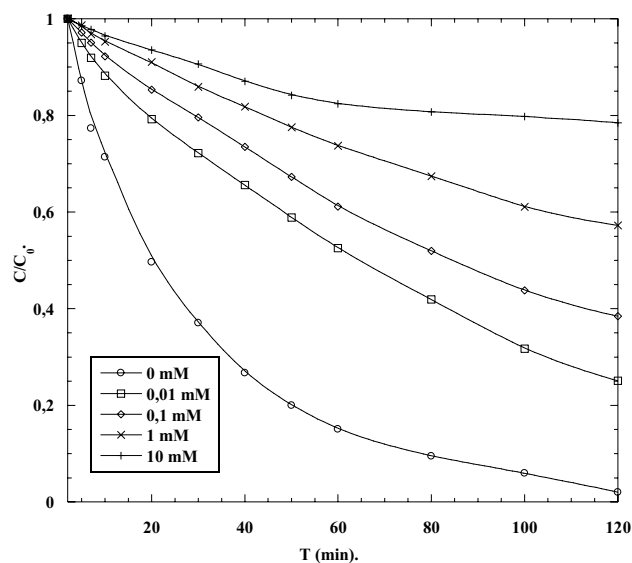


Fig. 22 Effect of the concentration of HNO_3 on the degradation of FA by the system $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$. Conditions: $V_{\text{Sol}} = 100 \text{ mL}$; $C_{\text{FA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 49 \text{ }\mu\text{M}$; $m_{\text{Cat}} = 0.001 \text{ g}$

Conclusion

In conclusion, this study aimed to evaluate the influences of different mineral and organic additives on the catalytic oxidation of the dye fuchsine acid by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system.

The experimental results for the effects of the organic additives showed that they decreased FA degradation, except for ascorbic acid, which acts as a $\cdot\text{OH}$ scavenger and pro-oxidant, depending on its concentration. Furthermore, the effects of various mineral ions under natural and acidic conditions on the efficiency of the degradation of FA by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system was

studied. Under acidic conditions, the addition of mineral ions such as NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , H_3PO_4 , and H_2PO_4^- limited the efficiency of the studied process. At the same time, a comparison of the effects of the tested acids at 0.001 mM revealed that the inorganic anions could be ranked in the following order according to their impact on the degradation of FA by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system: $\text{NO}_3^- \sim \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Thus, this study demonstrated that organic and mineral components of textile effluents constrain the smooth operation of the FA degradation process based on the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ system. Further studies are undoubtedly necessary; in the future, the authors aim to use $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}\text{O}_{62}$, $20\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst for FA oxidation using more advanced oxidation process techniques.

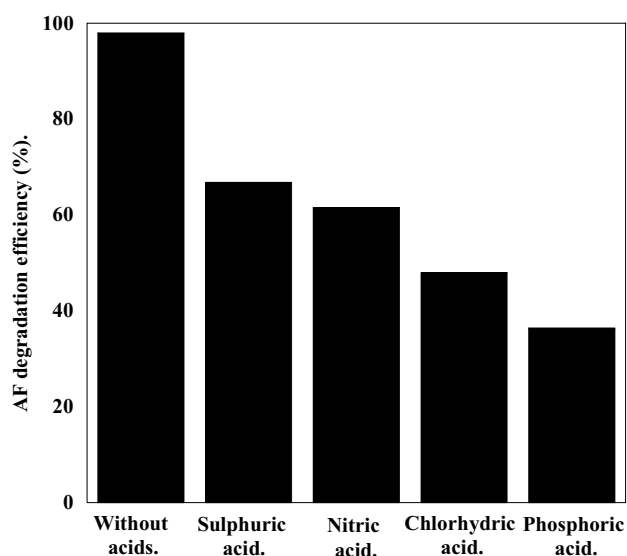


Fig. 23 Efficiency of FA oxidation by the $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{O}_{62}\text{-Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ system in the presence of 0.01 mM of each of the tested acids after 120 min of reaction. Conditions: $V_{\text{Sol}}=100$ mL; $C_{\text{FA}}=10$ mg L^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=49$ μM ; $m_{\text{Cat}}=0.001$ g

The substitution of H_2O_2 by another oxidative agent in order to improve the FA oxidation performance is also under consideration.

