

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté de Technologie

Année 2023

Département de Génie des Procédés

THESE

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

**Etude de l'Elimination d'un Polluant Organique, par
les Procédés d'Oxydation Avancée, en utilisant des
Catalyseurs Recyclables**

Option :

Génie des Procédés

Par :

Medkour Amina

Licence en Raffinage et Pétrochimie

Master en Catalyse en Génie Pétrochimique

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **BECHIRI Ouahiba**

Professeur

Université BM- Annaba

DEVANT LE JURY :

PRESIDENT :

SAMAR Mohamed El Hadi

Professeur

Université BM – Annaba

EXAMINATEURS :

BENRABAA Rafik

Professeur

Université d'El-Taref

GUECHI El khamssa

Professeur

Université BM – Annaba

FERKOUS Hamza

MC-A

Université BM – Annaba

Etude de l'Élimination d'un Polluant Organique, par les Procédés d'Oxydation Avancée, en utilisant des Catalyseurs Recyclables

Thèse de Doctorat

Présentée par : **Amina MEDKOUR**

Licence en raffinage et industrie pétrochimique

Master en catalyse et industrie pétrochimique

Année 2023

ملخص

تهدف هذه الأطروحة لتحضير وتحليل المواد المركبة ذات البنية النانوية المستندة الى polyoxometalates المستمدة من hétéropolyanions المختلطة المشبعة من نوع داوسون وتطبيقاتها في الحول المحفز لبعض الأنواع الملوثة مثل اصباغ الأزو السامة كالميثيل الأزرق (Bleu aniline) باستخدام عمليات الأكسدة المتقدمة (POAs). تم تطوير hétéropolyanions جديدة من نوع داوسون باستبدال بعض من الكاتيونات المعدنية (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cs^{+}) وتم تأكيد ودراسة خواصه من خلال التحليل، ^{31}P RMN، UV-Vis، MEB-EDX، IRTF، DRX و voltammétrie cyclique. أظهرت المركبات نشاطا جيدا جدا في تحلل BM عن طريق تفاعل الأكسدة (HCS₅P₂W₁₈O₆₂, Fenton Like ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (X = Cu, Zn, Fe, Ni) و $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

تظهر النتائج أن تحلل BM يرجع إلى عمل جذور الهيدروكسيل (OH^*) والكبريتات (SO_4^{-*}) التي تنتج في وسط التفاعل بعد تنشيط بيرسلفات وبيروكسيد الهيدروجين بواسطة hétéropolyanion وصلت نسبة تحلل BM بواسطة النظام ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) إلى 100% بعد 30 دقيقة في ظل ظروف التشغيل التالية: $\text{mcat} = 1\text{g}$ ، $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، $\text{pH} = 6$ ، $[\text{BM}] = 10\text{ mg/L}$ ، 0.015 mM ، فإن النظامين التحفيزيين $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ و H_2O_2 ومختلفان عمليًا والنظام $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{H}_2\text{O}_2$ يتمتع بأفضل كفاءة. إن دمج Fe في هيكل البوليانيون يجعل العملية أكثر كفاءة مع أعلى عائد مقارنة بالبوليانونات المتغايرة المستبدلة (Cu, Zn, Ni).

أظهر المحفز HCS₅P₂W₁₈O₆₂ أداءً تحفيزيًا ضوئيًا كبيرًا للتحلل الضوئي ل BM في الظروف العادية. تباين الاعدادات والظروف الأولية للاستفادة المثلى من أداء عمليات التحفيز الضوئي الشمسي HCS₅P₂W₁₈O₆₂, $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2$ (UV)، يؤدي إلى تحلل BM الذي يصل إلى 98.36% بعد 90 دقيقة مع 1 غرام من المحفز و 3.92 mM من H_2O_2 ، وهو تحلل كبير في BM في وجود أيونات البيرسولفات يصل إلى كفاءة 90%. اختبار التحفيز الضوئي للنظام $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ أداء التحفيز الضوئي للأشعة فوق البنفسجية أقل ارتفاعًا من النظام الأول. الإضافات غير العضوية لها تأثير سلبي على عملية التحلل الضوئي، فهي تنشط كسم للمحفز.

إعادة استخدام هذه المحفزات $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}$ ويتم تنفيذ HCS₅P₂W₁₈O₆₂ وتأكيد أدائها.

Résumé

L'objectif de cette thèse concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux composites nanostructurés à base de polyoxométalates à partir d'hétéropolyanions mixtes saturés du type Dawson ainsi que leurs applications dans la transformation catalytique des espèces polluantes comme les colorants azoïques toxiques comme le Bleu de méthyle (Bleu aniline) en utilisant les procédés d'oxydations avancées (POAs). Nouveaux hétéropolyanions du type Dawson substitués en quelques cations métalliques (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cs^+) sont élaborés et la structure est confirmée par caractérisation UV-Vis, MEB-EDX, IRTF, RMN ^{31}P , voltammétrie cyclique et DRX. Les composés montrent une très bonne activité pour la dégradation du BM par les procédés, Fenton Like ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$), et photocatalyse solaire ($\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$).

Les résultats montrent que la dégradation du BM est due sous l'action des radicaux hydroxyles (OH^*) et sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) qui sont produits dans le milieu réactionnel après activation de persulfate et le peroxyde d'hydrogène par l'hétéropolyanion.

La dégradation du BM par le système ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) atteint 100% après 30 min dans les conditions opératoires suivantes : $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.015\text{ mM}$, $\text{pH}=6$, $[\text{BM}]=10\text{ mg/L}$. D'une autre part, les deux systèmes catalytiques $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sont pratiquement différents et le système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ présente des meilleures efficacités. L'incorporation du Fe aux structures de polyanion rend le procédé plus efficace avec un rendement plus élevé par rapport aux hétéropolyanions substitués au (Cu, Zn, Ni).

Le catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ a exposé une performance photocatalytique significative pour la photodégradation de BM aux conditions normales. La variation des paramètres et des conditions initiales pour l'optimisation des performances du procédé de photocatalyse solaire ($\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), conduite à une dégradation du BM qui atteint 98.36 % après 90 min avec 1 g de catalyseur et 3.92 mM d' H_2O_2 , une significative dégradation du BM en présence des ions persulfate atteint une efficacité de 90 %. Le test photocatalytique du système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ présente une performance photocatalytique moins élevée que le premier système. Les additifs inorganiques pratiquent un effet négatif sur le procédé de dégradation photocatalytique, ils activent comme poison pour le catalyseur.

La réutilisation de ces catalyseurs $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}$ et $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ est réalisée et ses performances sont confirmées.

Mots-clés : Catalyse, Hétéropolyanions type Dawson, Caractérisation, Dégradation, Bleu Méthyle, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Abstract

The main object of this thesis is to develop and characterization of nanostructured composite materials based on polyoxometalates from saturated mixed heteropolyanions of the Dawson type and their applications in the catalytic transformation of polluting species such as toxic azo dyes such as Methyl Blue (Blue Aniline) using advanced oxidation processes (POAs). New heteropolyanions Dawson-type substituted in a few metal cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cs^+) are developed and the structure is confirmed by UV-vis characterization, SEM-EDX, IRTF, ^{31}P NMR, cyclic voltammetry and DRX. The compounds show very good activity for degradation of BM by, Fenton Like ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{X} = \text{Cu, Zn, Fe, Ni}$, and solar photocatalysis ($\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) processes.

The results show that the degradation of BM is due to the action of hydroxyl radicals (OH^*) and sulfates (SO_4^{-*}) which are produced in the reaction medium after activation of persulfate and hydrogen peroxide by heteropolyanions.

BM degradation by the system ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) reaches 100% after 30 min under the following operating conditions: $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.015\text{ mM}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{BM}] = 10\text{ mg/L}$. On the other hand, the two catalytic systems $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ are practically different and the system $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ has the best efficiency. The incorporation of Fe to polyanion structure make the process more efficient with the highest yield compared to the substituted heteropolyanions (Cu, Zn, Ni).

The $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ catalyst exhibited significant photocatalytic performance for photodegradation of BM under normal conditions. The variation of parameters and initial conditions for the optimization of the performance of the solar photocatalysis processes ($\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), leads to a degradation of the BM that reaches 98.36% after 90 min with 1 g of catalyst and 3.92 mM of H_2O_2 , a significant degradation of the BM in the presence of persulphate ions reaches an efficiency of 90%. The photocatalytic test of the system $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ photocatalytic performance less high than the first system. Inorganic additives have a negative effect on the photocatalytic degradation process, they activate as a poison for the catalyst.

The reuse of these catalysts $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}$ and $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ is carried out and its performance is confirmed.

Keywords: Catalysis, Heteropolyanions Dawson-type, Characterization, degradation, Aniline Blue, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail aux deux étoiles de ma vie
, ma mère et mon père ; ceux qui on était toujours là
pour moi, c'est grâce à eux que je suis ce que je suis.*

A ma petite Famille : mon marie et mon fils

A mes frères

A mes sœurs

A mes amies

A toute ma famille.

À toute personne qui m'a aidée et soutenue de près et

de loin le long de ce travail.

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier le bon Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience pour compléter ce modeste travail...MERCİ ALLAH.

Le présent travail a été réalisé sous la direction de Madame **Ouahiba Bechiri** au Laboratoire de recherche de Génie de l' Environnement du Département de Génie des Procédés de l' Université d' Annaba.

Je commence à remercier **Mme. Bechiri Ouahiba**, Professeur à l' université d' Annaba pour la qualité de son encadrement, ses aides précieux et ses suggestions. Je tiens aussi à la remercier pour tous les conseils qu' elle m' a prodigué pour l' élaboration de ce travail ainsi que pour toutes les discussions très bénéfiques que j' ai eus à ce sujet, elle a été attentive et disponible malgré ses nombreuses charges, je la remercie pour sa patience et ses encouragements qu' elle m' a apportés.

Je tiens également à manifester ma gratitude au Président du jury de thèse **Pr. SAMAR Mohamed El Hadi**, Université d' Annaba, ainsi que **Pr. BENRABAA Rafik**, université d' El-Taref, **Pr. GUECHI El khamssa** et **Pr. FERKOUS Hamza**, université d' Annaba, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Merci aux personnes qui, d' une manière, ou d' une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail, tant au niveau humain qu' au niveau scientifique.

Enfin je tiens à remercier tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation théorique et pratique.

Publication et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à une publication internationale et un certain nombre de communications listés ci-dessous.

Publication internationale

- [1] **Amina Medkour**, Ouahiba Bechiri, Salima Lachter. Activation of persulfate by transition substituted Wells-Dawson-type heteropolymolybdates to degrade a toxic dye in aqueous solution. *J. Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol. 46, 6519–6530, 2021.

Communications

1. **Medkour Amina**, Bechiri Ouahiba, Well-Dawson polyoxometalate [$\text{HS}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O}$] : synthesis and spectroscopic characterization, Colloque International sur les Matériaux et le Développement Durable, 12 et 14 Novembre 2019, Université M'hamed Bougara – Boumerdes.
2. **Medkour Amina**, Bechiri Ouahiba, Activation of persulfate using Dawson-type heteropolyanions as catalysts to degrade a toxic dye in aqueous solution, International Conference on Waste Treatment and Valorization, 26 et 27 Novembre 2019, Université Salah Bounider Constantine 3- Constantine.
3. **Medkour Amina**, Bechiri Ouahiba, Well-Dawson polyoxometalate: Synthesis and spectroscopic characterization, 9th World congress on green chemistry and green energy, 28 et 29 février 2020, Allied Academies – Rome, Italy.
4. **Medkour Amina**, Bechiri Ouahiba, Activation of persulfate by [$\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{FeO}_{61}, n\text{H}_2\text{O}$]: Implication for methyl blue degradation, 3rd International Conference on Integrated Water Resources Management AAH and MGRE Laboratory, 15 et 16 Avril 2020, université Batna 2, Batna.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE

Références bibliographiques

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES COLORANTS

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction..... | 7 |
| I.2. Historique des colorants..... | 8 |
| I.3. Définition | 8 |
| I.4. Nature des principaux colorants..... | 9 |
| I.4.1. Colorants naturels | 9 |
| I.4.2. Colorants synthétiques | 9 |
| I.5. Classification des colorants..... | 10 |
| I.5.1. Classification chimique..... | 10 |
| I.5.2. Classification tinctoriale | 12 |
| I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques | 12 |
| I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques | 13 |
| I.5.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles | 13 |
| I.5.2.4. Colorant de la cuve..... | 14 |
| I.5.2.5. Les colorants directs..... | 14 |
| I.5.2.6. Les colorants à mordants..... | 14 |
| I.5.2.7. Les colorants dispersés..... | 15 |
| I.6. Application des colorants..... | 15 |
| I.7. Impacts des colorants sur l'environnement..... | 16 |
| I.8. Toxicité des colorants | 17 |
| I.9. Procédés de traitement des colorants | 21 |
| I.9.1. Méthodes physiques..... | 22 |
| I.9.1.1. Filtration sur membrane | 22 |
| I.9.1.2. Adsorption sur un charbon actif (ou sur un autre adsorbant) | 22 |
| I.9.2. Méthodes physico -chimique | 23 |
| I.9.2.1. Coagulation – floculation..... | 23 |

| | |
|---|----|
| I.9.3. Méthodes biologiques | 23 |
| I.9.3.1. Traitement aérobie..... | 23 |
| I.9.3.2. Traitement anaérobie..... | 23 |
| I.9.4. Méthodes chimiques | 24 |
| I.10. Propriétés des colorants étudiés | 24 |
| I.10.1. Bleu de méthyle (bleu d'aniline)..... | 24 |

CHAPITRE II

LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉES

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 32 |
| II.2. Principes de base | 32 |
| II.3. Oxydation et réactifs Oxydants | 34 |
| II.4. Chimie des oxydants..... | 34 |
| II.4.1. L'oxygène..... | 34 |
| II.4.2. Le chlore | 34 |
| II.4.3. L'ozone..... | 35 |
| II.4.4. Le permanganate de potassium..... | 35 |
| II.4.5. Peroxyde d'hydrogène..... | 35 |
| II.4.6. Le persulfate de sodium ou de potassium (PS)..... | 35 |
| II.5. Description et Caractéristiques d' $^{\circ}\text{OH}$ | 36 |
| II.5.1. Réactivité des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ | 36 |
| II.5.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ | 37 |
| II.5.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) : | 37 |
| II.5.2.2. Addition électrophile sur la double liaison (hydroxylation) : | 37 |
| II.5.2.3. Transfert électronique (oxydoréduction) : | 38 |
| II.6. Description et Caractéristiques de SO_4^{\bullet} | 38 |
| II.6.1. Avantage du persulfate par rapport le peroxyde d'hydrogène..... | 39 |
| II.7. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) _s | 39 |
| II.7.1. Procédés d'ozonation (O_3)..... | 39 |
| II.7.1.1. L'ozonation simple..... | 39 |
| II.7.1.2. La peroxyozonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)..... | 40 |
| II.7.2. Les procédés photochimiques..... | 40 |
| II.7.2.1. Photolyse directe..... | 40 |
| II.7.2.2. Photolyse de l'ozone..... | 40 |

| | |
|---|----|
| II.7.2.3. Photolyse de H ₂ O ₂ (système UV/ H ₂ O ₂) | 41 |
| II.7.2.4. Procédée Photo- Fenton | 41 |
| II.7.2.5. Photo catalyse hétérogène avec TiO ₂ | 42 |
| II.7.3. Les procédés électrochimiques | 42 |
| II.7.4. Procédé Fenton | 43 |
| II.7.4.1. Réactif de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺) | 43 |
| II.7.4.2. Procédé fenton- like | 43 |

CHAPITRE III

LES HETEROPOLYANIONS

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction | 48 |
| III.2. Historiques | 48 |
| III.3. Différents groupes des polyoxométallates | 49 |
| III.3.1. Les Isopolyanions (IPAs) | 49 |
| III.3.2. Les Hétéropolyanions (HPAs) | 49 |
| III.4. Structure des principaux hétéropolyanions (HPAs) | 51 |
| III.4.1. Les hétéropolyanions de Keggin | 51 |
| III.4.2. Les hétéropolyanions de Dawson..... | 52 |
| III.4.3. Hétéropolyanions d'Anderson..... | 56 |
| III.4.4. Structure Lindqvist | 56 |
| III.4.5. Les polyoxométalates géants..... | 57 |
| III.5. Synthèse et propriétés des hétéropolyanions..... | 58 |
| III.5.1. Synthèse des hétéropolyanions..... | 58 |
| III.5.2. Les propriétés des hétéropolyanions | 59 |
| III.5.2.1. Stabilité et propriété structurale des hétéropolyanions..... | 59 |
| III.5.2.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions | 60 |
| III.5.2.3. Les propriétés oxydo-réductrices..... | 61 |
| III.5.2.4. Propriétés catalytiques des hétéropolyanions | 61 |
| III.5.2.5. Propriétés photocatalytiques..... | 62 |

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

| | |
|--|----|
| IV.1. Synthèse des hétéropolyanions | 71 |
| IV.1.1. Synthèse des hétéropolyanions α_2 P ₂ W ₁₂ Mo ₅ X : X= Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ | 71 |

| | |
|---|----|
| IV.1.1.1. Synthèse de tungstodiphosphates $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ | 71 |
| IV.1.1.2. Synthèse du composé hexasvacant $(P_2W_{12}O_{48})^{12-}$ | 72 |
| IV.1.1.3. Synthèse du composé saturé mixte $(\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62})^{6-}$ et de son composé lacunaire $(\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5O_{61})^{10-}$ | 72 |
| IV.1.1.4. Synthèse du composé saturé mixte $(\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62})^{6-}$ | 72 |
| IV.1.1.5. Préparation du composé lacunaire $(\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5O_{61})^{10-}$ | 73 |
| IV.1.1.6. Synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5X$: $X= Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$ | 74 |
| IV.1.2. Préparation de l'hétéropolyacide substitué $HCs_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ | 74 |
| IV.1.2.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $H_6P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ | 74 |
| IV.1.2.2. Synthèse de l'hétéropolyacide substitué $HCs_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ | 74 |
| IV.2. Caractérisation des hétéropolyanions synthétisés | 75 |
| IV.2.1. Caractérisation des hétéropolyanions $\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5X$: $X= Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$ | 75 |
| IV.2.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF) | 75 |
| IV.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 77 |
| IV.2.2. Caractérisation de l'hétéropolyacide substitué $HCs_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ | 78 |
| IV.2.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF) | 78 |
| IV.2.2.2. Analyse par Voltammétrie cyclique | 80 |
| IV.2.2.3. Analyse par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de RMN ^{31}P | 81 |
| IV.2.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 82 |
| IV.2.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) | 83 |

Conclusion

Références bibliographiques

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES HÉTÉROPOLYANIONS SYNTHÉTISÉS DANS LA DÉGRADATION DES COLORANTS

| | |
|--|-----|
| V.1. Méthodes et matériels..... | 89 |
| V.1.1. Réactifs..... | 89 |
| V.1.2. Caractérisation par UV-Visible et étude de la stabilité des catalyseurs utilisés.... | 90 |
| V.2. Dégradation catalytique de Bleu de Méthyle par le système $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{FeO}_{62}$, n H_2O / $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 92 |
| V.2.1. Etude spectrale du Bleu de Méthyle | 92 |
| V.2.1.1. Détermination de la longueur d'onde..... | 92 |
| V.2.1.2. Préparations des solutions et établissement de la courbe d'étalonnage | 93 |
| V.2.2. Procédure expérimentale | 94 |
| V.2.3. Résultats et discussions | 95 |
| V.2.3.1. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de Bleu Méthyle.... | 95 |
| a. Effet de masse de catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}$ | 96 |
| b. Effet de la concentration en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ | 97 |
| c. Effet de pH initial de la solution..... | 98 |
| d. Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle | 100 |
| V.2.3.2. Effet des piègeurs des radicaux libres | 101 |
| V.2.3.3. Comparaison de dégradation de BM par le système $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ et le système $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2$ | 102 |
| V.2.3.4. Vérification de la stabilité du catalyseur après réaction..... | 104 |
| V.2.3.5. Effet des différents catalyseurs $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{X} = \text{Fe}^{3+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) | 107 |
| V.3. Dégradation photo-catalytique de Bleu de Méthyle par le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ | 109 |
| V.3.1. Procédure expérimentale | 109 |
| V.3.2. Résultats et discussions | 110 |
| V.3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de Bleu Méthyle...110 | |
| a. Effet de masse de catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$ | 110 |
| b. Effet de concentration de H_2O_2 | 111 |
| c. Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle | 113 |
| d. Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau | 114 |
| V.3.2.2. Effet des piègeurs des radicaux libres | 115 |
| V.3.2.3. Vérification de la stabilité du catalyseur après réaction.....117 | |
| V.3.2.4. Comparaison de dégradation de BM par le système $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12} \text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{UV}$ et le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ | 118 |
| V.3.2.5. Effet de la nature de catalyseur | 119 |

Conclusion

Références bibliographiques

CONCLUSION GENERALE

Annexes

LISTE DES FIGURES

| Figure N° | Titre de figure | Page |
|--|---|-------------|
| REVUE BIBLIOGRAPHIQUE | | |
| CHAPITRE I | | |
| LES COLORANTS | | |
| I.1 | Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acid Red 27) | 12 |
| I.2 | Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4) | 13 |
| I.3 | Structure d'un colorant azoïque insoluble | 13 |
| I.4 | Structure d'un colorant de cuve | 14 |
| I.5 | Structure d'un colorant direct | 14 |
| I.6 | Structure d'un colorant mordant | 15 |
| I.7 | Structure d'un colorant dispersé (disperse yellow 54) | 15 |
| I.8 | Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile | 16 |
| I.9 | Classification du processus de traitement des eaux usées | 22 |
| I.10 | Structure de l'aniline bleue (méthyle bleu) | 25 |
| CHAPITRE II | | |
| LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES | | |
| II.1 | Principaux processus d'oxydation avancés | 31 |
| II.2 | Description et caractéristique d' $^{\circ}\text{OH}$ | 37 |
| CHAPITRE III | | |
| LES HETEROPOLYANIONS | | |

| | | |
|--|---|----|
| III.1 | Différentes formes d'union entre deux octaèdres dans un POM : (a) sommet ;(b) arêtes ; (c) face | 49 |
| III.2 | Différentes structures des Isopolyoxomtallates | 49 |
| III.3 | Différentes structures des hétéropolyanions | 50 |
| III.4 | Structures primaire, secondaire et tertiaire d'un polyoxométallate | 50 |
| III.5 | Structure de l'HPA de Keggin | 51 |
| III.6 | Les isomères (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin | 52 |
| III.7 | Structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$ | 52 |
| III.8 | Représentation des groupements ditungstiques et tritungstiques | 53 |
| III.9 | Les différents types d'oxygène dans la structure de Dawson | 54 |
| III.10 | Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : $\alpha_1P_2W_{17}$, $\alpha_2P_2W_{17}$, αP_2W_{15} , αP_2W_{12} | 55 |
| III.11 | Structure de l'HPA d'Anderson | 56 |
| III.12 | Structure de l'HPA de type Lindqvist | 56 |
| III.13 | HPAs de type Sandwich : (a) type Keggin ; (b) et (c) type Dawson | 57 |
| III.14 | Structure de l'HPAs de type : (a) Banane, (b) Couronne | 58 |
| <p>CHAPITRE IV</p> <p>PARTIE EXPERIMENTALE</p> <p>SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS</p> | | |
| IV.1 | Structure de $\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ | 73 |
| IV.2 | Structure de $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5 O_{61}$ | 73 |
| IV.3 | Les spectres IR des différents hétéropolyanions de type Dawson synthétisés | 76 |

| | | |
|---|---|----|
| IV.4 | Diffractogrammes des rayon-X des hétéropolyanions synthétisés | 78 |
| IV.5 | Les spectres IR des différents hétéropolyanions de type Dawson synthétisés $P_2W_{18}O_{62}$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$, $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ | 79 |
| IV.6 | Voltammograms of $H_6P_2W_{18}O_{62}$, $14H_2O$ and $HCS_5P_2W_{18}O_{62}.16H_2O$ | 71 |
| IV.7 | Spectre ^{31}P NMR de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ | 82 |
| IV.8 | Diffractogrammes des rayon-X des hétéropolyanions synthétisés ($P_2W_{18}O_{62}$, $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$). | 82 |
| IV.9 | Diffractogramme de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ | 83 |
| IV.10 | Image de MEB de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ | 84 |
| CHAPITRE V | | |
| ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES HÉTÉROPOLYANIONS SYNTHÉTISÉS DANS LA DÉGRADATION DES COLORANTS | | |
| V.1 | Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ à 0.1×10^{-3} mmol.L ⁻¹ | 91 |
| V.2 | Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ à $0,1 \times 10^{-3}$ mmol.L ⁻¹ | 91 |
| V.3 | Variation de l'absorbance de $P_2W_{12}Mo_5Fe$ en fonction du temps. | 92 |
| V.4 | Variation de l'absorbance de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ en fonction du temps. | 92 |
| V.5 | Spectre d'absorption UV-visible du Bleu de Méthyle (BM) | 93 |
| V.6 | Etablissement de la courbe d'étalonnage | 94 |
| V.7 | Montage expérimental utilisé pour l'oxydation de BM par le système $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / K_2SO_8^{-4}$. | 95 |
| V.8 | Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ (Conditions : $[BM]_0 = 30$ mg.L ⁻¹ , pH = 6, T = 25 °C, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM) | 96 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|---|-----|
| V.9 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $K_2S_2O_8$ (Conditions : $[BM]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.) | 98 |
| V.10 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes, à différent pH, (Conditions : $[BM]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 0,015 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.) | 99 |
| V.11 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en Bleu de Méthyle (Conditions : $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$, $[K_2S_2O_8] = 0,015 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.) | 100 |
| V.12 | Effet de différents piègeurs des radicaux libres sur la dégradation de BM au système $P_2W_{12}Mo_5Fe / PS$ | 102 |
| V.13 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en H_2O_2 du système $P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2$, (Conditions : $[BM] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) | 103 |
| V.14 | Variation d'ED en fonction de la nature de l'oxydants (Conditions : $[K_2S_2O_8] = 0,015 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0,6 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.) | 104 |
| V.15 | Les spectres UV-Vis et IR des catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5Fe$ nouveaux et recyclés | 105 |
| V.16 | Les diffractogrammes de DRX des catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5Fe$ nouveaux et | 106 |
| V.17 | Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré | 106 |
| V.18 | Variation d'ED en fonction de différent catalyseur. | 107 |
| V.19 | Protocole Expérimental utilisé pour l'oxydation de BM par le système $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O / H_2O_2 / UV$ | 109 |
| V.20 | Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ (Conditions : $V_{\text{Sol}} = 250 \text{ mL}$, $[BM]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[H_2O_2] = 3.92 \text{ mM}$) | 111 |
| V.21 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en H_2O_2 (Conditions : $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$, $[BM]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) | 112 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|--|-----|
| V.22 | Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en BM (Conditions : VSol = 250 mL, m _{cat} =1g, [H ₂ O ₂] = 3.92 mM, pH = 6, T = 25 °C) | 113 |
| V.23 | Variation d'ED en fonction du temps en présence de différents anions inorganiques (Conditions : VSol = 250 mL, m _{cat} =1g, [H ₂ O ₂] = 3.92 mM, m _{cat} = 1g, [NaCl]=[Na ₂ SO ₄] =[NaNO ₃] = 0.1 mol.L ⁻¹ , pH = 6, T = 25 °C) | 114 |
| V.24 | Effet de différents piègeurs des radicaux libres sur la dégradation de BM au système HC ₈ S ₅ P ₂ W ₁₈ O ₆₂ , 16H ₂ O / H ₂ O ₂ | 117 |
| V.25 | Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré | 118 |
| V.26 | Variation d'ED en fonction de la nature de l'oxydants | 119 |
| V.27 | Variation d'ED en fonction de la nature de l'oxydants | 120 |

LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Titre de tableau | Page |
|---|--|------|
| CHAPITRE I LES COLORANTS | | |
| I.1 | Principaux groupements chromophores et auxochromes | 9 |
| I.2 | Classification chimique des colorants | 10 |
| I.3 | Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile | 17 |
| I.4 | Classification de la toxicité des différents types de colorants | 18 |
| I.5 | Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthyle | 25 |
| CHAPITRE II LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES | | |
| II.6 | Différents procédés d'oxydation avancée | 33 |
| II.7 | Le potentiel redox de divers oxydants | 35 |
| II.8 | Mécanismes de réaction du persulfate | 38 |
| CHAPITRE IV PARTIE EXPERIMENTALE SYNTHESE ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS | | |
| IV.1 | Fréquences de vibration en IR des $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5X$ (X =Fe, Cu, Ni, Cr, Zn) | 77 |
| IV.2 | Fréquences de vibration en IR de $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$ | 79 |
| IV.3 | Analyse élémentaire de $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$ | 83 |

Introduction Générale

L'eau est une ressource précieuse et indispensable à la vie. La qualité de l'eau est un paramètre clé qui influe sur tous les aspects des écosystèmes et du bien-être humain, y compris la santé communautaire, la production alimentaire, l'activité économique, la santé des écosystèmes et la biodiversité.

L'industrialisation intensive, qui a vu le jour au cours du dernier siècle, a entraîné l'émergence de polluants réfractaires dans l'environnement, en particulier dans l'eau [1, 2].

Divers produits chimiques tels que : les composés phénoliques, colorants, pesticides, ...se trouvent en fait dans les rivières et les lacs et sont considérés comme nocifs. Par conséquent la dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure pour la plupart des agences environnemental des pays industrialisés.

L'utilisation des méthodes conventionnelles, du traitement des eaux, couramment utilisés (traitement physico-chimique et biologique) sont révéle efficace pour certains polluants [3, 4]. Cependant, ces technologies, de traitement des eaux, provoquent d'autres problèmes secondaires tels que l'utilisation des réactifs chimiques supplémentaires, la génération des sous-produits (formation de boue) et difficile à traiter. De plus, ces technologies conventionnelles sont actuellement limitées car elles se sont avérées inefficaces face à certains types de pollutions récalcitrants notamment les colorants textiles [5].

Selon les statistiques, les effluents de colorant, jetés par les secteurs industriels dans le monde se situent entre 30000-150000 tonnes par an [6]. Les colorants textiles et les autres colorants, de différents domaines industriels, contiennent l'un des principaux groupes des contaminants organiques qui présent un danger croissant pour l'environnement, très petites quantités de colorant synthétique dans l'eau (< 1 mg/L) sont très visible, ils absorbent et réfléchissent la lumière du soleil entrant dans l'eau, retardant ainsi la croissance des organismes aquatiques et empêchant la photosynthèse [7]. Il est nécessaire de trouver une méthode efficace n'est pas seulement d'éliminer la couleur, mais également d'éliminer ou de réduire considérablement la toxicité.

Les procédés d'oxydation avancés (POA)s ont démontré leur efficacité et permet la minéralisation des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement [8, 9, 10, 11].

Les (POA)s, incluent : la photolyse, Fenton, Photo Fenton, plasma non thermique, sonolyse, photocatalyse, ...etc, sont basés sur la production des radicaux libres ($\text{SO}_4^{\cdot -}$, $\cdot\text{OH}$) en quantités suffisante hautement active, capable de réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques pour affecter la purification de l'eau.

La majorité de ces techniques sont basées sur l'attaque de la matière organique, par des entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles), vis-à-vis de la matière organique. Ces radicaux sont générés par le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), qui a fait l'objet de nombreuses études, dans la dépollution de la matière organique [12, 13]. Cependant, l'inconvénient du procédé fenton réside dans le rejet d'une quantité importante de boues de Fe^{2+} et Fe^{3+} [14], ce qui exige la séparation ou l'élimination, augmentant ainsi le coût opérationnel. Pour contourner ces problèmes, de nombreuses études se sont penchées sur l'utilisation des solides recyclables [15].

Les (POA)s se caractérisent, aussi, par une variété de réactions radicalaires impliquant des combinaisons de produits chimique (O_3 , H_2O_2 , métaux de transition, oxydes métalliques, etc.) et de source d'énergie auxiliaires (rayonnement UV-Vis, courant électrique, ultrasons, etc.). L'ajout du catalyseur et l'utilisation de l'irradiation solaire ou artificielle joue un rôle très important dans la décomposition des différents oxydants (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ...) et la formation des radicaux libres [16].

Durant ces dernières décennies, les hétéropolyanions, de type Dawson, ont trouvé une large application dans divers domaines, notamment dans la catalyse et l'électrocatalyse. Ces composés se prêtent à des réactions de dégradation alcaline stéréospécifiques, conduisant à des composés lacunaires, mono et multi-vacants. L'incorporation des métaux de transition, dans ces matrices hétéropolyanioniques, confère aux différents composés, des propriétés physico-chimiques nettement différentes des substrats de départ [17, 18]. Les performances catalytiques de ces composés mixtes, sont exploitées dans différents domaines, particulièrement dans l'oxydation des composés organiques [19]. C'est dans la perspective de dépolluer les eaux de rejets industriels, contaminées par des colorants organiques, qu'il est envisagé d'exploiter cette propriété.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est la synthèse et la caractérisation des hétéropolyanions de type Dawson substitués aux métaux de transitions ($\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X}$, X : Cu, Zn, Fe, Ni) et au Césium $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$. Ensuite, les appliquer, dans des procédés d'oxydation avancés, pour dégrader un colorant toxique à savoir : Bleu de Méthyle (BM).

Le choix du Bleu de Méthyle est dicté par le fait qu'il s'agit d'un colorant azoïque qui présente une grande toxicité pour l'environnement [20, 21].

Cette thèse est structurée en cinq chapitres :

La première partie (contient trois chapitres) est consacré à une mise au point de la bibliographie en présentant les différentes propriétés des colorants, leur classification et leur impact environnemental dans l'écosystème ; suivie d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA). Ensuite, nous avons complété l'étude bibliographique en présentant quelques structures classiques des hétéropolyanions (HPA)s, ainsi les différentes propriétés de ces derniers leurs domaines d'applications.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation, par des méthodes physicochimiques conventionnelles, des hétéropolyanions de type Dawson, par addition de métaux de transition tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} sur le composé lacunaire $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61}, n \text{H}_2\text{O}$. Aussi, à partir de l'addition de Cs sur les formes acides $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Le dernier chapitre présente une étude de l'activité catalytique des complexes hétéropolyanioniques synthétisés vis-à-vis de l'oxydation, d'un colorant toxique (BM), en présence de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'étude a commencé par le système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

L'influence de différents paramètres opératoires tels que : la masse du catalyseur, concentration de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, concentration initiale du colorant (BM) et le pH initial de la solution, a été étudié. Aussi, une étude comparative, de l'oxydation de (BM), par différents systèmes $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{X}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($\text{X} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}$) a été effectuée. Enfin la récupération et la réutilisation du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe}$ a été réalisée.

La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, et s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable [22]. L'oxydation du Bleu de Méthyle, en utilisant la photocatalyse hétérogène solaire, a été réalisée par le système $(\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV})$.

L'influence de différents paramètres opératoires tels que : la masse du catalyseur, concentration de H_2O_2 et concentration initiale du colorant (BM), a été étudié. Aussi, une étude comparative, de l'oxydation de (BM), par différents systèmes $(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{F} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV})$ et $(\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV})$ a été effectuée. Enfin la récupération et la réutilisation du catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ a été réalisée.

INTRODUCTION GENERALE

Finalemment, la conclusion générale reprendra les objectifs de ce manuscrit et synthétisera les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] USEPA (1997). Special report on environmental endocrine disruption: An effect assessment and analysis. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/630/R-96/012, Washington, D.C.
- [2] Taner Yonar; Gonca Kaplan Yonar; Kadir Kestioglu; Nuri Azbar (2005). Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes., 121(5), 258–264. doi:10.1111/j.1478-4408.2005.tb00283.x
- [3] S. Zhou, L.Xia, k. Zhang, F. Zhuan, y.Wang, L.Zhang, L. Zhai, y. Mao, W.Inxu, Titanium dioxide decorated natural cellulosic *Juncus effusus* fiber for highly efficient photodegradation towards dyes., *Carbohydrate Polymers*, 232(2020)115830.
- [4] L.Xia, S. Zhou, L.Chen, F.Zhuan, Utilization of waste leather powders for highly effective removal of dyes from water,*Polymers*., 11(2019) 1786 .
- [5] L.Xia, A.Wang, C.Zhang, Y.Liu, L.Heng, G.Heng , D.Caiing. Y.Wang, W. Xu, Environmentay friendly dyeing of cotton in an ethanol-water mixture with excellent exhaustion, *Green chemistry*., 20(2018) 4473-4483
- [6] Vanhulle, Sophie; Trovaslet, Marie; Enaud, Estelle; Lucas, Mathias; Taghavi, Safiyh; van der Lelie, Daniel; van Aken, Benoit; Foret, Magali; Onderwater, Rob C. A.; Wesenberg, Dirk; Agathos, Spiros N.; Schneider, Yves-Jacques; Corbisier, Anne-Marie (2008). Decolorization, Cytotoxicity, and Genotoxicity Reduction During a Combined Ozonation/Fungal Treatment of Dye-Contaminated Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 42(2), 584–589. doi :10.1021/es071300k
- [7] Pereira, L., & Alves, M. (2011). Dyes—Environmental Impact and Remediation. *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, 111–162. doi :10.1007/978-94-007-1591-2_4
- [8] Parsons, S. (Ed.). (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. IWA publishing.
- [9] Litter, M. I., Candal, R. J., & Meichtry, J. M. (Eds.). (2014). *Advanced oxidation technologies: sustainable solutions for environmental treatments*. CRC Press.
- [10] Drogui, Patrick ; Blais, Jean-Francois ; Mercier, Guy (2007). Review of Electrochemical Technologies for Environmental Applications. *Recent Patents on Engineering*, 1(3), 257–272. doi :10.2174/187221207782411629
- [11] Marco Panizza; Marcello Zolezzi; Cristiano Nicoletta (2006). Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates, 81(2), 225–232. doi :10.1002/jctb.1396

- [12] Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H., 1987. The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng* 9, 335-352.
- [13] Haber, F., Willstätter, R., 1931. Unparrigkit und radikalatten im reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer vorgage. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64, 2844-2856.
- [14] Zaviska, François ; Drogui, Patrick ; Mercier, Guy ; Blais, Jean-François (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires ; Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants ; *Revue des sciences de l'eau*, 22(4), 535-. doi :10.7202/038330ar
- [15] Ameta, Rakshit (2018). Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment || Fenton and Photo-Fenton Processes., (), 49–87. doi:10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6
- [16] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B : Environmental*, 37(1), 1-15.
- [17] Boskovic, C. (2017). Rare earth polyoxometalates. *Accounts of Chemical Research*, 50(9), 2205-2214.
- [18] Mizuno, N., & Misono, M. (1994). Heteropolyanions in catalysis. *Journal of molecular catalysis*, 86(1-3), 319-342.
- [19] García-López, E. I., Marci, G., & Palmisano, L. (2016). Heteropolyacid-based heterogeneous photocatalysts for environmental application. *Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications*, 63-107.
- [20] H.K.Egzar, M.S.Mashkour, A.M. Juda, Study the Photodegradation of Aniline Blue dye in aqueous Phase by using Different Photocatalysts. *Asian Trans Basic Appl Sci.*, 03(2013) 26-33.
- [21] B.Pare, A.Soni,; Bhagwat, V.W. Kinetics of reduction of aniline blue dye using zero-valent iron (Fe⁰). *Rasayan J. Chem*, 1(2008) 413-420.
- [22] Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., & Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B : Environmental*, 37(1), 1-15.

Partie 1 :

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

LES COLORANTS

Ce chapitre est consacré à une mise au point de la généralité sur les colorants et leurs différentes propriétés, leur classification et leur impact environnemental et toxicité dans l'écosystème.

I.1. Introduction

Les ressources hydriques et leur distribution ont subi diverses modifications en raison du développement humain et de la croissance de la population. Actuellement, la potabilité de l'eau est liée à plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès). Même si la plupart des maladies telles que la fièvre typhoïde et le choléra sont causées par des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables des maladies similaires ont également été découverts dans l'eau, ce qui pose un grand défi pour le traitement de ces maladies [1, 2].

Les sources de pollution en eau peuvent être très variées et de différentes origines : urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout etc.), agricole (engrais, pesticides), industrielle (chimique-pharmacie, pétrochimie, raffinage...) [3]. Parmi tous les secteurs industriels, les industries textiles sont classées parmi les grands pollueurs, compte tenu de prendre en compte le volume des rejets et la composition des effluents, une partie de ces colorants, approximativement 140 000 t.an⁻¹, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [4].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large des composés chimiques organiques rencontrés dans notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 800 000 tonne/an [5] et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de fabrication [4, 6].

Certains de ces rejets ont une composition extrêmement stable et difficile à décomposer qui peuvent être plus nocifs que le polluant initial, et d'autres se dégradent partiellement. Pour cette raison, il est impératif de développer des technologies plus efficaces capables de décomposer des polluants qui résistent aux méthodes traditionnelles [7].

I.2. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [8].

Environ 8000 colorants synthétiques chimiquement distincts sont inclus dans le Colour Index [9], qui comprend quarante mille dénominations commerciales. Chaque colorant est identifié par un code qui indique sa classe, sa nuance et un numéro d'ordre.

I.3. Définition

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

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [10]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, par transmission ou par diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie, par certains groupes d'atomes appelés : chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. Les groupements chromophores sont classés par intensité décroissante, dans le tableau.I.1. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur, due au chromophore ; ils sont appelés : groupements auxochromes [11]. Les chromophores sont des systèmes qui possèdent des liaisons π conjuguées [12], ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles,

après absorption du rayonnement lumineux, entre des niveaux d'énergie, propres à chaque molécule [13].

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [11, 12].

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

I.4. Nature des principaux colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule) du point de vue atomistique, soit organiques (la quantité de carbone présente dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être synthétique ou naturel. [14, 15].