References

- Abou-Gamra ZM (2014) Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of amaranth red dye. *Adv Chem Eng Sci* 4:285–291. <https://doi.org/10.4236/aces.2014.43031>
- Aouissi HA (2016) Écologie des espèces aviaires dans le tissu urbain de la ville de Annaba. Biodiversité et Ecologie. Université Badji-Mokhtar Annaba, Annaba. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22226.79042>
- Aouissi HA, Belabed AI, Bouslama Z (2015) Doves' mapping and inventory into the urban sites of Annaba (Northeastern of Algeria). *Adv Environ Biol* 9:328–338
- Aouissi HA, Gasparini J, Belabed AI, Bouslama Z (2017) Impact of greenspaces in city on avian species richness and abundance in Northern Africa. *C R Biol* 340:394–400. <https://doi.org/10.1016/j.crv.2017.07.002>
- Arimi MM, Mecha CA, Kiprof AK et al (2020) Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: review. *Renew Sustain Energy Rev* 121:109669. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109669>
- Atrak K, Ramazani A, Fardood ST (2018) Green synthesis of amorphous and gamma aluminum oxide nanoparticles by tragacanth gel and comparison of their photocatalytic activity for the degradation of organic dyes. *J Mater Sci Mater Electron* 29:8347–8353. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8845-2>
- Bechiri O, Abbessi M, Ouahab L (2013) The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts. *Res Chem Intermed* 39:2945
- Belabed AI, Aouissi HA, Zediri H, Djemadi I, Driss K, Houhamdi M, Eraud C, Bouslama Z (2013) L'effet de l'urbanisation sur le phénotype de la Tourterelle turque (*Streptopelia decaocto*) dans le Nord-Est algérien. *Bull Inst Sci* 35:110–119
- Bencedira S, Bechiri O (2020) The oxidation study of fuchsine acid dye by $\text{HP}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_3\text{Co}_2\text{O}_{62} \cdot 20\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$: temperature effect, kinetic and thermodynamic study. *Chem Data Collect* 25:100327. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100327>
- Bencedira S, Bechiri O, Djenouhat M, Boulkra M (2020) Cobalt-substituted heteropolyanion: synthesis, characterization, and application to oxidation of an organic dye in an aqueous medium. *Arab J Sci Eng* 45:4669–4681. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04392-y>
- Bolobajev J, Trapido M, Goi A (2015) Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. *Chem Eng J* 281:566–574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.115>
- Cencione SS, Gonzalez MC, Mártire DO (1998) Reactions of phosphate radicals with substituted benzenes. a structure—reactivity correlation study. *J Chem Soc Faraday Trans* 94:2933–2937
- Cooper P (1995) Color in dyestuff effluent. Society of Dyers and Colourists, Bradford
- Dalhatou S (2014) Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries. Thèse. Université de Grenoble, Grenoble
- Dalhatou S, Pétrier C, Laminsi S, Baup S (2015) Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye: influence of parameters and effect of mineral ions. *Int J Environ Sci Technol* 12:35–44. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0432-8>
- Devi LG, Munikrishnappa C, Nagaraj B, Rajashekhar KE (2013) Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S. *J Mol Catal A Chem* 374–375:125–131. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.023>
- Erasmus E, Claassen JO, Van Der Westhuizen WA (2016) Catalytic wet peroxide oxidation of formic acid in wastewater with naturally-occurring iron ore. *Water SA* 42:442–448. <https://doi.org/10.4314/wsa.v42i3.09>
- Fardood ST, Moradnia F, Mostafaei M, Afshari Z, Faramarzi V, Ganjkanlu S (2019a) Biosynthesis of MgFe_2O_4 magnetic nanoparticles and their application in photodegradation of malachite green dye and kinetic study. *Nanochem Res* 4:86–93. <https://doi.org/10.22036/NCR.2019.01.010>
- Fardood ST, Moradnia F, Ramazani A (2019b) Green synthesis and characterisation of ZnMn_2O_4 nanoparticles for photocatalytic degradation of Congo red dye and kinetic study. *Micro Nano Lett* 14:986–991. <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0071>
- Fardood ST, Ramazani A, Moradnia F, Afshari Z, Ganjkanlu S, Zare FY (2019c) Green synthesis of ZnO nanoparticles via sol-gel method and investigation of its application in solvent-free synthesis of 12-aryl-tetrahydrobenzo[α]xanthene-11-one derivatives under microwave irradiation. *Chem Methodol* 3:632–642. <https://doi.org/10.33945/SAMI/CHEMM.2019.6.2>
- Fardood ST, Forootan R, Moradnia F, Afshari Z, Ramazani A (2020) Green synthesis, characterization, and photocatalytic activity of cobalt chromite spinel nanoparticles. *Mater Res Express* 7:015086. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c8d>
- Farhi Y, Aouissi HA, Nouidjem Y, Belhamra M (2020) Spur-winged Lapwing at Djamaa, Algeria, in June 2011. *Dutch Birding* 42:186–187
- Gaagai A, Aouissi HA, Maalam SE, Ababsa M (2020) Contribution of statistical analysis methods to assessment of the physico-chemical quality of the dam. *Op Acc J Bio Sci Res*. <https://doi.org/10.46718/JBGSR.2020.04.000109>
- Ghime D, Ghosh P (2017) Heterogeneous Fenton degradation of oxalic acid by using silica supported iron catalysts prepared