I.4.1. Colorants naturels

Ils sont très communs, en particulier dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits), ainsi que dans les micro-organismes et le corps des animaux. Ils peuvent être trouvés soit à l'état libre soit associés à des glucides ou des protéines, comme la garance, la cochenille, l'indigo et la pourpre. La valeur économique des colorants organiques naturels a considérablement diminué. En raison de leur coût élevé, ils ne sont plus utilisés dans l'industrie du textile, du cuir et du papier que pour des traitements particuliers. En revanche, ils sont largement utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques qui sont soumis à des normes plus strictes [16].

I.4.2. Colorants synthétiques

Les traditions liées à la préparation des teintures ont été profondément modifiées par l'arrivée des colorants synthétiques. Aujourd'hui, les colorants synthétiques dominent le marché en raison de leurs caractéristiques qui peuvent être spécifiquement adaptées à leur utilisation. Les principaux composants de ces colorants sont le benzène et ses dérivés, tels que le toluène, le naphthalène, le xylène et l'anthracène [17, 18]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les

industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [19, 20].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G = green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) [21].

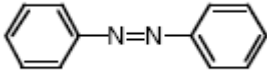
I.5. Classification des colorants

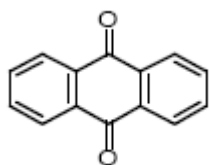
Les principaux modes de classification des colorants sont basés soit sur leur constitution chimique (classification chimique) soit sur la façon dont ils sont utilisés sur divers substrats (classification tinctoriale).

I.5.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore tableau I.2.

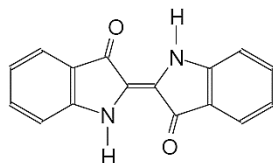
Tableau I.2. Classification chimique des colorants [22].

| 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, triazoïques, ...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. |
| Anthraquinoniques | <ul style="list-style-type: none"> • Les plus importants après les colorants azoïques ; • Forme générale dérivée de l'anthracène ; |



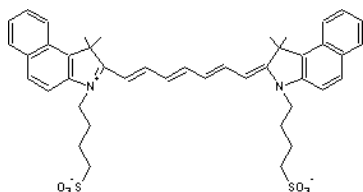
- Leur chromophore est un noyau quinone sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine ;
- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge ;
- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.

Indigoïdes



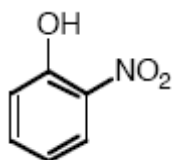
- Forme générale dérivée de l'indigo ;
- Résistance remarquable aux traitements de lavage ;

Polyméthiniques



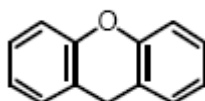
- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique ;
- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs
- Photographiques (particulièrement les cyanines).

Nitrés et nitrosés



- Présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;
- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.

Xanthènes



- Intense fluorescence ;
- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs des écoulements des rivières souterraines.

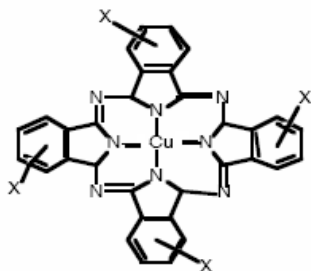
Thiazines

- Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome de soufre



Phtalocyanines

- Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome des peintures.



I.5.2. Classification tinctoriale

C'est un classement par domaines d'application. Par conséquent, les questions sont posées concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation. Cela a une force différente selon que la liaison colorant-substrat soit covalente, ionique, hydrogène ou de Van der Waals. Les auxochromes ont défini en différentes catégories tinctoriales [23-26].

I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques

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

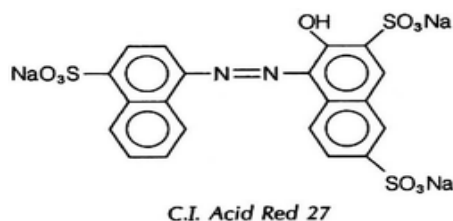


Figure I.1. Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acid Red 27).

I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

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

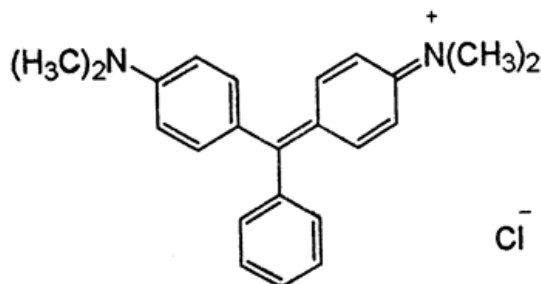


Figure I.2. Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)

I.5.2.3. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles (figure I.3) sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

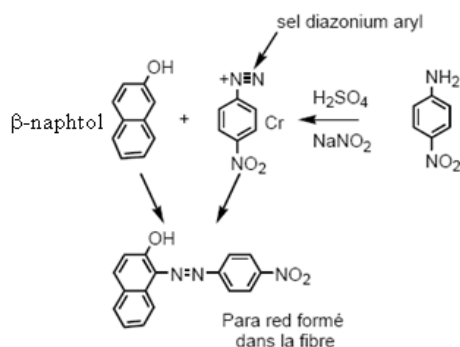


Figure I.3. Structure d'un colorant azoïque insoluble.

I.5.2.4. Colorant de la cuve

Les colorants de cuve sont insolubles (figure I.4) et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

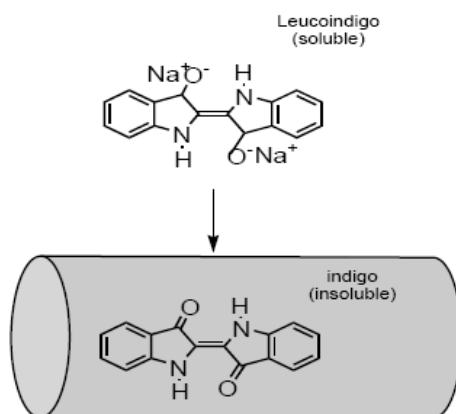


Figure. I.4. Structure d'un colorant de cuve.

I.5.2.5. Les colorants directs

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

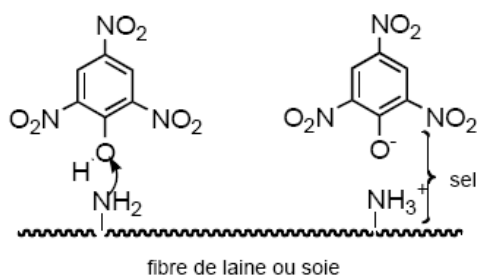


Figure. I.5. Structure d'un colorant direct.

I.5.2.6. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer

pour donner différents complexes colorés avec le textile. La figure I.6 donne la structure d'un colorant mordant.

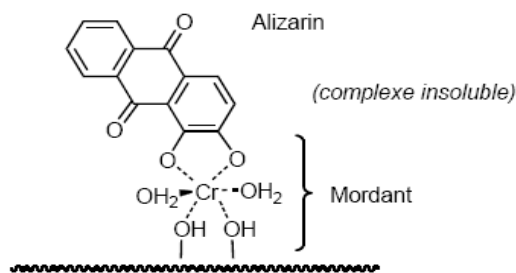


Figure. I.6. Structure d'un colorant mordant.

I.5.2.7. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés ou plastosoluble (figure I.7) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [27].

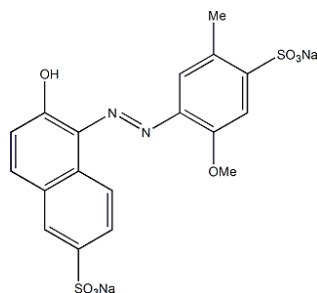


Figure I.7. Structure d'un colorant dispersé (disperse yellow 54).

I.6. Application des colorants

Les colorants ont de nombreuses utilisations, et voici quelques-unes des plus importantes [28-30] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;

- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.7. Impacts des colorants sur l'environnement

Les colorants sont une classe importante des composants organiques, ils sont utilisés dans nombreuses industries. Par conséquent, ils sont devenus des polluants environnementaux industriels courants pendant leur synthèse et plus tard pendant la teinture des fibres (l'industrie textile).

Dans l'industrie des textiles et des tanneries, on ajoute de la couleur aux produits finis par teinture ou impression, ce qui entraîne la production d'un certain nombre d'eaux usées (p. ex., le procédé de fabrication des tissus illustré à la figure I.8) [31].

Il y a beaucoup de colorants non fixés (tableau I.3) avec une forte intensité de couleur dans les effluents (y compris les déchets de calibrage, de dessiccation, de récurage, de blanchiment, de teinture, de rinçage et de finition) avec une forte demande biologique en oxygène (DBO), deux éléments qui sont inacceptables sur les plans esthétique et environnemental [32]. Les déchets textiles sont souvent considérés comme "colorés", mais en réalité, ils peuvent avoir des centaines de couleurs ou de nuances différentes car ils absorbent la lumière dans une plage de longueurs d'onde de 350 à 500 nm [33]. Une trace de concentration de ces colorants aussi faible que 0,1 mg/L donnera un indice de couleur à 465 (absorbance à 465 nm) = 50,9 [34].

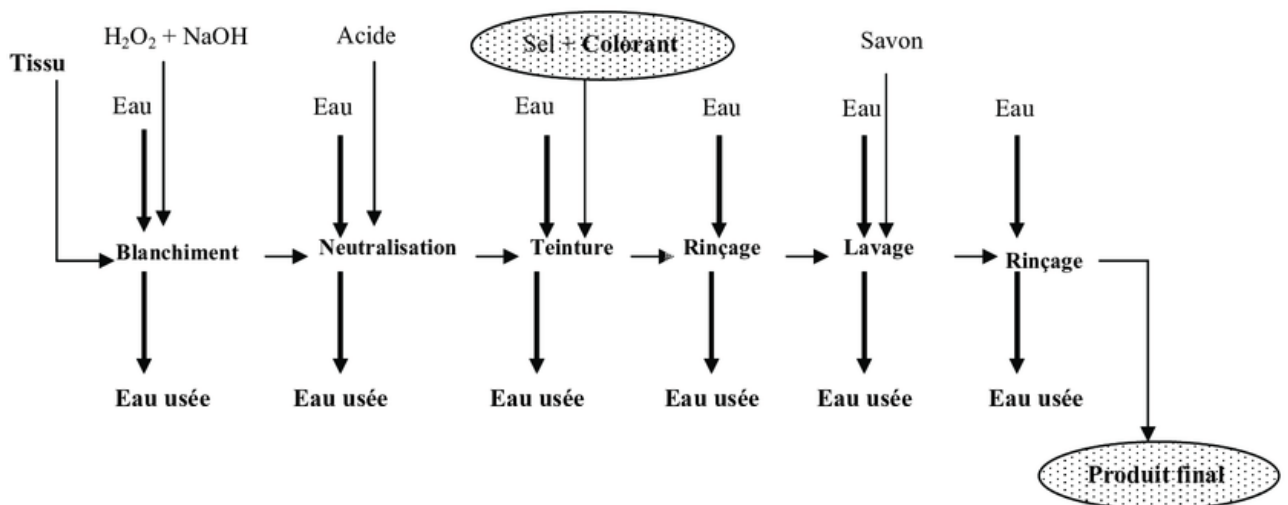


Figure I.8. Présentation d'un procédé d'ennoblissement textile [31].

Tableau I.3. Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.

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

Les colorants et les couleurs présents dans les eaux usées, ainsi que d'autres réactifs chimiques résiduels utilisés pour le traitement, et les impuretés des matières premières et d'autres matières dangereuses dans le processus de finition, y compris l'alcool polyvinylique, les amidons, les tensioactifs, les pesticides et les biocides dans l'industrie textile [35], ont présenté des problèmes importants pour le traitement des eaux usées. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [36, 37].

La demande publique d'effluents sans couleur ainsi que des exigences réglementaires strictes rendent l'élimination des couleurs dans le traitement des eaux usées extrêmement difficile et coûteuse.

I.8. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet muta génique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. La plupart des colorants azoïques ne sont

pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes comme présente le tableau I.4 [38].

Tableau I.4. Classification de la toxicité des différents types de colorants.

| | | |
|---|--------------------------------|--|
| <p><i>Toxicité selon le domaine de nuisance</i></p> | <p><i>La santé humaine</i></p> | <ul style="list-style-type: none"> • Provoquer des irritations cutanées et des dermatites, accompagnés d'eczéma et d'ulcération avec des colorants aminés et à base de triphénylméthane. • Réactions allergiques, asthme avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [39]. • Les colorants à base d'amines entraînent des risques cancérologènes, des tumeurs urinaires et des tumeurs bénignes et malignes de la vessie [39]. • La tartrazine développe des réactions adverses comme le purit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme [40]. • Les colorants métallifères causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et perturbent les traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [41]. • Les colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée, des irritations de |
|---|--------------------------------|--|

| | | |
|---|---------------------------------------|--|
| | | <p>peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [40].</p> <ul style="list-style-type: none"> • La granulomatose pulmonaire fut observée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [40]. |
| | <i>Milieus aquatiques</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [42]. • Ralentissement sur l'activité vitale des algues pour une concentration supérieure à 1mg/l de fuchsine [43]. • Diminution de la capacité de réaération des cours d'eau retardant ainsi l'activité de photosynthèse [44]. |
| | <i>Toxicité sur les poissons</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l [45]. |
| <i>Toxicité selon le type de colorant</i> | <i>Colorants azoïques</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [46, 47]. • Effet mutagène et tératogène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [46, 47]. |
| | <i>Toxicité des triphénylméthanes</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [48, 49]. |

| | | |
|--|------------------------------------|--|
| | | <ul style="list-style-type: none"> • Le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. • La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne ou levure [50-52]. • Nombre de cancer chez les rats et les souris augmente suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite) [53]. • Le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [54], Ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [55] et traitement par voie biologique de tels composés rendre la solution plus toxique que celle de départ. |
| | <p><i>Colorants indigoïdes</i></p> | <ul style="list-style-type: none"> • Très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil [55]. • Dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. • Cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe. • L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [56, 57]. |

| | | |
|--|----------------------------|--|
| | | <ul style="list-style-type: none"> • Causer des irritations gastrointestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [58]. |
| | <i>Colorants xanthènes</i> | <ul style="list-style-type: none"> • Ils sont toxiques pour un large spectre d'insectes nématodes gastro-intestinaux bovins [59-61]. • L'érythrosine B, décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. • Un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation [62, 63]. |

Bien que l'élimination de la couleur des eaux usées contenant des colorants soit une préoccupation majeure, le but de la décomposition des colorants n'est pas seulement d'éliminer la couleur, mais également d'éliminer ou de réduire considérablement la toxicité (c'est-à-dire la détoxification) [64].

I.9. Procédés de traitement des colorants

L'industrie textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup des déchets organiques, parmi ces derniers, les colorants et certains dérivés tensioactifs. Donc l'effluent issu de l'industrie textile ne peut, dans la plupart des cas, être rejeté en milieu naturel.

Les différentes méthodes de dépollution se divisent en trois types figure I.9 :

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

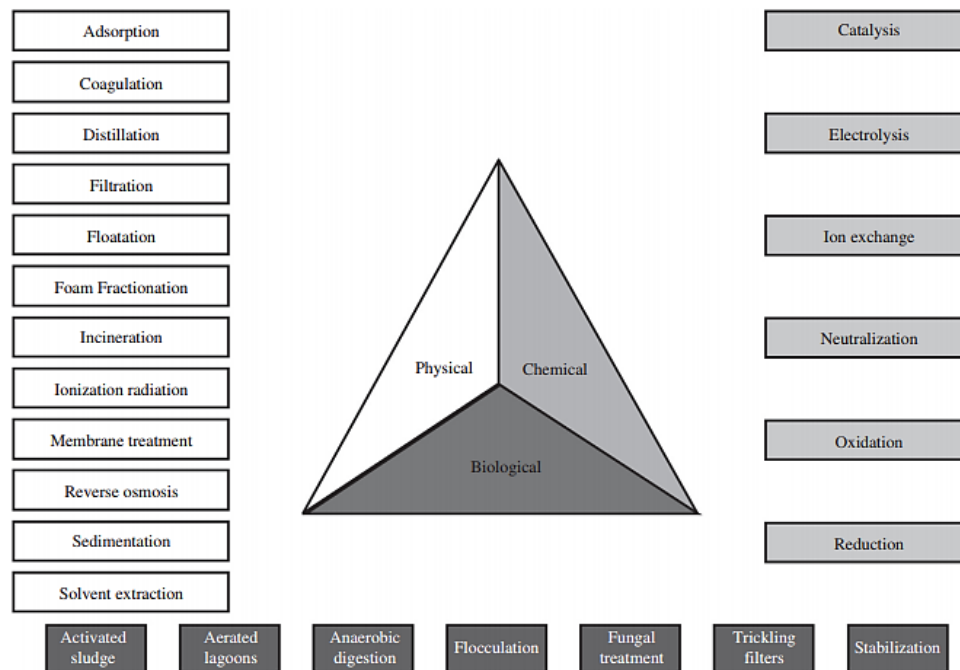


Figure I.9. Classification du processus de traitement des eaux usées [65].

I.9.1. Méthodes physiques

I.9.1.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration, et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [66, 67].

I.9.1.2. Adsorption sur un charbon actif (ou sur un autre adsorbant)

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. C'est dans ce contexte que l'on s'intéresse à la valorisation d'un rejet de l'industrie alimentaire, qui est le grignon d'olive pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. D'autre recherche a opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [68-70].

I.9.2. Méthodes physico -chimique

I.9.2.1. Coagulation – floculation

Cette opération facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide- liquide : clarification, flottation ou filtration. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulants. La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en microflocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de flocons. Les coagulants inorganiques tels que l'alumine donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs la coagulation –floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement soluble dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [71].

I.9.3. Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : Les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène [5, 72, 73].

I.9.3.1. Traitement aérobie

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

I.9.3.2. Traitement anaérobie

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

C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matière organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azoïque entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une

minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé la dégradation des molécules initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure poly-aromatique complexe et leur nature réfractaire. Des chercheurs ont estimé à seulement 10-20% la réduction de la coloration par les procédés biologiques.

I.9.4. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées Chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [74].

I.10. Propriétés des colorants étudiés

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

I.10.1. Bleu de méthyle (bleu d'aniline)

Le Bleu de méthyle, également appelé Acide Blue 93 et Aniline Bleu. Il est très soluble dans l'eau, le colorant aniline bleue est un colorant acide qui appartient à la classe des colorants triphényliques. Les colorants triphényliques sont ceux dans lesquels un atome central de carbone est lié à deux anneaux de benzène et à un groupe *p*-quinoïde (chromophore). Les auxochromes sont -NH₂, NR₂ et -OH. Les colorants triphénylméthanés sont largement utilisés dans les industries textiles pour la teinture du nylon, du nitrile de polyacrylon, du nylon modifié, de la laine, de la soie et du coton. Ce sont des colorants acides c'est-à-dire que ce sont des sels de sodium d'acide sulfonés dont la base est incolore et l'acide est coloré. Ce sont des colorants plasmatiques et spécifiques du collagène ils occupent une place très importante dans les colorations combinées [75-77].

Le bleu de méthyle est un colorant azoïque soluble dans l'eau, il est largement utilisé dans les industries de teinture, par conséquent, sa présence dans les eaux usées industrielles contribue également à la pollution de l'environnement, en raison de sa stabilité, il demeure longtemps dans l'eau. La structure moléculaire de l'aniline bleu a été illustrée dans la figure I.10.

Tableau I.5. Caractéristiques physico-chimiques de bleu de méthyle.

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

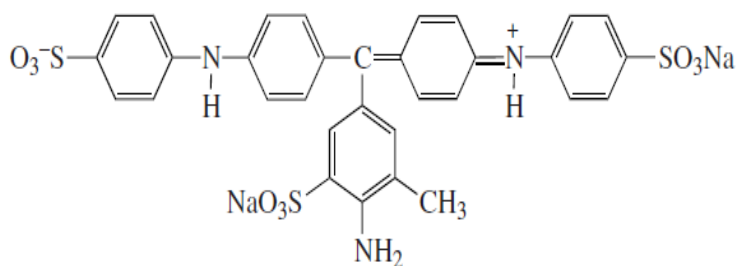


Figure I.10 : Structure de l'aniline bleue (méthyle bleu).

Références bibliographiques

- [1] Vaidya, A. A. "Environmental pollution during chemical processing of synthetic fibers." *Colourage* 14 (1982): 3-10.
- [2] Dantas, Renato F., et al. "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation." *Journal of hazardous materials* 150.3 (2008) : 790-794.
- [3] Chartier, Marcel. "Les types de pollutions de l'eau." *Norois* 82.1 (1974) : 183-193.
- [4] Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, D. Bariller, k. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira (2009) In vitro study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495.
- [5] Zollinger, Heinrich. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 2003.
- [6] Das, T.R., Patra, S., Madhuri, R., Sharma, P.K., 2018. Bismuth oxide decorated graphene oxide nanocomposites synthesized via sonochemical assisted hydrothermal method for adsorption of cationic organic dyes. *J. Colloid Interface Sci.* 509, 82–93.
- [7] Mansour, Hedi Ben, et al. "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau* 24.3 (2011) : 209-238.
- [8] Welham, Arthur. "The theory of dyeing (and the secret of life)." *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 116.5 (2000): 140-3.
- [9] Burdett, B. C. "The Colour Index: The past, present and future of colorant classification." *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 98.4 (1982): 114-120.
- [10] Benamraoui, Faouzia. *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. Diss. 2018.
- [11] Capon, Mady, Véronique Courilleau-Haverlant, and Cécile Valette. *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*, 1993.
- [12] N. Barka. *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté*, Thèse doctorat, Université Ibn Zohr Agadir (2008).
- [13] BECHIRI.OUIAHIBA. *Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba*.2010
- [14] Chenini H., *Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène*, Thèse doctorat : université Mentouri Constantine

- [15] Nait Merzoug N., application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire Magister : Université Souk-Ahras
- [16] Hao, Oliver J.; Kim, Hyunook; Chiang, Pen-Chi (2000). Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30(4), 449–505. doi:10.1080/10643380091184237
- [17] Nietzki, Rudolf. *Chimie des matières colorantes organiques*. Georges Carré et C. Naud, 1901.
- [18] G.Simont. *Guide des techniques de l'ennoblissement textile*. Chapitre 11, édition industrie textile (1982).
- [19] Lalonger, Louise. "La transition des colorants naturels aux colorants synthétiques et ses répercussions." *Material Culture Review* (1994).
- [20] J.Griffiths. *Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction*, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984)
- [21] Zollinger, Heinrich. "Color Chemistry: Synthesis." *Properties and Application of Organic Dyes and Pigment*, New York: Willey-VCH (2003).
- [22] Seyewetz, Alphonse, and Paul Sisley. *Chimie des matières colorantes artificielles*. G. Masson, 1896.
- [23] VENkATARAMAN k. (1901). *The analytical chemistry of synthetic dyes*. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5
- [24] Hao, Oliver J., Hyunook Kim, and Pen-Chi Chiang. "Decolorization of wastewater." *Critical reviews in environmental science and technology* 30.4 (2000): 449-505.
- [25] Guivacrch E.Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [26] Donzé J.J., *Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur*, K 350, 2008
- [27] Mir, Youssef. *La fixation simultanée d'un mélange de deux colorants réactifs et dispersés sur un tissu de coton/polyester par rayonnement infrarouge et air chaud*. Library and Archives Canada= Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa, 2005.
- [28] Waring, David R., and Geoffrey Hallas, eds. *The chemistry and application of dyes*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [29] Christie, Robert, Robert Rhodes Mather, and Roger Wardman. *The chemistry of colour application*. Blackwell Publishing Ltd, 1999.

- [30] Haule, Liberato Venant ; Nambela, Lutamyo; Mgani, Quintino (2019). A Review on Source, Chemistry, Green Synthesis and Application of Textile Colorants. *Journal of Cleaner Production*, (), 119036–. doi:10.1016/j.jclepro.2019.119036 .
- [31] Babuna, F. Germirli, et al. "Modelling of activated sludge for textile wastewaters." *Water science and technology* 38.4-5 (1998): 9-17.].
- [32] Wang, Xiaojun, et al. "Treatment of acid rose dye containing wastewater by ozonizing–biological aerated filter." *Dyes and Pigments* 74.3 (2007): 736-740.
- [33] Matsui, M., et al. "Ozonation of Dyes. II-Ozone Treatment of 4-Phenylazo-1-naphthol." *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 97.5 (1981): 210-213.
- [34] Little, Linda W., et al. "Acute toxicity of selected commercial dyes to the fathead minnow and evaluation of biological treatment for reduction of toxicity." *Proceedings of the 29 th Industrial Waste Conference, Purdue University, West Lafayette (IN)*. 1974.
- [35] Uygur, Ayse. "An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile waste waters." *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 113.7-8 (1997): 211-217.
- [36] Servais P. *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre 1999, p. 49.
- [37] Pereira, Luciana, and Madalena Alves. "Dyes—environmental impact and remediation." *Environmental protection strategies for sustainable development* (2012): 111-162.].
- [38] Gürses, Ahmet ; Açıkyıldız, Metin; Güneş, Kübra; Gürses, M. Sadi (2016). [SpringerBriefs in Molecular Science] *Dyes and Pigments || Colorants in Health and Environmental Aspects.*, 10.1007/978-3-319-33892-7(Chapter 5), 69–83. doi:10.1007/978-3-319-33892-7_5
- [39] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 838-845. 1987.
- [40] L. Hansser, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1019-1026. 1984
- [41] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prespect*, 15, 255- 270. 1981.
- [42] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 5997-6003. 1985.
- [43] Bringmann, G., and R. Kühn. "Vergleichende wasser-toxikologische untersuchungen an bakterien, Algen und Kleinkrebsen." *Gesundheits-Ingenieur* 4.80 (1959): 115-120.

- [44] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II». *J. Water Wood Research*.10, 926-935. 1978.
- [45] Bringmann, G., and R. Kühn. "Vergleichende wasser-toxikologische untersuchungen an bakterien, Algen und Kleinkrebsen." *Gesundheits-Ingenieur* 4.80 (1959): 115-120.].
- [46] IARC (International Agency for research on cancer) , *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human* 29 Lyon, France . 1982.
- [47] S.Tsuda., N.Masusaka. H.Madarama. The comet assay in eight mousse organis result with 24 azo compounds. *Mutations rearch* 465, 11-26. 2000.
- [48] R.D. Combes., R.B. Haveland-Smith. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) 101-243. 1982.
- [49] Cho, Bongsup P., et al. "Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green." *Chemical research in toxicology* 16.3 (2003): 285-294.
- [50] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97, 166-168. 1981.
- [51] K. Kwasniewska., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34, 323-330. 1985.
- [52] J.A. Bumpus., B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 1143-1150. 1998.
- [53] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 .1998.
- [54] C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) 7–12.1978.
- [55] O. Yoshida., T. Harada., M. Miyagawa., T. Kato., *Igaku No. Ayumi* 79. 421–422.1971.
- [56] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) 180–181.1977.
- [57] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100, 775–778. [42]63.1968.
- [58] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) 180–181.1977.
- [59] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16, 35-41. 1964.
- [60] I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7, 17–24. 1975.
- [61] J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4, 883-886. 1975.
- [62] J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 , 409-436.1967.
- [63] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 , 1092-1096.1973.
- [64] Pereira, Luciana, and Madalena Alves. "Dyes—environmental impact and remediation." *Environmental protection strategies for sustainable development* (2012): 111-162.

- [65] Ameta, S. C. "Introduction, In: Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment." *Emerging Green Chemical Technology: PAHER University, Udaipur, Rajasthan, India* (2018): 1-12.
- [66] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [67] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis, Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [68] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [69] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- [70] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [71] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [72] Harrlekas, Farida. "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile." *Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine* (2008).
- [73] Kanbouchi, Ibtissam, et al. "ANAEROBIC-AEROBIC TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER IN A SEQUENCING BATCH REACTOR/TRAITEMENT ANAEROBIE-AEROBIE EN REACTEUR SEQUENTIEL DISCONTINU DES EAUX USEES DE L'INDUSTRIE TEXTILE." *Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry* 14.4 (2013): 207.
- [74] OUBAGHA A. décontamination des eaux contenant les colorants textiles et adjuvant par des matériaux naturels et synthétique. *Mémoire de magister. Université Tizi Ouzou.* 2011
- [75] G. Vinitha and A. Ramalingam , Spectral and Nonlinear Studies of an Aniline Blue Dye in Liquid and Solid Media , *Laser Physics*, 2008, Vol. 18, No. 10, pp. 1159–1163.
- [76] Unuabonah, Emmanuel I., Kayode O. Adebowale, and Folasegun A. Dawodu. "Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent." *Journal of Hazardous Materials* 157.2-3 (2008): 397-409.

- [77] Smith, M. M., and M. E. McCully. "A critical evaluation of the specificity of aniline blue induced fluorescence." *Protoplasma* 95 (1978): 229-254.

Chapitre II

LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEES

Ce chapitre traite une étude bibliographique sur les différents procédés d'oxydation avancées qui sont parmi les méthodes les plus efficaces pour l'élimination des contaminants réfractaires.

II.1. Introduction

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

II.2. Principes de base

Les procédés d'oxydation avancée (**POA**)s ont été définis en 1987 par Glaze comme des techniques de traitement des eaux ayant lieu à des températures et pression ambiante [1].

Les POA sont des techniques faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ à des températures ambiantes (figure II.1). Le développement des (POA)s pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des $\cdot\text{OH}$ [2]. Les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ et leur nombre de base conjuguée $\text{O}_2\cdot$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux hydroxyle libre. On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée :

- ✚ POA basé sur la photolyse (UV, UV / H_2O_2) ;
- ✚ POA basé sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- ✚ POA basé sur la réaction de fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro Fenton) ;
- ✚ POA basé sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV , $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) ;

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ (produit chimique,

électrochimique, sono chimique ou photochimique) (tableau II.1). L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.

Les procédés d'oxydation avancés offrent de nombreux avantages [3] :

- ❖ Simple à réaliser ;
- ❖ Ne produisent pas de déchets secondaires ;
- ❖ Vitesse réactionnelle très rapide, non sélectif aux polluants ;
- ❖ Elimination rapide des polluants ;
- ❖ Possibilité de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂ et H₂O et sels minéraux ;
- ❖ Les POA peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme traitement principal.

Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont [4] :

- ❖ Ne sont pas favorisés pour traitement de grand volume ;
- ❖ Très couteux pour traiter des polluants très concentrés ;

Tableau II.1. Différents procédés d'oxydation avancée [5].

| Procédés photochimiques | Procédés non photochimiques |
|--|---|
| UV/H ₂ O ₂ | Péroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂) |
| UV/H ₂ O ₂ /O ₃ | Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) |
| Photo Fenton | Sono chimie |
| Photo catalyse hétérogène | Radiolyse |
| Sono-Photo-Catalyse | Electro-Fenton |
| Photo catalyse de l'eau (UV/H ₂ O) | Oxydation électrochimique |

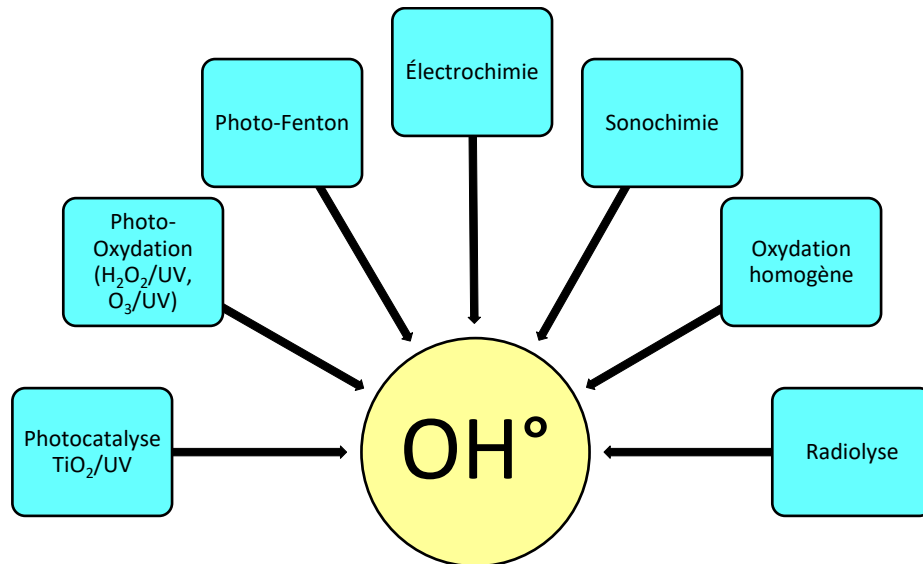


Figure II.1. Principaux processus d'oxydation avancés.

II.3. Oxydation et réactifs Oxydants

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

II.4. Chimie des oxydants

Les principaux agents oxydants utilisés dans l'oxydation chimique sont [6, 7] :

II.4.1. L'oxygène

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

II.4.2. Le chlore

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

II.4.3. L'ozone

C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques. L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables.

II.4.4. Le permanganate de potassium

Est un oxydant moyennement puissant. Il est utilisé pour oxyder le fer et le manganèse dans les usines de traitement d'eau de consommation provenant de puits artésiens.

II.4.5. Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

II.4.6. Le persulfate de sodium ou de potassium (PS)

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

Tableau II.2. Le potentiel redox de divers oxydants [8].

| Oxydant | E° (V /ENH) |
|--------------------------------------|--------------------|
| Fluor (F_2) | 3,03 |
| Radical hydroxyle ($\cdot OH$) | 2,80 |
| Radical sulfate ($SO_4^{\cdot -}$) | 2,60 |
| Oxygène atomique (O) | 2,42 |
| Ozone (O_3) | 2,07 |

| | |
|------------------------------------|------|
| Anion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) | 2,01 |
| Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) | 1,77 |
| Permanganate (MnO_4^-) | 1,67 |
| Dioxyde de chlore (ClO_2) | 1,50 |
| Acide hypochloreux ($HClO$) | 1,49 |
| Chlore (Cl_2) | 1,36 |
| Dibrome (Br_2) | 1,09 |

II.5. Description et Caractéristiques d' $^{\circ}OH$

II.5.1. Réactivité des radicaux $^{\circ}OH$

Les radicaux hydroxyles $^{\circ}OH$ sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, ils sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques (aromatique et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Ils peuvent réagir avec les différentes composées organiques comme suit [9] :

- ❖ Réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques.
- ❖ Présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- ❖ Réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- ❖ Réagit plus rapidement avec les aromatiques porteuses de groupements activant ($-OH$, $-NH_2$) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant ($-NO_2$, $COOH$).
- ❖ Réagit plus vite avec les aromatiques monosubstituées que les Poly substitués.

Les radicaux hydroxyles $^{\circ}OH$ ont été choisis par beaucoup de chercheur puisqu'ils répondent à ensemble de critères d'exigences figure II.2 :

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

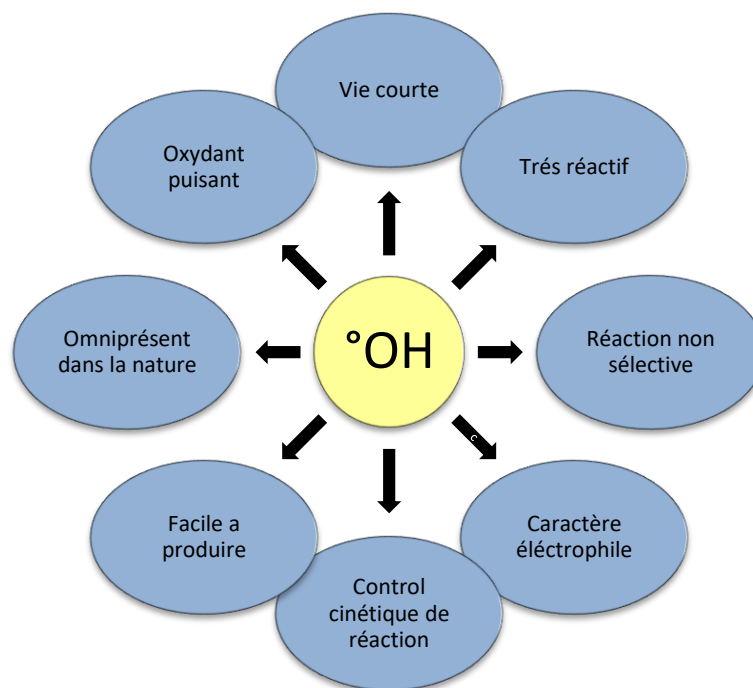


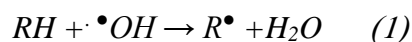
Figure II.2. Description et caractéristique d'°OH [9].

II.5.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux °OH

Les radicaux hydroxyles °OH peuvent dégrader les composés organiques selon trois mécanismes principaux [10] :

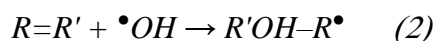
II.5.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation) :

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



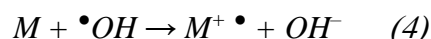
II.5.2.2. Addition électrophile sur la double liaison (hydroxylation) :

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



II.5.2.3. Transfert électronique (oxydoréduction) :

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



II.6. Description et Caractéristiques de SO_4^{\bullet}

Le persulfate est un oxydant utilisé plus récemment dans le traitement des sols et des nappes pollués. C'est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement Fe^{2+}) ou de H_2O_2 , par l'augmentation de la température ($>45^{\circ}C$), du pH (>10) ou bien par des radiations UV.

L'activation de persulfate provoque la formation des radicaux SO_4^{\bullet} . Le persulfate peut donc réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire (Tableau II.3) [11].

Même si la découverte de la capacité des radicaux sulfate à oxyder les polluants organiques environnementaux est récente par rapport au radical hydroxyle, on trouve dans la littérature beaucoup de recherches et de travaux scientifiques ayant pour objet l'impact de l'addition d'ion persulfate dans le système réactionnel dans le but d'oxyder et éliminer les polluants organiques présents dans notre environnement par le radical SO_4^{\bullet} formé.

Tableau II.3. Mécanismes de réaction du persulfate.

| Réaction d'oxydoréduction |
|---|
| $S_2O_8^{2-} + 2e^{-} \rightarrow 2SO_4^{2-}$ |
| Reactions radicalaires |
| $S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 SO_4^{\bullet}$ |
| $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow SO_4^{\bullet} + SO_4^{2-} + Fe^{3+}$ |
| $S_2O_8^{2-} + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{\bullet} + SO_4^{2-} + \bullet OH + OH^{-}$ |

Le radical SO_4^{\bullet} est un puissant oxydant (SO_4^{\bullet}/SO_4^{2-}) qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques puisque son pouvoir oxydant est proche de celui du radical hydroxyle $\bullet OH$.

II.6.1. Avantage du persulfate par rapport le peroxyde d'hydrogène

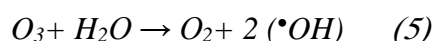
- Le persulfate catalysé par la chaleur produit le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) qui a un potentiel redox aussi élevé que celui du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) produit par le peroxyde d'hydrogène [12] ;
- Le radical sulfate à une demi-vie plus longue, et est plus stable que le radical hydroxyle ;
- Le persulfate non catalysé a une durée de vie souterraine significativement plus longue que le peroxyde d'hydrogène ;
- La grande solubilité du persulfate ainsi que sa stabilité dans des conditions souterraines normales lui permettent d'être amené plus efficacement que le peroxyde d'hydrogène dans la zone contaminée afin de réagir avec les contaminants.

II.7. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA)_s

II.7.1. Procédés d'ozonation (O_3)

II.7.1.1. L'ozonation simple

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant [13] :



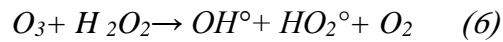
Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [14, 15].

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [16, 17]. Malgré son pouvoir oxydant élevé, la minéralisation complète par traitement à l'ozone est très difficile [18]. L'inconvénient majeur de l'application de systèmes d'ozonation aux bains de teinture est la production de sous-produits de décomposition persistants et toxique [16, 17], ainsi que des coûts d'investissement et d'exploitation élevés associés à la consommation d'énergie et à la maintenance. De plus, l'ozonation est limitée par

la très faible solubilité de l'O₃ dans l'eau (~10⁻⁴ mol L⁻¹ à 20 °C [19]) et son transport de masse relativement lent.

II.7.1.2. La peroxonation (H₂O₂/O₃)

Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit [20] :



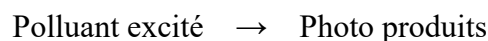
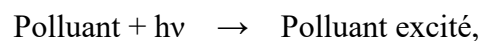
Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction [limitée par la vitesse de réaction entre O₃ et H₂O₂] en plus de la faible solubilité d'O₃ et la forte consommation énergétique [21].

II.7.2. Les procédés photochimiques

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

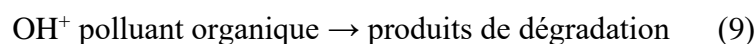
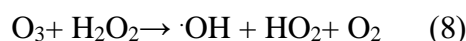
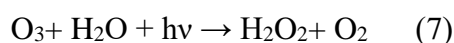
II.7.2.1. Photolyse directe

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



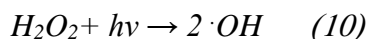
II.7.2.2. Photolyse de l'ozone

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

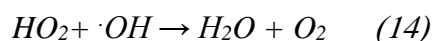
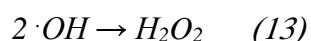
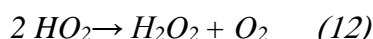


II.7.2.3. Photolyse de H₂O₂ (système UV/ H₂O₂)

La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application est par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



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



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de H₂O₂ qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de H₂O₂ est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de H₂O₂ en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est faible du coefficient d'extinction de H₂O₂ en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ mol⁻¹). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux [22].

II.7.2.4. Procédée Photo- Fenton

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, Car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons [23]. Dans ce processus, les promoteurs de radical hydroxyle sont Fe²⁺ ou Fe³⁺ et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est assistée par des irradiations UV conduisant à ce qu'on appelle le procédé photo-Fenton. Ce procédé peut utiliser les UVA (λ = 315-400 nm), UVB (λ = 285-315nm), et UVC (λ < 285 nm) comme source d'énergie [23].