- from raw rice husk. *J Water Process Eng* 19:156–163. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.025>
- Gomez Martín JC, Caravan RL, Blitz MA, Heard DE, Plane JMC (2014) Low temperature kinetics of the $\text{CH}_3\text{OH} + \bullet\text{OH}$ reaction. *J Phys Chem A* 118:2693–2701. <https://doi.org/10.1021/jp5002995>
- Haidari S, Kamarehie B, Jafari A, Birjandi M, Afrasyabi S (2016) Oxalic acid degradation from aqueous solution using ozonation process in the presence of magnesium oxide nanoparticles catalyst stabilized on activated carbon. *Int J Env Health Eng* 5:23. <https://doi.org/10.1080/01919510802097341>
- Hassaan MA, El Nemr A (2017) Health and environmental impacts of dyes: mini review. *Am J Environ Sci Eng* 1:64–67. <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>
- Ismail M, Akhtar K, Khan M et al (2019) Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. *Curr Pharm Des* 25:3653–3671. <https://doi.org/10.2174/1381612825666191021142026>
- Kos L, Michalska K, Zyła R, Perkowski J (2012) Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the Fenton method. *Environ Prot Eng* 38:29–39. <https://doi.org/10.5277/epe120203>
- Kos L, Michalska K, Zyła R, Perkowski J (2014) Effect of formic acid on pollutant decomposition in textile wastewater subjected to treatment by the Fenton method. *Fibres Text East Eur* 103:135–139. ISSN: 1230–3666
- Laat JD, Le GT, Legube B (2004) 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* 55:715–723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.021>
- Liwei C, Xuchun L, Zhang J, Jingyun F, Yanmi H, Ping W, Jun M (2015) Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine. *Environ Sci Technol* 49:10373–10379. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00483>
- Lu M, Chen J (1997) Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. *Chemosphere* 35:2285–2293. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00307-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00307-X)
- Luo S, Gao L, Wei Z et al (2018) Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates. *Water Res* 137:233–241. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.002>
- Ma J, Ma W, Song W, Chen C, Tang Y, Zhao J, Huang Y, Xu Y, Zang L (2006) Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ Sci Technol* 40:618–624. <https://doi.org/10.1021/es051657t>
- Marson EO, Paiva V, Gonçalves RB, Gomes OJ, Borges WN, Machado AEH, Trovó AG (2017) Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. *Environ Sci Pollut Res* 24:6176–6186. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6>
- Mizuno T, Tsuno H, Yamada H, Takeshima D (2008) Removal characteristics of organic pollutants in sewage treatment by a pre-coagulation, ozonation and ozone/hydrogen peroxide process. *Ozone Sci Eng* 30:263–274. <https://doi.org/10.1080/01919510802097341>
- Moradnia F, Fardood ST, Ramazani A, Osali S, Abdolmaleki I (2020) Green sol–gel synthesis of CoMnCrO_4 spinel nanoparticles and their photocatalytic application. *Micro Nano Lett* 15:674–677. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0189>
- Munter R, Trapido M, Veressina Y (2005) Oxidative decomposition of benzoic acid in the presence of metal ionic catalysts. *Proc Estonian Acad Sci Chem* 54:16–23
- Mwebi NO (2005) Fenton & Fenton-like reactions: the nature of oxidizing intermediates involved. Thesis. University de Maryland, College Park
- Nappi AJ, Vass E (1995) Hydroxyl radical production by ascorbate and hydrogen peroxide. *Neurotox Res* 2:343–355. <https://doi.org/10.1007/BF03033342>
- Nayab AKM, Hossain U, Sela SK et al (2018) Treatment of textile waste water using natural catalyst (chitosan and microorganism). *J Text Eng Fash Technol* 4:320–325. <https://doi.org/10.15406/jteft.2018.04.00159>
- Nguyen TL, Ruscic B, Stanton JF (2019) A master equation simulation for the $\bullet\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ reaction. *J Chem Phys* 150:084105. <https://doi.org/10.1063/1.5081827>