II.7.2.5. Photo catalyse hétérogène avec TiO₂

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

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

En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une Onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution. Cette disparition est accompagnée d'un transfert rapide, intense et local d'énergie vers le solvant [22]. La faible densité d'énergie du champ acoustique est donc convertie en forte densité d'énergie au voisinage des bulles : des micros domaines à haute température sont créés de taille de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et dont la température varie entre 750 °K et 6000 °K selon la technique et les conditions employées [24].

II.7.3. Les procédés électrochimiques

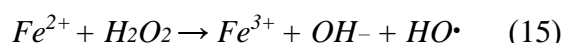
Les procédés électrochimiques sont généralement basés sur la génération des radicaux hydroxyles au sein de la solution ou à la surface d'une anode à haute surtension d'évolution d'O₂ [25]. L'un des avantages majeurs de l'électrochimie est d'assurer une production *in-situ* et contrôlée de radicaux hydroxyles sans introduction d'oxydants ni de grandes quantités de catalyseur dans le milieu de telle sorte que l'effluent puisse être directement rejeté dans l'environnement après traitement. Il existe deux types de procédés électrochimiques [26] :

- Les procédés électrochimiques d'oxydation directe (oxydation anodique) pour lesquels une réaction de transfert d'électrons a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- Les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à la surface de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'électro-flottation, l'électro floculation et le procédé électro-Fenton [27].

II.7.4. Procédé Fenton

II.7.4.1. Réactif de Fenton (H_2O_2 / Fe^{2+})

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [Fenton, 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [28]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions de fer ferreux (Fe^{2+}) à pH acide ($pH < 3$ à 4) selon l'équation (15) [29] :



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

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

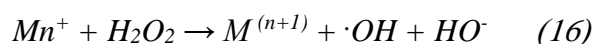
Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine [30].

II.7.4.2. Procédé fenton-like

Des variantes système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres cations tels que : Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Ces systèmes sont souvent dénommés réactions de types « Fenton-like ». Le traitement par le réactif de Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\cdot OH$, $HO_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

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

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



Dans cette équation, n est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe), le chrome

Cr(VI), le titane (Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co) et l'aluminium (Al). Les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium.

Dans les procédés Fenton-like, les catalyseurs d'oxydation sont principalement les métaux et les sels des métaux des groupes VII et VIII. Plusieurs études ont été faites pour améliorer ce système en phase homogène ou hétérogène en utilisant différents types de solides comme catalyseurs. Exemple : il a été utilisé pour le traitement des composés récalcitrants, comme certains colorants, l'EDTA ou les dérivés de phénol. Dans notre travail, l'hétéropolyanion de type Dawson incorporé du fer est utilisé comme catalyseur pour la formation de radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2 [31].

Références bibliographiques

- [78] Glaze, William H., Joon-Wun Kang, and Douglas H. Chapin. "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation." (1987): 335-352.
- [79] Wang, Jian Long, and Le Jin Xu. "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application." *Critical reviews in environmental science and technology* 42.3 (2012): 251-325.
- [80] Kesraoui-Abdessalem, Aida. *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée*. Diss. Université de Marne la Vallée, 2008.
- [81] Zavisca, François, et al. "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* 22.4 (2009): 535-564.
- [82] Iboukhoulef, Hamida. *Traitement des margines des huileries d'olive par procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like H₂O₂/Cu*. Diss. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2014.
- [83] Doré, Marcel. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Paris: Lavoisier, 1989.
- [84] MARCEL, DORE. "Chimie des oxydants et traitement des eaux." *L'université de Poitiers (ESIP)* 2.3 (1995).
- [85] *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C
- [86] Zavisca, François. *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. Institut National de la Recherche Scientifique (Canada), 2011.
- [87] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.
- [88] Zhou, Zhou; Liu, Xitao; Sun, Ke; Lin, Chunye; Ma, Jun; He, Mengchang; Ouyang, Wei (2019). Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*, (), S1385894719309994–. doi:10.1016/j.cej.2019.04.213.

- [89] Scaria, Jaimy, and Puthiya Veetil Nidheesh. "Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes." *Current Opinion in Chemical Engineering* 36 (2022): 100830.
- [90] Peleg M., The chemistry of ozone in the treatment of water, *Water Res.* 10 (1976) 361-365.
- [91] Hoigné J., Bader H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach, *Prog. Wat. Tech.* 10 (1978) 657-671.
- [92] Hoigné J., Bader H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds, *Water Res.* 17 (1983) 173-183.
- [93] Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters – textile industry, a case study (AZ: II/72 146). Final report, Submitted to VolkswagenFoundation, Germany, 2000.
- [94] Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A., Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters – a review, *Env. Techn.* 22 (2001) 409-427.
- [95] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent, *Water Res.* 35 (2001) 2129-2136.
- [96] Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79th Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., 1999, pp. 8-86.
- [97] Staehelin J., Hoigné J., Decomposition of ozone in water, rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16(1982) 676-681.
- [98] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on NonDestructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [99] BOUAFIA Souad. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat. Université PARIS-EST. 2010.
- [100] Ameta, Rakshit, et al. "Fenton and photo-Fenton processes." *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. Academic Press, 2018. 49-87.
- [101] SOUHILA TRABELSi . Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux

lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir".Thèse doctorat Université de paris .2012.

- [102] Scudato R.J., Chiarenzelli J.R., Electrochemical Preoxidation of PCBs and VOCs in Suspended Site Water and Sediments, Presented at the Pacific Basin Conference in J. Hazard. Wast., Kuala Lumpur 1996.
- [103] Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 31-42.
- [104] Bellakhal N., Dachraoui M., Oturan N., Oturan M.A., Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process, J. Soc. Chim.Tun. 8 (2006) 223-228.
- [105] LIN S.H. et C.C. LO (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res., 31, 2050-2056.
- [106] LIN S.H. et C.C. LO (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res., 31, 2050-2056.
- [107] Babuponnusami, Arjunan, and Karuppan Muthukumar. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." Journal of Environmental Chemical Engineering 2.1 (2014): 557-572.
- [108] Wang, Nannan, et al. "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment." Journal of Environmental Chemical Engineering 4.1 (2016): 762-787.

Chapitre III

LES HETEROPOLYANIONS

Ce chapitre est consacré à une généralité sur les hétéropolyanions, quelques structures de ces derniers, ainsi que leurs différentes propriétés et leurs domaines d'applications.

III.1. Introduction

Les hétéropolyanion sont des espèces cristallines à structure tridimensionnelle infinie dont les unités fondamentales sont constituées d'oxoanions ($A_xO_y^{z-}$) présents en solution. Cette polymérisation donne naissance aux polyanions. Ils possèdent des caractéristiques très particulières : (grande taille, solubilité dans les solvants polaires et non polaires, capacité de transférer des électrons et des protons, résistance à la chaleur, ...etc.), leur permettant d'être utilisés dans différents domaines, comme la catalyse, l'analyse chimique, la biochimie, la médecine, l'environnement et la science des matériaux [1, 2].

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

III.2. Historiques

L'étude des hétéropolyanion début au 19^{ème} siècle. Le premier composé a été synthétisé par **berzelius** [3] en 1826 c'est le dodécamolybdophosphate, un précipité jaune de formule $[PM_{12}O_{42}]^{-3}$ obtenu par l'addition de molybdate d'ammonium à l'acide phosphorique, plus tard, en 1862 Marignac [4] a isolé l'acide tungstomolybdique $H_3PW_{12}O_{40}$. Mais ce n'est pas qu'à partir de 1929 qu'apparaissent les premiers concepts structuraux avec Pauling qui propose la première structure théorique en 3D d'un hétéropolyacide [5]. En 1933, Keggin détermine à l'aide de la diffraction des rayons X, une des structures les plus répandues dans la chimie des POMs de forme $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, qui porte désormais le nom de Keggin [6].

Après la découverte de la structure de Keggin, d'autres structures se sont implantés, en 1948, Evans décrit la structure dite d'Anderson $K_6[TeMo_6O_{24}], 7H_2O$ [7]. Puis, en 1953, Dawson [8] publie la structure $K_6[P_2W_{18}O_{62}], 14H_2O$, qui a eu une large application en chimie analytique [9-12] et en catalyse [13, 14].

III.3. Différents groupes des polyoxométallates

Dans les polyoxométallates, chaque anion est composé d'unités polyédriques MO_x (généralement des octaèdres MO_6). Ces octaèdres sont reliés de diverses manières à des polyèdres contenant des hétéroatomes [15]. Ils sont reliés les uns aux autres en partageant un sommet, deux arêtes ou rarement trois atomes d'oxygène (liaisons par des faces). Diverses connexions sont représentées sur la Figure III.1.

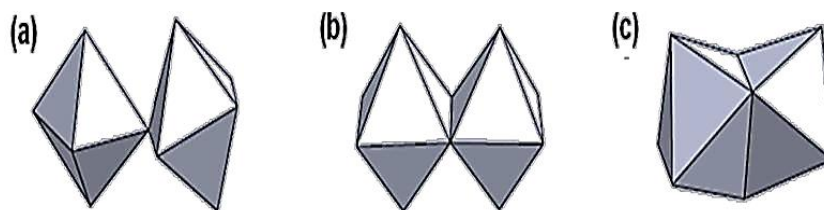


Figure III.1. Différentes formes d'union entre deux octaèdres dans un POM : (a) sommet ; (b) arêtes ; (c) face

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

III.3.1. Les Isopolyanions (IPAs)

Un polyanion composé d'un type d'oxoanion est appelé un isopolyanion. Ils ne se composent que d'un élément métallique et de l'oxygène [1]. Il y a des formes compactes $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ et des formes creuses $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ [16, 17], comme représenté ci-dessous :

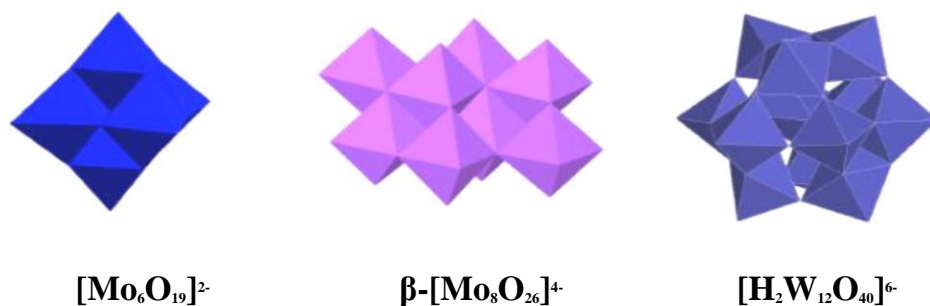


Figure III.2. Différentes structures des Isopolyoxométallates

III.3.2. Les Hétéropolyanions (HPAs)

Ils constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres des oxoanions

(MO_6). Chaque anion contient un certain nombre d'oxoanion, reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces. Ils se caractérisent par le rapport M/X du nombre d'atomes métalliques à l'atome central (hétéroélément). On obtient ainsi de nombreux composés en variant :

L'hétéroatome X, les atomes M ainsi que le rapport M/X (12, 11, 9, 6...), dont uniquement la variation des hétéroatomes qui sont plus de 60 métaux de transition et des éléments non métalliques et qui peuvent donner plusieurs types d'HPA [18].

Les hétéropolyanions ou hétéropolyoxométallates, de formule générale $[\text{X}_x\text{M}_y\text{O}_z]^{q-}$, où l'hétéroatome X, appelé également atome central = P, Si, As, Ge, V(V), Co(II), Cu(II), Fe(II). M = atome métallique : W, Mo, ...etc).

A titre d'exemple, on peut citer :

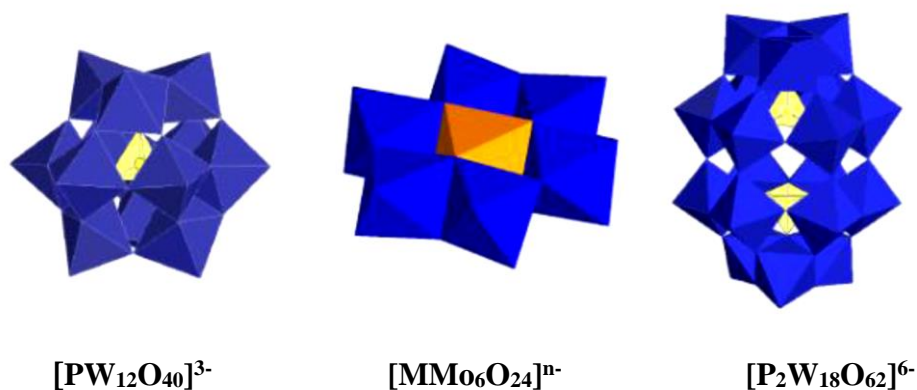


Figure III.3. Différentes structures des hétéropolyanions

En général, la structure des hétéropolyanions est appelée structure primaire et celle des polyoxométallates est appelée structure secondaire [19]. Cette dernière dépend de la nature du contre-ion et du nombre de molécules d'eau d'hydratation Figure. III.4.

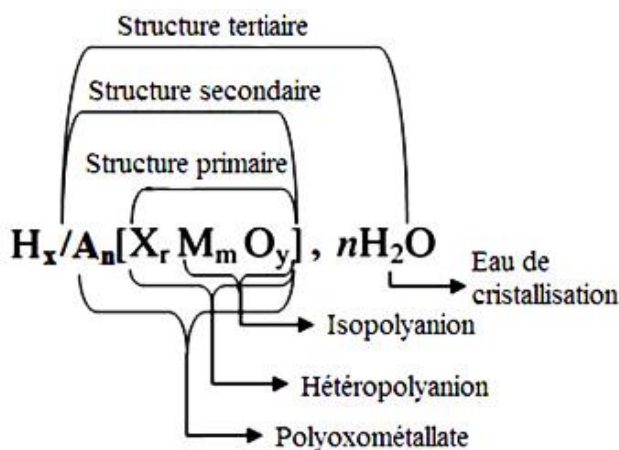


Figure III.4. Structures primaire, secondaire et tertiaire d'un polyoxométallate.

III.4. Structure des principaux hétéropolyanions (HPAs)

Il existe différentes structures de polyoxométallates. Les structures primaires des POMs les plus usuels sont :

- **Keggin** $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$,
- **Dawson** $[X^{2n+}M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$,
- **Anderson** $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$,
- **Waugh** $[X^{n+}M_9O_{32}]^{(10-n)-}$,
- **Silverton** $[X^{n+}M_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$,
- **Lindqvist** $[M_6O_{19}]^{2-}$.

Trois types principaux de polyoxométallates à partir desquels on peut obtenir des structures dérivées. Les structure les plus caractéristiques sont celles de : Keggin, Dawson, Anderson.

III.4.1. Les hétéropolyanions de Keggin

L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéroélément (le rapport $M/X = 12/1$) forme une famille de formule générale $[X_{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ appelée série de Keggin Figure III.5 . Keggin a déterminé la structure de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ par diffraction des Rayons X [6]. Dans ce modèle, d'une part l'hétéroélément est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre ; d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre (MO_6). Le groupement de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe trimétallique M_3O_{13} . Ces groupes trimétalliques sont reliés entre eux par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents. Le sommet commun aux trois octaèdres de groupement M_3O_{13} est lié à l'hétéroélément central. Au total, les quatre groupements M_3O_{13} rassemblés autour de l'hétéroélément central forment $(XO_4)M_{12}O_{36}$.

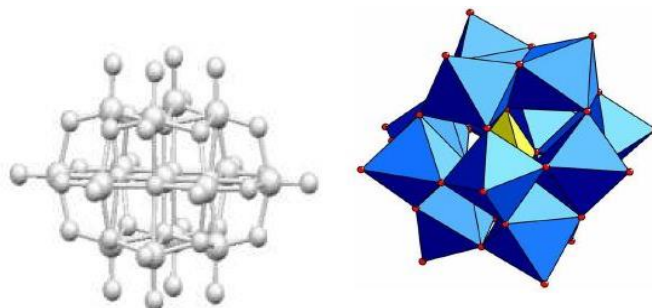


Figure III.5. Structure de l'HPA de Keggin.

La structure de Keggin présente cinq isomères (α , β , γ , δ , ϵ) (Figure III.6) dérivants par rotation de $\pi/3$ d'un ou plusieurs groupes M_3O_{13} [20].

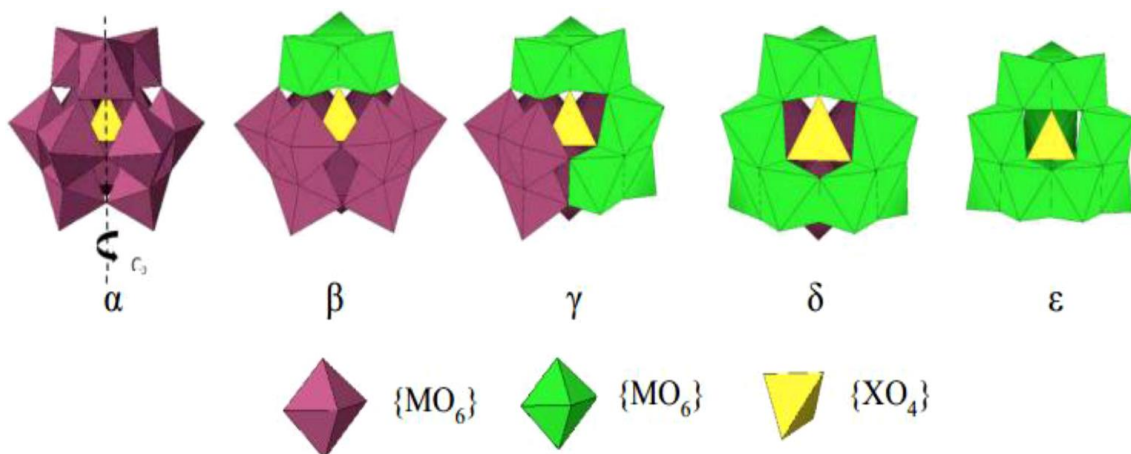


Figure III.6. Les isomères (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin.

III.4.2. Les hétéropolyanions de Dawson

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 par Dawson [8] mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945 [21] et elle a été affinée par d'Amour [22]. La structure de Wells-Dawson a pour formule générale $X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)}$ avec un rapport métal/hétéroatome (M/X) égale à 9. L'HPA de type Dawson peut être décrit par l'assemblage de deux fragments tri vacants de Keggin XM_9O_{34} (Figure III.7).

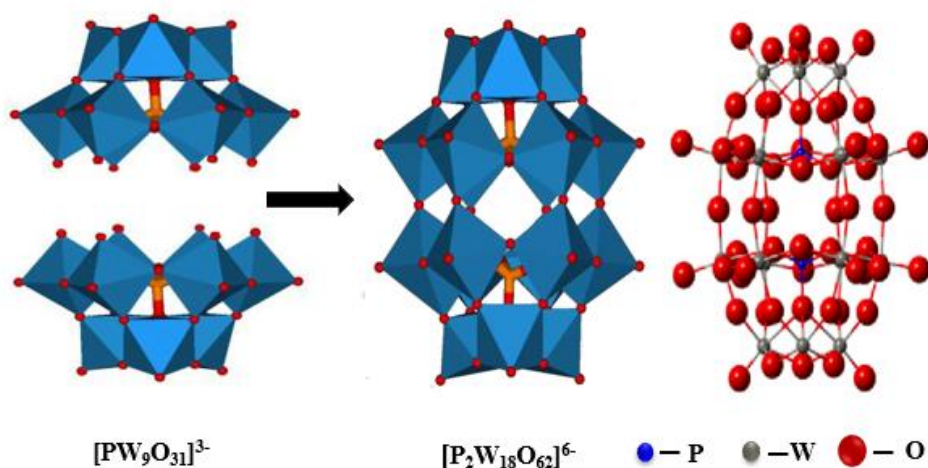


Figure III.7. Structure de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{3-}$

L'association d'octaèdres MO_6 dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygènes conduit à deux types de groupement :

- Les groupements ditungstiques W_2O_{10} qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres WO_6 .
- Les groupements tritungstiques M_3O_{13} , et qui résultent de l'union de trois octaèdres WO_6 mettant deux à deux une arête en commun.

En s'appuyant sur la diffraction des rayons X du sel 18-tungsto-2-phosphate, $K_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$, Dawson a montré que :

- trois groupements ditungstiques W_2O_{10} (Figure III.8) s'unissent et se groupent autour de l'hétéroatome (atome de phosphore), en position équatoriale constituant les deux couronnes résultant de la mise en commun d'une arête,
- deux groupements tritungstiques W_3O_{13} (Figure III.8), en position apicale, constituant les deux chapeaux, résultant de l'union de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun.
- chaque groupement est lié à l'atome de phosphore par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène commun à deux octaèdres.

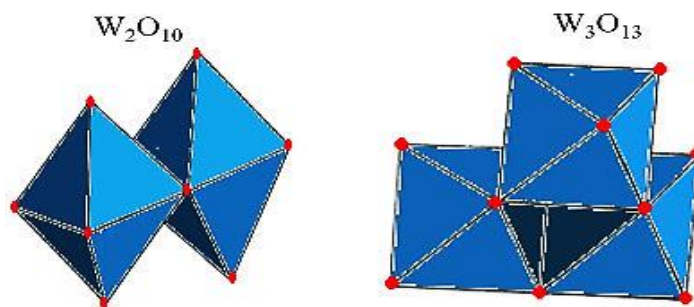


Figure III.8. Représentation des groupements ditungstiques et tritungstiques.