- Oueslati K (2017a) Caractérisation et modélisation de la production des radicaux libres oxygénés par la chimie de Fenton dans un milieu mimétique de la viande. Alimentation et Nutrition. Thèse. Université de Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand
- Oueslati K (2017b) Characterization and modeling of oxygen free radical production by Fenton chemistry in a mimetic medium of meat. Thesis. University of Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand
- Park JY, Lee IH (2009) Decomposition of acetic acid by advanced oxidation processes. *Environ Protect Eng* 26:387–391. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0065-2>
- Qin Y, Zhang L, An T (2017) Hydrothermal carbon-mediated Fenton-like reaction mechanism in the degradation of alachlor: direct electron transfer from hydrothermal carbon to Fe(III) . *ACS Appl Mater Interfaces* 9:17115–17124. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03310>
- Radman R, Aouissi A, Al KA, Mekhamer W (2017) Effect of CO_2 on the oxidation of cyclohexene by H_2O_2 using $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst. *Pet Chem* 57:79–84. <https://doi.org/10.1134/S096554417010108>
- Randrianantoandro T, Rakotobe R, Razafimandimby H et al (2014) Study of the impact of industrial pollution on rice cultivation in the plain of Laniera in Antananarivo, Madagascar. *Afr Sci* 10:45–60
- Šaulys V, Survilė O, Stankevičienė R (2020) An assessment of self-purification in streams. *Water* 12:87. <https://doi.org/10.3390/w12010087>
- Siedlecka EM, Wieckowska A, Stepnowski P (2007) Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *J Hazard Mater* 147:497–502. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.044>
- Silva JO, Silva VM, Cardoso VL, Machado AEH, Trovó AG (2016) Treatment of sanitary landfill leachate by photo-Fenton process: effect of the matrix composition. *J Braz Chem Soc* 27:2264–2272. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160120>
- Sina MA, Mohsen M (2017) Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control—a review. *Int J Environ Sci Nat Res* 2:555594. <https://doi.org/10.19080/ijesnr.2017.02.555594>
- Tabai A, Bechiri O, Ferdénache H, Abbessi M (2017a) Etude de l'oxydation d'un colorant organique AO7, par H_2O_2 , en présence d'un catalyseur de type dawson-Well [Oxidation study of an organic dye AO7 by H_2O_2 , in the presence of a Dawson-Well type catalyst]. *Synthèse Rev Sci Technol* 9:1–9
- Tabai A, Bechiri O, Abbassi M (2017b) Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system ($\text{H}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}$, $22\text{H}_2\text{O}$)/ H_2O_2 . *Euro-Mediterr J Environ Integr* 2:8. <https://doi.org/10.1007/s41207-017-0017-x>
- Truong GL, Laat JD, Legube B (2004) Effects of chloride and sulphate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 . *Water Res* 38:2383–2393. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.033>
- Whebi DJ, Hafez HM, El Masri MH, El Jamal MM (2010) Influence of certain inorganic ions and ligands on degradation of methyl red by Fenton's reagent. *J Univ Chem Technol Metall* 45:303–312

- Wu C, Visscher AD, Gates ID (2017) Reactions of hydroxyl radicals with benzoic acid and benzoate. *RSC Adv* 7:35776–35785. <https://doi.org/10.1039/C7RA05488B>
- Xiaoqing M, Su Y, Wenzhu W, Guanyu Z, Zhouab L (2017) Heterogeneous Fenton-like degradation of phenanthrene catalyzed by schwertmannite biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *RSC Adv* 7:21638. <https://doi.org/10.1039/C7RA02713C>
- Xu A, Li X, Ye S, Yin G, Zeng Q (2011) Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt(II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Appl Catal B Environ* 102:37–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.022>
- Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais J (2011) Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application. *Rev Sci Eau* 22:535–564. <https://doi.org/10.7202/038330ar>
- Zhang J, Chen M, Zhu L (2015) Activation of persulfate by Co_3O_4 nanoparticles for orange G degradation. *RSC Adv* 6:758–768. <https://doi.org/10.1039/C5RA22457H>