On distingue huit types d'oxygène différents (Figure III.9).

- Les atomes d'oxygène notés O_a , on a deux types :
 - 6 atomes d'oxygène O_{a1} (ou O_{ab} avec b : bimétallique) communs à un tétraèdre et aux deux octaèdres d'un même groupement bimétallique M_2O_{10} (couronne).
 - 2 atomes d'oxygène O_{a2} (ou O_{at} avec t : trimétallique) communs à un tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement trimétallique M_3O_{13} (Chapeau).
- Les atomes d'oxygène O_b assurent la jonction par les sommets, on a trois types :

- 12 atomes d'oxygène O_{b1} assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13} .
 - 06 atomes d'oxygène O_{b2} réalisant la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} .
 - 06 atomes d'oxygène O_{b3} réalisant la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10} .
- Les atomes d'oxygène O_c assurent la jonction par arrête inter-groupe (M_2O_{10} ou M_3O_{13}), on a deux types :
- 6 atomes d'oxygène O_{c1} communs aux octaèdres d'un même groupement bimétalliques M_2O_{10} , au niveau des deux couronnes (3 atomes d'oxygène par couronne).
 - 6 atomes d'oxygène O_{c2} communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} , au niveau des deux chapeaux.
 - 18 atomes d'oxygène O_d terminaux, reliés à un seul atome métallique M.

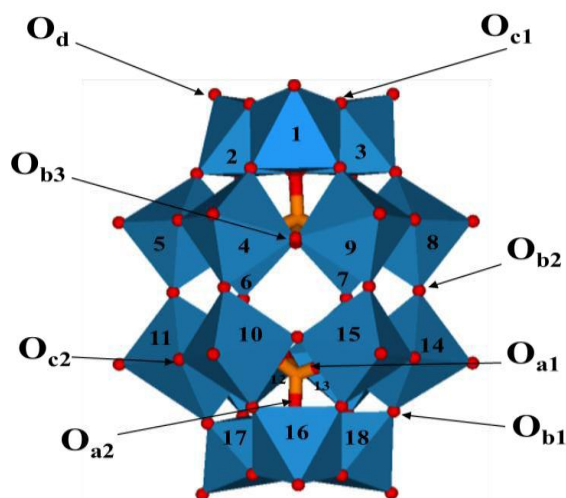


Figure III.9: Les différents types d'oxygène dans la structure de Dawson.

Les isomères les plus connus de la structure de Dawson sont α , β , γ et α^* , β^* , γ^* qui diffèrent par la position de leurs chapeaux [23, 24]. Les isomères β et γ sont obtenus par rotation de $\pi/3$ d'une ou deux triades M_3O_{13} , respectivement. Pour les isomères α^* , β^* , et γ^* , sont dérivés des isomères α , β , et γ , respectivement, par rotation de $\pi/3$ d'un fragment XM_9 [8, 25]. Les différents isomères possèdent des propriétés physico-chimiques assez différentes pour pouvoir être identifiés. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme α .

Les hétéropolyanions présentent différentes formes moléculaires et structurales. Si le contre-ion est un proton (H^+) le POM est appelé hétéropolyacide ($H_z[X_xM_mO_y]$), soit sous forme de sel saturé [26, 27] si le contre-ion est un cation métallique ou cation organique, le POM est alors appelé hétéropolysel ($A_n[X_xM_mO_y]$) (Schéma I.1). La solubilité de ces derniers dépend de la nature du cation. Si le cation est plus volumineux (K^+ , Cs^+ , NH_4^+ ...), la structure de l'hétéropolysel présente une grande symétrie et le réseau cristallin est cubique quelque soit le degré d'hydratation. Ces sels sont pratiquement insolubles dans l'eau ou l'alcool. Et si le contre-ion est un cation de petit rayon tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} , le polyoxométallate est hydraté et la structure dépend du nombre de molécules d'eau. La structure cristalline et la symétrie du POMs dépendent de la nature du contre ion et de la température qui influe sur le nombre de molécule d'eau de cristallisation du POM. Les sels de petits cations sont solubles dans l'eau et l'alcool

Autres formes des hétéropolyanions appelés formes lacunaires (vacantes) figure III.10. Une des propriétés les plus importantes de ces hétéropolyanions de type Dawson est la capacité à perdre, par hydrolyse partielle, en augmentant le pH à une valeur appropriée, un ou plusieurs groupements oxométalliques, conduisant alors à des composés dits lacunaires [28].

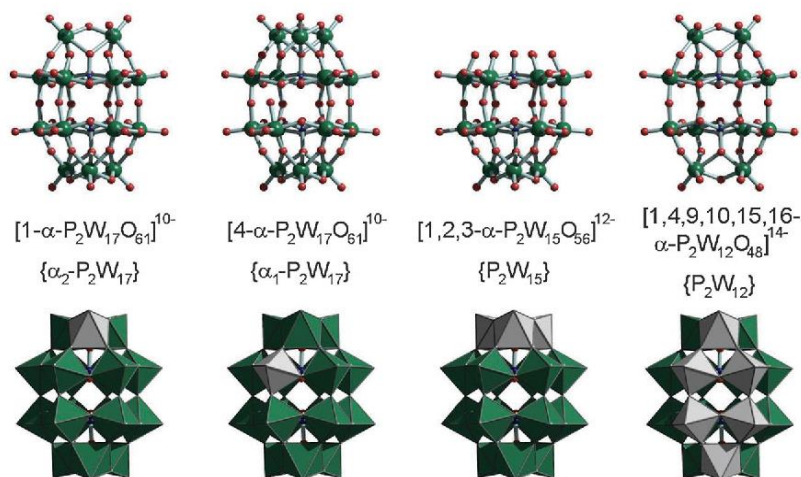


Figure III.10. Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : $\alpha_1P_2W_{17}$, $\alpha_2P_2W_{17}$, αP_2W_{15} , αP_2W_{12} .

A partir des composés lacunaires permettent la synthèse des hétéropolyanions saturées fait par insertion de cations métalliques dans les sites vacants. En fait, la majorité des éléments du tableau périodique peuvent être incorporés dans les POMs ainsi que des espèces organiques [29]. Il en résulte, que le nombre de nouvelles espèces hétéropolyanioniques obtenues par

addition ou par substitution n'a pas cessé de croître. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster pratiquement toutes les propriétés des POMs, que ce soient leur structure, leur charge, leur acidité, leur propriétés redox [30-32], photophysiques, magnétiques ou biologiques.

III.4.3. Hétéropolyanions d'Anderson

L'hétéropolyanion d'Anderson (figure III.11) se présente comme une structure plane hexagonale composée d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. L'octaèdre central est entouré d'une couronne de six groupes octaédriques MO₆. Chaque MO₆ partage une arête avec chacun de ses deux MO₆ voisins et une autre arête avec l'octaèdre XO₆ ou X(OH)₆. Les octaèdres sont tous déformés par rapport à l'octaèdre régulier symétrique de façon à étirer la molécule radialement vers les oxygènes extérieurs de l'anion. Une telle distorsion peut certainement résulter de la répulsion mutuelle des atomes métalliques chargés puisqu'il n'y a pas d'autre interaction entre ces atomes [33].

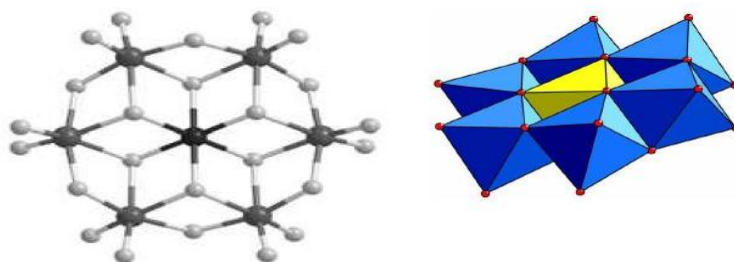


Figure III.11. Structure de l'HPA d'Anderson.

III.4.4. Structure Lindqvist

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule [M₆O₁₉]ⁿ⁻, ne contiennent pas d'hétéroatomes et sont constitués d'un seul type d'atome métallique. Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (Figure III.12) [34-36].

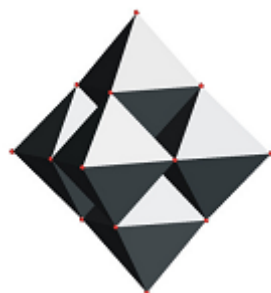


Figure III.12. Structure de l'HPA de type Lindqvist.

III.4.5. Les polyoxométalates géants

Il est possible de combiner des fragments de polyoxométallates, pour obtenir des structures de plus en plus grandes avec de nouvelles propriétés, dont la composition et la structure dépendent de la nature des éléments en présence dans le milieu réactionnel ainsi que des conditions expérimentales.

Nous limitons notre description à trois structures obtenues ou développées récemment : il s'agit de dérivés de type : « Sandwich », « Banane » et « Couronne ».

Les HPAs de structure « Sandwich » a été décrit en 1973 par Weakley T.J.R et al. [37] $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, ils sont obtenus à partir de deux entités trivacantes, XW_9 de type *Keggin*, X_2W_{15} ou H_4XW_{15} de type *Dawson* (symétrique et dissymétrique respectivement) liées par un nombre variable de cations de métaux de transition tels que Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , ...etc. La partie métallique comporte 2, 3 ou 4 centres métalliques identiques ou différents. Par ailleurs, les sites vacants peuvent être occupés par un métal différent de la série de transition, pour former un HPA de type « Sandwich » mixte.

La figure III.13 montre trois structures de type « Sandwich » issues des deux familles de composés de *Keggin* et de *Dawson*.

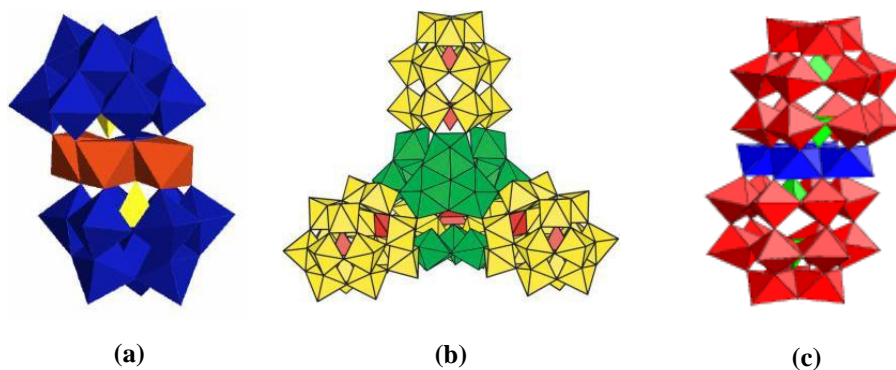


Figure III.13. HPAs de type Sandwich : (a) type Keggin ; (b) et (c) type Dawson

Les structures de type Sandwich sont plus stables en solution aqueuse dans un intervalle de pH de 1 à 8, ce qui a permis d'effectuer de nombreuses caractérisations en solution [38, 39]. Par exemple, l'étude électrochimique permet d'aborder les phénomènes fondamentaux de transfert d'électron dans ces systèmes et d'illustrer, sur le plan des applications, d'éventuels processus d'électro-catalyse. Les structures sandwichs peuvent également être formées des arrangements trimériques et tétramériques résultants de la connexion de trois et quatre sous unités de type Dawson [40, 41].

La structure (Figure III.13 (b)) de type « Couronne », $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}]$ (en abréviation P_8W_{48}), synthétisée il y a près de 30 ans par Contant et Tézé [42], peut être considérée, formellement, comme un tétramère de l'espèce hexavacante de Dawson $K_{12}H_2P_2W_{12}O_{48}$ (en abréviation P_2W_{12}). L'anion P_8W_{48} est très stable en solution (pH 1 à 8), d'où son intérêt pour des réactions électro-catalytiques [43].

La structure (figure III.14 (a)) originale dite structure « Banane » a été obtenue récemment [44, 45]. Elle peut être considérée comme un HPA de type « Sandwich » dans lequel deux entités lacunaires substituées, de type *Keggin*, $[XW_9M_3O_{40}]$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, X = P$ ou As) ou $[XW_9M_2M'O_{40}]$ ($M = Ni^{II}, M' = Mn^{II}, X = P$) sont reliées par un fragment $[XW_6O_{16}]$ pour former une structure ayant une forme « Banane ». D'autres structures de forme plus ou moins complexes ont également été synthétisées.

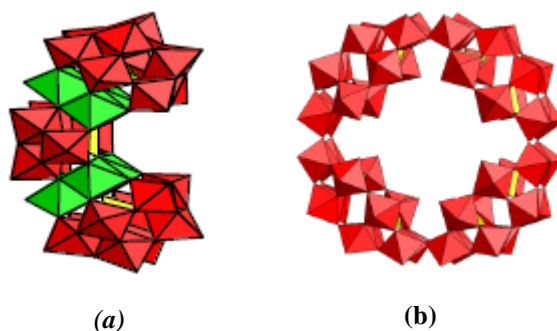
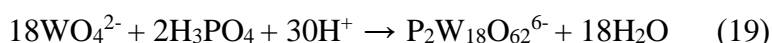
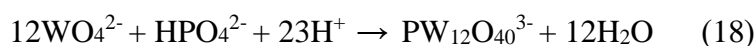
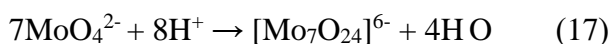


Figure III.14. Structure de l'HPAs de type : (a) Banane, (b) Couronne.

III.5. Synthèse et propriétés des hétéropolyanions

III.5.1. Synthèse des hétéropolyanions

La méthode de synthèse la plus courante consiste à dissoudre l'anion $[MO_n]^{m-}$, qui, lors de l'acidification, conduit à un assemblage moléculaire rempli d'unités MO_6 . Les isopolyanions, $[M_mO_y]^{q-}$, sont obtenus par polycondensation des $[MO_x]^{n-}$ à pH contrôlé. La condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente, on obtient un hétéropolyanion (HPA) de formule $[X_xM_mO_y]^{q-}$ (équations (17, 18, 19)). L'obtention d'une espèce d'hétéropolyanion spécifique dépend de la nature des réactifs, leur stoechiométrie, ordre d'addition, pH et température de réaction.



Les hétéropolyacides sont synthétisés à la base de la méthode classique dite « étherate » [46]. Les hétéropolyacides présentent une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis d'extraire un grand nombre de composés. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion, donne après agitation efficace, trois phases :

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

L'addition, d'un volume d'eau, pour un volume de solution étherée, suivie d'une agitation à pression atmosphérique, permet d'éliminer l'éther.

III.5.2. Les propriétés des hétéropolyanions

III.5.2.1. Stabilité et propriété structurale des hétéropolyanions

Les polyanions constituent des arrangements thermodynamiquement stables. La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH et de la concentration des différents constituants. Les hétéropolyacides et leurs sels (formés avec de petits cations) sont très solubles dans les solvants polaires. En revanche, les gros cations donnent des sels peu solubles, voir insolubles dans l'eau.

La stabilité des hétéropolyanions dépend également de la nature de l'atome central : $W > Mo > V$ et de la nature des atomes métalliques constitutifs : $Si \approx Ge > P \gg As$ [26]. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme α .

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

La température de décomposition structurale des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. Cependant, la température de décomposition des catalyseurs de type $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ et de leurs dérivés est de 340 °C. A

température ambiante, les polyoxométallates forment des hydrates plus stables à 12 ou 13 molécules d'eau. Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés, Ces composés perdent leur eau de cristallisation dans un domaine de température étendu de 30 °C à 150 °C selon les hydrates [47]. Le composé obtenu est alors anhydre. La perte de l'eau de constitution, qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre, est observée au-dessus de 270 °C pour les composés molybdiques. Elle conduit à la formation d'un anhydride. Au-dessus de 450 °C, il y a formation d'un mélange d'oxydes [48, 49], l'acide phosphotungstique et l'acide phosphomolybdique de type Dawson se décompose en système $WO_3-P_2O_5$ et $MoO_3-P_2O_5$ respectivement, dont la composition chimique et la symétrie cristallographique dépendent de la température [50].

Les hétéropolysels sont plus stable à des températures importantes comparés aux hétéropolyacides correspondant. Les sels de césium de structure cubique résistent à la décomposition en oxydes après la perte de l'eau de cristallisation, ils restent stables à des températures assez élevées ($> 500^\circ C$). Les composés phosphotungstiques préservent leur structure stable à température élevée à l'inverse des structures phosphomolybdiques qui se décomposent plus rapidement. La structure du sel de potassium $K_6P_2W_{18}O_{62}, 10H_2O$ ne se décompose qu'aux alentours de $600^\circ C$, et que la structure se transformait en $K_3PW_{12}O_{40}$ (Type Keggin) et de composés contenant K/P/O et K/W/O, et que vers $800^\circ C$ il n'y avait qu'une amorphisation partielle [50-52]. Ainsi, la stabilité thermique décroît comme suit : $K_6P_2W_{18}O_{62} \gg P_2Mo_5W_{13} \approx P_2Mo_6W_{12} > \alpha 2-P_2Mo_5VW_{12} > \alpha 1-P_2Mo_5VW_{12}$, ce qui a montré une diminution de stabilité avec l'augmentation du nombre d'atomes de W substitués par des atomes de Mo et de V [53].

III.5.2.2. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions

La plupart des HPAs sont solubles (en fonction de leurs contre-ions) et se comportent comme des acides forts en solution aqueuse. L'acidité augmente avec une diminution de la charge négative de l'hétéropolyanion ou une augmentation de la charge de l'atome central : $P^V > Si^{IV}$, $Ge^{IV} > Bi^{III} > Co^{III}$ [54, 55]. Ainsi les hétéropolyacides, se sont de très forts acides de Brönstedt, ils ont une acidité supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 et celle des acides forts tels que $HClO_4$ et CF_3SO_3H [56]. IL faut aussi noter que l'acidité diminue lorsque l'atome W^{VI} est remplacé par Mo^{VI} ou V^V et/ou lorsque l'atome central P^V est remplacé par Si^{IV} [57].

Les cations métalliques constituent potentiellement des sites acides de type Lewis grâce aux orbitales vacantes présentes sur l'atome métallique, ce qui leur permet d'accepter un doublet d'électrons. Il existe classiquement une relation entre le caractère acide et le pouvoir polarisant du cation. Plus le cation est électropositif, plus l'acide est fort et dur.

III.5.2.3. Les propriétés oxydo-réductrices

Compte tenu du haut degré d'oxydation des métaux présents dans les POM, ces derniers sont facilement réductibles. Ainsi, ils présentent en général plusieurs réductions successives réversibles à un ou plusieurs électrons (donneurs ou accepteurs de plusieurs électrons), sans modification de leur structure. A une phase aqueuse le potentiel de réduction des heteropolyanions qui contient le Mo et V est élevé car ces ions sont se réduises facilement, le pouvoir oxydant des hétéropolyanions décroît en fonction de la nature de l'atome métallique dans le sens du potentiel redox, ($V > Mo > W$) [58]. Le potentiel de réduction (ou pouvoir oxydant) diminue linéairement avec la diminution de la charge de l'hétéroatome ou l'augmentation de la charge globale de l'hétéropolyanion, $PW_{12}^{3-} > GeW_{12}^{4-} > SiW_{12}^{4-} > FeW_{12}^{5-} > BW_{12}^{5-} > CoW_{12}^{6-} > CuW_{12}^{7-}$ [58, 59].

III.5.2.4. Propriétés catalytiques des hétéropolyanions

La diversité de propriétés des POMs leur confère une diversité d'applications envisagées ou réalisées qui couvre des domaines aussi différents que les sciences des matériaux [60], la biologie et la médecine [61], chimie analytique, la biochimie. Cependant, leurs propriétés les plus importantes se situent dans le domaine de la catalyse [62].

Il existe de nombreux brevets et autres publications (80-85 % des brevets et des publications) [63], décrivant la catalyse homogène et hétérogène d'hétéropolyanions. En fin de compte, cette réactivité peut être attribuée aux propriétés acides ou oxydantes des polyanions et éventuellement aussi à la basicité unique et la diversité de structure des polyanions. Ainsi, la conception de catalyseurs qui exploitent les propriétés moléculaires des hétéropolycomposés nécessite une attention particulière à la structure et à la stœchiométrie schéma III.1.

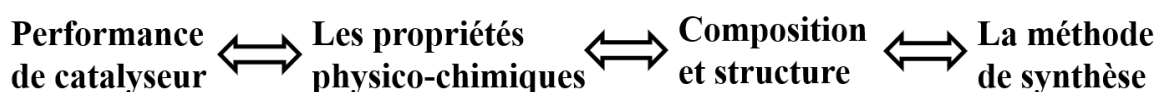


Schéma III.1. Relation entre les différentes propriétés catalytique.

L'utilisation des hétéropolyanions comme catalyseurs d'oxydation en phase liquide peut se faire de façon homogène [64] ou hétérogène [2] à l'intermédiaire d'un oxydant (le dioxygène, le peroxyde d'hydrogène, les peroxydes d'alkyles, le persulfate, etc.). La présence de groupements M-O dans la structure des HPAs leur confère des propriétés oxydantes, ils peuvent accepter 6 électrons sans se décomposer permettant ainsi des transformations polyélectroniques d'oxydo-réductions réversibles. Des travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe^{III}, Cu^{II}...etc [65, 66], peuvent exercer une activité catalytique efficace.

Les hétéropolyacides utilisés tant que catalyseur acide dans diverses réactions organique grâce à leurs acidité plus élevée, et leurs stabilité thermique contrôlable au niveau de structure [58]. Il existe plusieurs procédés catalytiques industriels qui utilisent des hétéropolycomposés (déshydratation, d'alkylation, d'isomérisation, d'acylation, ...etc) [67].

III.5.2.5. Propriétés photocatalytiques

Les hétéropolyanions ont été largement étudiés en tant que catalyseurs de photo-oxydation pour les polluants organiques et inorganiques en raison de leur efficacité et de leur stabilité et la durée de vie à l'état excité [68-75]. La plupart des oxydes métalliques sont des semiconducteur à large bande interdite, comme les hétéropolyanions. Par conséquent, la lumière inférieure à 400 nm peut créer des paires électron-trou et donc moins de 5% de la lumière solaire peut être utilisée. La comparaison de plusieurs HPAs et matériaux semi-conducteurs [76] et du WO₃ et du TiO₂ photoexcités [77], montrent des similitudes entre le comportement photocatalytique lorsqu'ils sont excités par la lumière proche visible et ultraviolette.

En général, l'absorption de la lumière par les HPAs dans la bande de transfert de charge oxygène-métal (O → MCT) augmente leur capacité oxydative, et les HPAs peuvent oxyder divers polluants dans les milieux aquatiques par des mécanismes trou-électron similaires à ceux des mécanismes trou-électron des semi-conducteurs [76]. Le transfert d'électrons entre l'état excité du HPA* et l'état fondamental des composés organiques peut conduire à la formation de cations radicaux du HPA réduit et du substrat. Le substrat organique est ensuite oxydé par des espèces oxygénées ou des radicaux hydroxyles. Il a également été démontré que les anions HPA subissent une réduction photochimique en utilisant de l'eau comme donneur d'électrons [78].

La dégradation de colorants azoïques par réduction photo-catalytique en présence des hétéropolyanions est aussi décrite dans la littérature [79, 80].

Références bibliographiques

- [109] Pope, Michael Thor, Yves Jeannin, and Michel Fournier. Heteropoly and isopoly oxometalates. Vol. 8. Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- [110] Kozhevnikov, Ivan V. "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions." *Chemical Reviews* 98.1 (1998): 171-198.
- [111] Berzelius, J. "The preparation of the phosphomolybdate ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$." *Pogg. Ann* 6 (1826): 369-371.
- [112] Marignac, C. "C. R-Acad. Sci., 55, 888 (1862)." *Ann. Chim* 25 (1862): 362.
- [113] Pauling, Linus. "The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds." *Journal of the American Chemical Society* 51.10 (1929): 2868-2880.
- [114] Keggin, James F. "Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid." *Nature* 131.3321 (1933): 908-909.
- [115] Evans Jr, Howard T. "The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates." *Journal of the American chemical society* 70.3 (1948): 1291-1292.
- [116] Dawson, B. "The structure of the 9 (18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$." *Acta Crystallographica* 6.2 (1953): 113-126.
- [117] K. Vystra, J. Jezkova, J. Skorepa, *Talanta*. (1998), 461, 619-1622.
- [118] Liu, S., et al. "Fabrication and characterization of heteropolyanion Langmuir-Blodgett films." *Thin Solid Films* 339.1-2 (1999): 277-283.
- [119] Keita, B., L. Nadjo, and R. Contant. "New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 443.2 (1998): 168-174.
- [120] Ritorto, Michelle D. Trivalent heteropolytungstates as building blocks for new polyoxometalates and catalytic materials. Diss. Emory University, 2004.
- [121] Schwegler, Marco A., H. Van Bekkum, and N. A. De Munck. "Heteropolyacids as catalysts for the production of phthalate diesters." *Applied catalysis* 74.2 (1991): 191-204.
- [122] Hu, C. W., et al. "Catalysis by heteropoly compounds. XXII. Reactions of esters and esterification catalyzed by heteropolyacids in a homogeneous liquid-phase effects of the central atom of heteropolyanions having tungsten as the addenda atom." *Journal of Catalysis* 143.2 (1993): 437-448.

- [123] T.J.R. Weakley, Structure and Bonding, Eds. (1974), 18, 131-176.
- [124] Liu, Shaoqin, and Zhiyong Tang. "Polyoxometalate-based functional nanostructured films: Current progress and future prospects." *Nano Today* 5.4 (2010): 267-281.
- [125] Vilà-Nadal, Laia, Antonio Rodríguez-Forteza, and Josep M. Poble. "Theoretical Analysis of the Possible Intermediates in the Formation of [W₆O₁₉]²⁻." (2009): 5125-5133.
- [126] M.V. Landau, L. Vradman, A. Wolfson, P.M. Rao, M. Herskowitz, C. R. Chim. (2005), 8, 679-691.
- [127] Baker, L. C. W., and Diana C. Glick. "Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation." *Chemical reviews* 98.1 (1998): 3-50.
- [128] Weinstock I. A. Cowan J.J., Barbuzzi E.M.G., Zeng H., Hill C. L.. Equilibria between α and β isomers of keggin heteropolytungstates. *J. Am.Chem. Soc.* 121, 4608-4617, 1999.
- [129] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Presses, 1945, 370.
- [130] d'Amour, H. "Vergleich der heteropolyanionen [P₆Mo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻, [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ und [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 32.3 (1976): 729-740.
- [131] H. Wu, *J. Biol. Chem.* (1920), 43, 189-220.
- [132] Contant, Roland, and René Thouvenot. "A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and 183W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates [X₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ (X= PV, AsV)." *Inorganica chimica acta* 212.1-2 (1993): 41-50.
- [133] Massart, Rene, et al. "Phosphorus-31 NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift." *Inorganic Chemistry* 16.11 (1977): 2916-2921.
- [134] Abbessi, Mostefa, et al. "Dawson type heteropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca (molybdotungstovanado) diphosphates. α -1, 2, 3-[P₂MM'₂W₁₅O₆₂]ⁿ⁻ (M, M'= Mo, V, W): Syntheses of new related compounds." *Inorganic Chemistry* 30.8 (1991): 1695-1702.
- [135] Contant, Roland. "Relations entre les tungstophosphates apparentés à l'anion PW₁₂O₄₀³⁻. Synthèse et propriétés d'un nouveau polyoxotungstophosphate lacunaire K₁₀P₂W₂₀O₇₀• 24H₂O." *Canadian journal of chemistry* 65.3 (1987): 568-573.

- [136] J. P. Ciabrini, Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1987.
- [137] Proust, Anna, Rene Thouvenot, and Pierre Gouzerh. "Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science." *Chemical Communications* 16 (2008): 1837-1852.
- [138] López, Xavier, Carles Bo, and Josep M. Poble. "Electronic properties of polyoxometalates: Electron and proton affinity of mixed-addenda Keggin and Wells–Dawson anions." *Journal of the American Chemical Society* 124.42 (2002): 12574-12582.
- [139] Liu, Shaoqin, et al. "Electrochemistry of heteropolyanions in coulombically linked self-assembled monolayers." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 458.1-2 (1998): 87-97.
- [140] Keita, Bineta, et al. "Ligand and electrolyte effects in the electroreduction of copper-substituted heteropolyanions." *Electrochemistry communications* 2.3 (2000): 145-149.
- [141] Parent L.. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates: applications à l'électro-catalyse. Thèse doctorat en Chimie, 2015.
- [142] Lindqvist, *Arkiv kemi*, 5 (1952) 247.
- [143] Lindqvist I (1953) The structure of the hexaniobate ion in $7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ Nb}_2\text{O}_5 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$. *Ark Kemi* 5:247
- [144] López, Xavier; Carbó, Jorge J.; Bo, Carles; Poble, Josep M. (2012). Structure, properties and reactivity of polyoxometalates: a theoretical perspective. *Chemical Society Reviews*, 41(22), 7537–. doi:10.1039/c2cs35168d.
- [145] Weakley T.J.R, HT jun. Evans, Showell J.S, Tourné G.F., Tourné C.M.. 18-Tungstotetracobalto (II) diphosphate and related anions: a novel structural class of heteropolyanions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 139-140, 1973.
- [146] Keita B., Mbomekalle I.M., Nadjo L., Anderson T.M., Hill C.L.. Multi-Iron Wells–Dawson Heteropolytungstates, Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes, *J. Inorganic chemistry*, 43(10), 3257-3263, 2004.
- [147] Mbomekalle I.M., Keita B., Nadjo L., Neiwert W.A., Zhang L., Hardcastle K.I., Anderson T.M.. Lacunary Wells–Dawson Sandwich Complexes–Synthesis, Characterization, and Stability Studies of Multi-Iron Species. *European J. Inorganic Chemistry*, 21, 3924-3928, 2003.

- [148] Ngo B. B.R., Polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructures pour la conversion de l'énergie et l'environnement, Thèse doctorat, Université Sud 11 Orsay, 2011.,
- [149] Sakai Y., Ohta S., Shintoyo Y., Yoshida S. Taguchi Y., Matsuki Y., Nomiya K.. Encapsulation of anion/cation in the central cavity of tetrameric polyoxometalate, composed of four trititanium (IV)-substituted α -Dawson subunits, initiated by protonation/deprotonation of the bridging oxygen atoms on the intramolecular surface. *J. Inorganic chemistry*. 50(14), 6575-6583, 2011.
- [150] Contant R., Tézé A.. A new crown heteropolyanion $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}.92H_2O$: synthesis, structure, and properties. *J. Inorganic chemistry*, 24(26), 6410-6414, 1985
- [151] Keita B., Lu Y.W.. Nadjó L., Contant R.. Salient electrochemical and electrocatalytic behaviour of the crown heteropolyanion $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}.92H_2O$. *J. Electrochemistry communications*, 2(10), 720-726, 2000.
- [152] Ritorto, Michelle D., et al. "Decomposition of A-type sandwiches. Synthesis and characterization of new polyoxometalates incorporating multiple d-electron-centered units." *Inorganic chemistry* 43.1 (2004) : 44-49.
- [153] Clemente-Juan, Juan M., et al. "A new heptanuclear cobalt (II) cluster encapsulated in a novel heteropolyoxometalate topology: synthesis, structure, and magnetic properties of $[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]^{16-}$." *Inorganic chemistry* 43.8 (2004): 2689-2694.
- [154] Courtin, P. *Revue de chimie minérale*. 1971, 8, 75.
- [155] Rocciccioli-Deltcheff C., Fourier M., Franck R., Thouvenot R., Vibrational investigations of polyoxometalates 2, Evidence for anion-anion interactions in molybdsenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure. *Inorganic chemistry*, 22(2), 207-216, 1983.
- [156] H.J. Lunk, M.B. Varfolomeev, W. Hilmer, *Russ. J. Inorg. Chem.* (1983), 28(4) 529-530.
- [157] B. Ziemer, Humbolt-Universität Zu Berlin, Berlin, Germany, private communication,(1990).
- [158] L.E. Briand, H.J. Thomas, G.T. Baronetti. *App. Catal. A: General*. (2000), 201(2), 191-202.
- [159] C. Comuzzi, G. Dolcetti, A. Trovarelli, F. Cavani, F. Trifiró, R. Finke, *Catal. Lett.* (1996), 36(1-2), 75-79.
- [160] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Trovarelli, *J. Mol. Catal A: Chemical*, (2003), 204, 599-607.

- [161] L. Dermeche, N. Salhi, S. Hocine, R. Thouvenot, C. Rabia, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, (2012), 356, 29-35.
- [162] C. Hu, M. Hashimoto, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.* (1993), 143(2), 437-448.
- [163] T. Okuhara, C. Hu, M. Hashimoto, M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1994), 67(4), 1186-1188.
- [164] M.N. Timofeeva, *App. Catal. A: General.* (2003), 256(1-2), 19-35
- [165] M.N. Timofeeva, *App. Catal. A: General.* (2003), 256(1-2), 19-35
- [166] Mizuno, Noritaka, and Makoto Misono. "Heteropolyanions in catalysis." *Journal of molecular catalysis* 86.1-3 (1994): 319-342.
- [167] Balbinot, L., et al. "Oxidation of cyclohexanol to epsilon-caprolactone with aqueous hydrogen peroxide on H3PW12O40 and Cs2. 5H0. 5PW12O40." *Catalysis Communications* 9.9 (2008): 1878-1881.
- [168] J.M. Clemente-Juan, M. Clemente-Leon, L. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J. Gómez-García, *C. R. Acad. Paris.* (1998), 1(5-6), 305-317.
- [169] F. Bussereau, M. Picard, C. Majik, A. Teze, J. Blancon, *Ann. Inst. Pasteur. (Paris), Virol.* (1998), 32-33.
- [170] Pope, Michael T., and Achim Müller. "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines." *Angewandte Chemie International Edition in English* 30.1 (1991): 34-48.
- [171] Katsouli D.E., A survey of applications of polyoxometalates, *Chemical Reviews*, 98(1), 359-388, 1998.
- [172] Hill, Craig L., and Christina M. Prosser-McCartha. "Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters." *Coordination Chemistry Reviews* 143 (1995): 407-455.
- [173] Belhouari A., Keita B., Nadjo L., Contan R., Efficient conversion of NO into N2O by selected electroreduced heteropolyanions. *New Journal of Chemistry*, 22(2), 83-86, 1998.
- [174] Keita B., Abdeljalil E., Nadjo L., Contan R., Belghiche R. First examples of efficient participation of selected metal-ion-substituted heteropolyanions in electrocatalytic nitratereduction. *Electrochemistry communications*, 3(2), 56-62, 2001.
- [175] Okuhara, Toshio, Noritaka Mizuno, and Makoto Misono. "Catalytic chemistry of heteropoly compounds." *Advances in catalysis*. Vol. 41. Academic Press, 1996. 113-252.
- [176] Papaconstantinou, E. Photochemistry of Polyoxometallates of Molybdenum and Tungsten and/or Vanadium. *Chem. Soc. Rev.* 1989, 18, 1-31.

- [177] Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. Comparison of the Photoredox Properties of Polyoxometallates and Semiconducting Particles. *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 62-69.
- [178] Troupis, A.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E. Photocatalytic Reduction and Recovery of Copper by Polyoxometalates. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 5355-5362.
- [179] Antonaraki, S.; Triantis, T. M.; Papaconstantinou, E.; Hiskia, A. Photocatalytic Degradation of Lindane by Polyoxometalates: Intermediates and Mechanistic Aspects. *Catal. Today* 2010, 151, 119-124.
- Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* 1998, 98, 307-325.
- [180] Androulaki, E.; Hiskia, A.; Dimotikali, D.; Minero, C.; Calza, P.; Pelizzetti, E.; Papaconstantinou, E. Light Induced Elimination of Mono-and Polychlorinated Phenols from Aqueous Solutions by PW12O40³⁻. The Case of 2,4,6-Trichlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 2024-2028.
- [181] Carriazo, D.; Addamo, M.; Marci, G.; Martin, C.; Palmisano, L.; Rives, V. Tungstophosphoric Acid Supported on Polycrystalline TiO₂ for the Photodegradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Solution and Propan-2-ol in Vapour Phase. *Appl. Catal., A* 2009, 356, 172-179.
- [182] Papaconstantinou, E. Photocatalytic Oxidation of Organic Compounds Using Heteropoly Electrolytes of Molybdenum and Tungsten. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 12-13.
- [183] Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. Photocatalytic Degradation of Chlorophenols to CO₂ and HCl with Polyoxotungstates in Aqueous Solution. *J. Mol. Catal.* 1994, 92, 261-267.
- [184] Hiskia, Anastasia, Athanasios Mylonas, and Elias Papaconstantinou. "Comparison of the photoredox properties of polyoxometallates and semiconducting particles." *Chemical Society Reviews* 30.1 (2001): 62-69.
- [185] Maldotti, Andrea, et al. "Photocatalytic processes with polyoxotungstates: oxidation of cyclohexylamine." *Inorganic Chemistry* 33.13 (1994): 2968-2973.
- [186] Yang, Yu, et al. "Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate–anatase composite under visible-light irradiation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 225.2 (2005): 203-212.
- [187] Troupis A., Triantis T.M., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates, *Applied Catalysis B : Environmental*, 86(1), 98-107, 2009.

- [188] Dolbecq, Anne, et al. "Polyoxometalate-based materials for efficient solar and visible light harvesting: application to the photocatalytic degradation of azo dyes." *Journal of Materials Chemistry* 22.47 (2012): 24509-24521.

Partie 2
PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES HETEROPOLYANIONS DE TYPE DAWSON

En se basant sur des études bibliographiques, l'application des hétéropolycomposés Wells-Dawson en tant que matériaux catalytiques ne cesse d'augmenter dans le domaine de la catalyse grâce à leurs propriétés uniques [1-3]. Ces propriétés peuvent être contrôlées au niveau moléculaire en modifiant la composition chimique, cela permet d'améliorer les performances catalytiques de ces derniers. L'incorporation des métaux à la structure des polyanions permet d'obtenir de nouveaux composés mixtes présentent des propriétés spécifiques et excellentes selon le métal incorporé qui présentent également un grand intérêt dans les applications en domaine catalytique.

L'hétéropolyanion $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ c'est une espèce très stable, on le prend comme point de départ pour la synthèse des hétéropolyanions substitués.

Le présent chapitre porte sur la synthèse des hétéropolyanions, par addition de métaux de transition tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} sur le composé lacunaire $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{61})^{10-}$. Ensuite la synthèse de l'hétéropolyanion $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$, par addition de césium, sur les formes acides $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $n\text{H}_2\text{O}$

Les différentes espèces synthétisées sont présentés dans le diagramme de schéma IV.1.

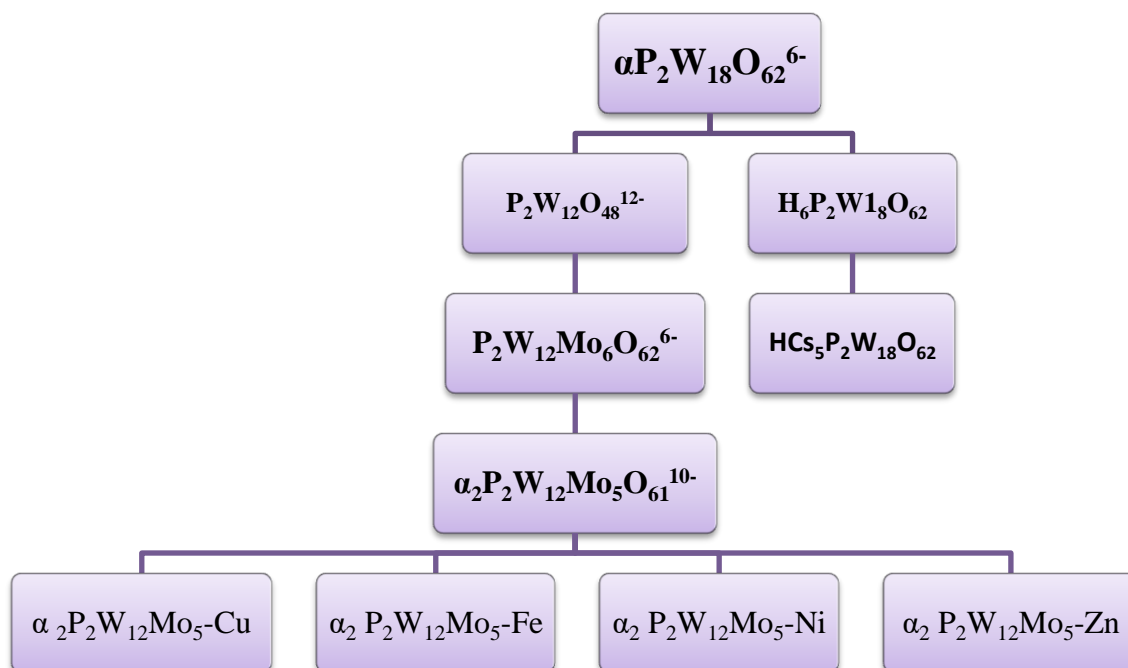


Schéma IV.1. Diagramme abrégée des différentes hétéropolyanions synthétisés.

IV.1. Synthèse des hétéropolyanions

IV.1.1. Synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5X$: $X = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$

IV.1.1.1. Synthèse de tungstodiphosphates $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$

La structure mère de l'hétéropolyanion saturé $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62}, 14H_2O$ a été déterminée par Dawson [4] c'est la structure la plus stable. Les modifications au niveau de cette entité conduit à une gamme de plusieurs espèces hétéropolyanioniques possèdent des propriétés physico-chimiques assez différentes [5].

Mode opératoire

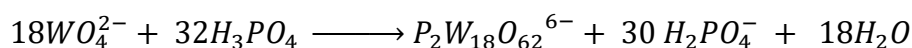
125 g de Na_2WO_4 , 2 H_2O dissous dans 250 ml d'eau et 105 ml d' H_3PO_4 concentré (85%) sont maintenus à ébullition à reflux pendant 4 heures. La solution d'abord incolore, devient plus en plus jaune. A la fin du temps de réaction, la solution est refroidie à température ambiante, le produit formé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

Le sel récupéré par filtration est redissous dans 125ml d'eau à 80 °C, puis abandonnée pendant 2 h, un sel blanc se dépose sous forme d'aiguilles, il s'agit de $K_{14}P_5W_{30}O_{110}, nH_2O$, qui

sera éliminé par filtration. L'addition de 12,5 g de KCl au filtrat permet d'obtenir le mélange des isomères ($\alpha+\beta$) $K_6P_2W_{18}O_{62}$.

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

La principale réaction chimique qui a lieu est :



IV.1.1.2. Synthèse du composé hexavacant ($P_2W_{12}O_{48}$)¹²⁻

L'hydrolyse de αP_2W_{18} en présence de tris (hydroxy méthyl) amino-méthane, conduit à l'hétéropolyanion hexavacant αP_2W_{12}

Mode opératoire

40g de αP_2W_{18} dissous dans 150 ml d'eau sont traités par 100 ml d'une solution de tris (hydroxyméthyl) amino méthane (2M) pendant 30 minutes. Le produit formé est précipité par 40 g de KCl saturé, puis 100 ml de K_2CO_3 (2M), le précipité blanc cristallin qui apparait est filtré, lavé avec une solution de KCl demi saturé puis à l'alcool éthylique et séché à l'air libre. Le rendement est de 51.7%.

IV.1.1.3. Synthèse du composé saturé mixte ($\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$)⁶⁻ et de son composé lacunaire ($\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5O_{61}$)¹⁰⁻

IV.1.1.4. Synthèse du composé saturé mixte ($\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$)⁶⁻

L'addition du molybdène à l'hétéropolyanion P_2W_{12} conduit à l'hétéropolyanion mixte saturé $P_2W_{12}Mo_6$ (figure IV.1) [6].

Les atomes de molybdène sont répartis de la manière suivante :

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

Mode opératoire

A une solution contenant 60 ml de molybdate de lithium (1M) et 450ml de HCl d= 1,19 dilué au tiers, on ajoute en agitant, 40g de sel de P_2W_{12} . On obtient une solution jaune bouton d'or bien limpide, qu'on précipite par 30 g de KCl au bout de 15 minutes.

Le rendement est de 95.5%.

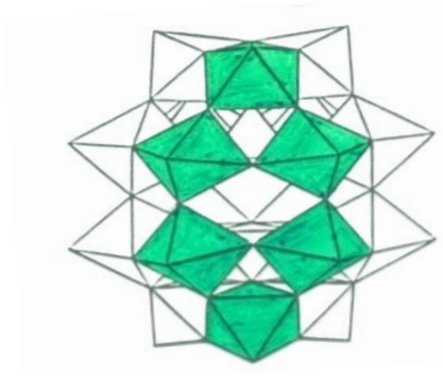


Figure IV.1. La structure de α $P_2W_{12}Mo_6O_{62}$.

IV.1.1.5. Préparation du composé lacunaire ($\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}$)¹⁰⁻

L'hydrolyse partielle stéréospécifique à pH=5 à 6 de α $P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ donne le composé lacunaire tungsto-molybdo phosphorique α_2 $P_2W_{12}Mo_5O_{61}$ (figure IV.2) [6, 7].

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

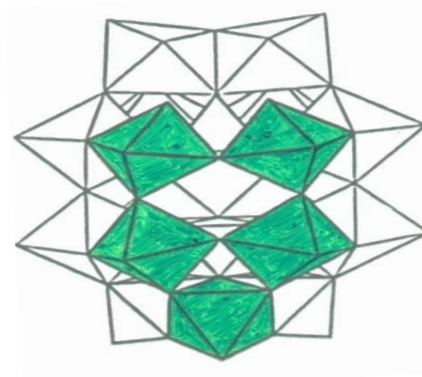
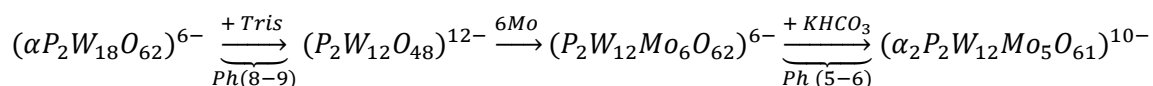


Figure IV.2. La structure de $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}$.

Mode opératoire :

40g de $P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ sont dissous dans 140ml d'eau puis additionnés de 80ml de $KHCO_3$ (1M). La solution jaune se décolore et laisse déposer un sel blanc. Le précipité récolté est filtré, puis séché à l'air.

Le rendement : 91.64 %

IV.1.1.6. Synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5X$: $X = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$

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

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

Mode opératoire

A une solution de 20 ml des nitrates de métaux X ($X : Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) (0,12M) et 60 ml d'eau, 9,4g (10^{-3} mole) de $\alpha_2 K_{10}P_2W_{12}Mo_5O_{61}, 20H_2O$, sont ajoutés. Après 10 min d'agitation, le produit est précipité par 30 ml d'une solution de KCl saturé [8, 9].

IV.1.2. Préparation de l'hétéropolyacide substitué $HCs_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$

IV.1.2.1. Synthèse de l'hétéropolyacide $H_6P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$

La synthèse d'hétéropolyacides est basée sur la méthode classique dite « étherate » [10]. Elle se déroule généralement en trois étapes [11-14] :

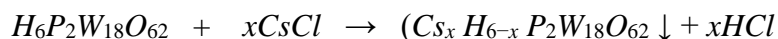
1. Précipitation ou formation d'un sel alcalin acide de l'hétéropolyanion en solution acide.
2. Extraction à l'éther, après redissolution du sel et acidification.
3. Cristallisation à froid de l'acide d'une solution aqueuse saturée obtenue par déplacement de l'éther par addition d'un minimum d'eau.

Mode opératoire

Il est effectué une dissolution de 10g de $K_6P_2W_{18}O_{62}.14H_2O$ dans 50mL de HCl 0.5 N. A la solution obtenue, ajouter 30mL de HCl concentré ($d = 1.18$) et 100mL d'éther. Agiter puis laisser déposer la phase lourde au sein d'une ampoule à décanter. Après extraction de l'hétéropolyacide, ajouter 5mL d'eau puis abandonner la solution à l'air libre. Des cristaux de la forme acide sont récupérés au bout de cinq jours, l'échantillon hydraté était une fine poudre blanc verdâtre.

IV.1.2.2. Synthèse de l'hétéropolyacide substitué $HCs_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$

Les sels HPA substitués au césium ont été obtenus en neutralisant une quantité appropriée de $H_6P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ (0,21 M) avec une proportion appropriée de solution de chlorure de césium CsCl, selon l'équation suivante :



À une solution de 10mL de $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$ $1.088 \times 10^{-5} M$, 10ml de CsCl, H_2O $3.26 \times 10^{-5} M$ sont ajoutés. Le sel de CsCl a été ajouté lentement (1 cc toutes les 4 minutes) à la solution de $H_6P_2W_{18}O_{62}$ avec un mélange vigoureux à température ambiante. Les sels de césium précipitent sous forme d'une suspension laiteuse. Après 10 minutes d'agitation, le précipité formé est filtré et séché à l'air.

IV.2. Caractérisation des hétéropolyanions synthétisés

Les caractéristiques principales des hétéropolyanions sont déterminées par les différentes techniques d'analyses spectroscopiques : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie RMN ^{31}P , la voltammétrie cyclique, Analyse par diffraction des rayons X (DRX), Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

IV.2.1. Caractérisation des hétéropolyanions $\alpha_2 P_2W_{12}Mo_5X$: $X = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}$

IV.2.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF)

La spectroscopie de vibration infra-rouge est très utilisée dans le domaine des analyses tant qualitatives que quantitative pour la caractérisation structurale des molécules en déterminant la présence de groupement fonctionnelles.

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

- ❖ Entre l'hétéroatome et les oxygène formant le tétraèdre (PO_4^{-3}) qu'on représente par P-Oa ;
- ❖ Entre l'ion métallique et les oxygène terminaux ($M=Od$) ;
- ❖ Entre les ions métalliques via les oxygènes de fonction entre deux octaèdres d'un même groupement métallique ($M-Oc-M$) ;
- ❖ Entre les ions métalliques via les oxygènes de fonction entre deux groupements trimétalliques différents ($M-Ob-M$).

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

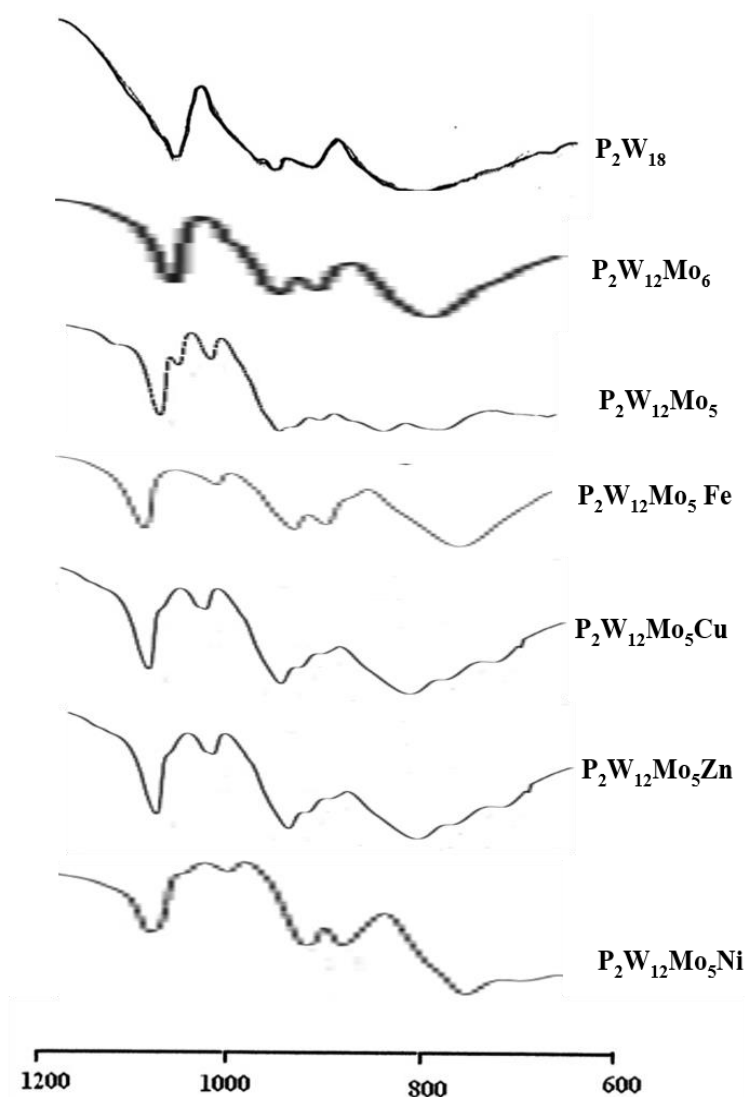


Figure IV. 3. Les spectres IR des différents hétéropolyanions de type Dawson synthétisés.

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

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

| Produits | Fréquences I.R. (cm^{-1}) | | | |
|---|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | $\nu_{\text{as}}\text{P-Oa}$ | $\nu_{\text{as}}\text{M} = \text{Od}$ | $\nu_{\text{as}} - \text{Ob-M}$ | $\nu_{\text{as}}\text{M-Oc-M}$ |
| $\alpha \text{P}_2\text{W}_{18}$ | 1091,2 | 958,8 | 911,345 | 778 |
| $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ | 1087,8 | 955,1 | 911,109 | 779 |
| $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5$ | 1080-1053 | 933 | 803.2 | 726 |
| $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5 - \text{Cu}$ | 1078,1 | 935,4 | 914,2 | 889,2 |
| $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5 - \text{Fe}$ | 1080 | 945 | 915 | 790 |
| $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5 - \text{Zn}$ | 1078.1 | 934.4 | 913,4 | 886,2 |
| $\alpha_2 \text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5 - \text{Ni}$ | 1081-1008 | 937 | 913 | 800-725 |

Les bandes apparaissant sur tous les spectres sont caractéristiques d'une structure de Dawson. L'allure générale des spectres est similaire à celles mentionnées dans la littérature [15]

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

On remarque aussi dans le spectre IR du composé lacunaire : une bande P-O supplémentaire située à 1087.81 cm^{-1} . Deltchef et thouvenot [16, 17] ont montré que l'existence d'une telle bande correspondait à une perturbation importante dans une direction du tétraèdre PO_4 , ici la direction de la lacune. Cette bande disparaît pour les complexes d'addition $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$ (X : Fe, Cu, Ni, Zn), la région des bandes P-O devient analogue à celle observée sur les spectres de l'espèce saturée $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Mo}_6$.

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

IV.2.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons-X permet l'identification et la confirmation de la structure des polyanions synthétisés.

L'étude cristallographique des hétéropolyanions synthétisés a été effectuée sur un diffractomètre de la marque BRUKER. La variation de θ se fait par la variation de la position de l'échantillon ($2\theta = 5^\circ - 80^\circ$). L'onde monochromatique provient d'une anticathode de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

La figure IV.4 présente les diffractogrammes des rayons-X des phases $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{X}$ (X : Fe, Cu, Ni, Zn).

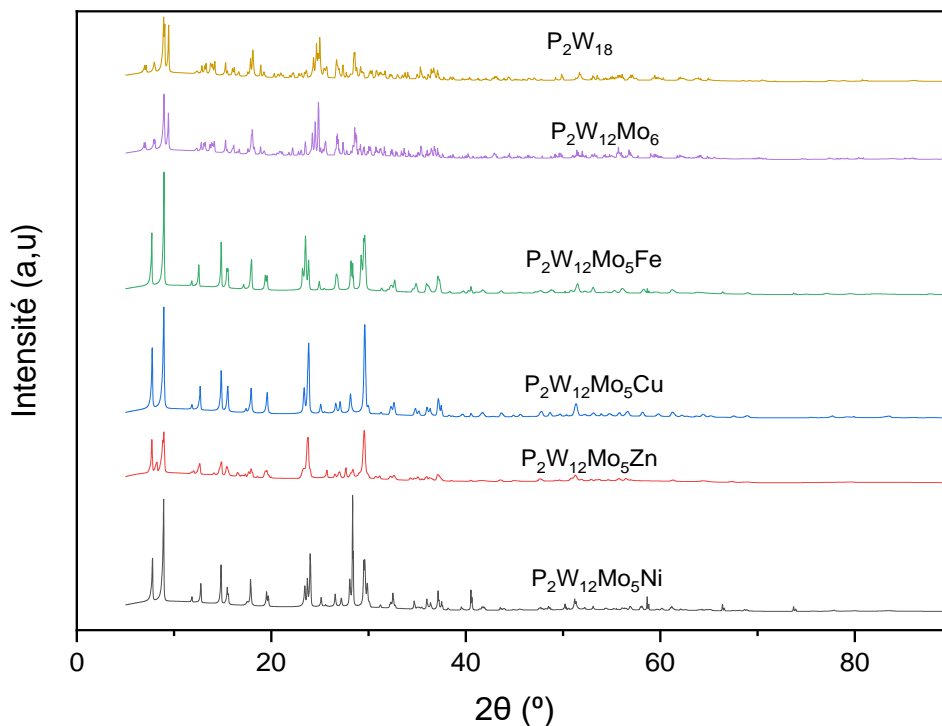


Figure IV.4. Diffractogrammes des rayons-X des hétéropolyanions synthétisés.

Les diffractogrammes des RX des phases synthétisées montrent que son allure est tout à fait caractéristique d'un hétéropolyanion avec notamment une série de pics 2θ observés situés entre $[7^\circ - 10^\circ]$ et $[21^\circ - 32^\circ]$, les résultats sont similaires à ceux rapportés dans les littératures [4, 18], présentent les pics caractéristiques à la structure de Dawson.

IV.2.2. Caractérisation de l'hétéropolyacide substitué $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR-TF)

Pour les différents complexes les spectres enregistrés sont regroupés dans la figure IV.5.

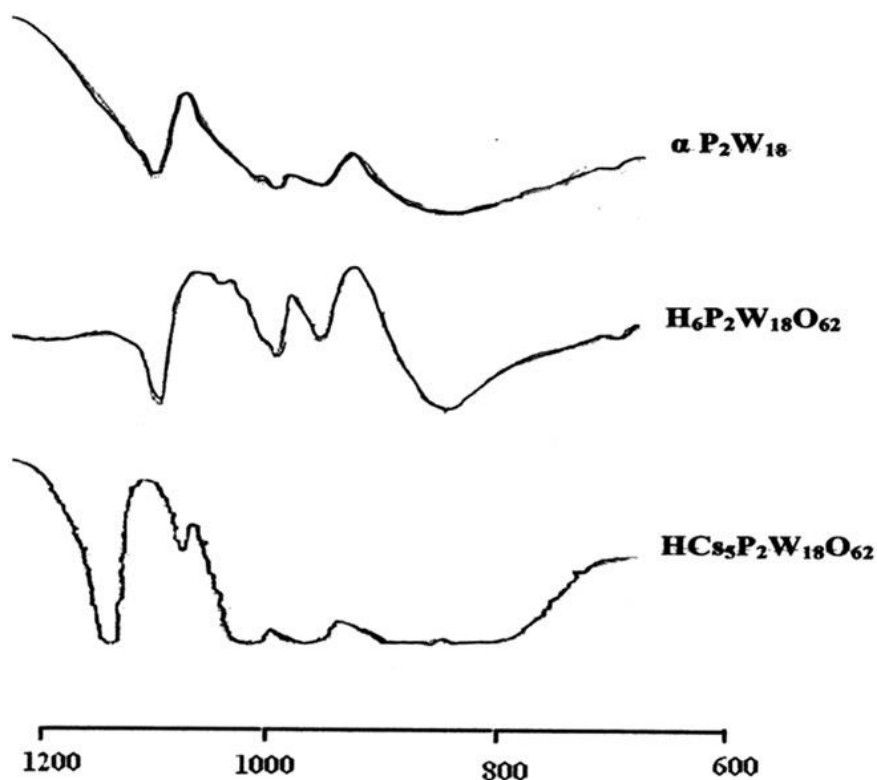


Figure IV. 5. Les spectres IR des différents hétéropolyanions de type Dawson synthétisés $P_2W_{18}O_{62}$, $H_6P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$, $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$

L'addition des ions Cs^+ sur la forme acide $H_6P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ en milieu aqueux, en quantité stoechiométrique 6 :1, conduit à une substitution de cinq protons par des ions Cs^+ . Le composé obtenu est $HCS_5P_2W_{18}O_{62}.16H_2O$. La formation d'un hétéropolyanion peut être identifiée, par spectroscopie IR, à partir de quatre bandes caractéristiques de la structure de Dawson dans le domaine 700-1200 cm^{-1} [17]. Les valeurs des bandes sont résumées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Fréquences de vibration en IR de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$.

| Produits | Fréquences I.R. (cm^{-1}) | | | |
|------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | $\nu_{as}P-Oa$ | $\nu_{as}M = Od$ | $\nu_{as} -Ob-M$ | $\nu_{as}M-Oc-M$ |
| αP_2W_{18} | 1091,2 | 958,8 | 911,345 | 778 |
| $H_6P_2W_{18}O_{62}$ | 1080 | 925 | 915 | 750 |
| $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ | 1090-1021 | 960 | 915 | 750-794 |

Comme le montrent les spectres IR de la figure IV.5, les phases ci-dessus présentent les mêmes vibrations du squelette de Dawson [17].

Le spectre correspondant à la forme acide $H_6P_2W_{18}O_{62}$ est caractérisé par une bande d'élongation P-O située à 1080 cm^{-1} et par les bandes W=O terminal, inter W-O-W et intra W-O-W situées respectivement à 925, 915 et 750 cm^{-1} . L'incorporation des ions Cs^+ dans la structure éloigne la bande d'élongation P-O vers 1090 cm^{-1} , par rapport à la forme acide, et fait apparaître une faible bande située à 1021 cm^{-1} [17, 19, 20].

L'apparition de cette bande peut être expliquée par la dissymétrie des deux phosphores présents dans la structure [17]. Cela signifie que la répartition des ions métalliques n'est pas équivalente autour des deux atomes de phosphore ; le vibreur PO_4 étant sensible aux variations de l'environnement externe.

IV.2.2.2. Analyse par Voltammétrie cyclique

Les voltammogrammes ont été enregistrés sur un potentiostat e-Corder 401 de EDAQ société, en utilisant trois électrodes : l'électrode de travail en carbone vitreux, l'électrode de référence au calomel saturé (SCE) et une électrode auxiliaire en platine, dans un milieu de pH neutre. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

Les voltammogrammes sont mesurés entre -1.5 et 1 V/ECS à une vitesse de balayage de $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Le voltammogramme de $HCs_5P_2W_{18}O_{62}\cdot 16H_2O$ est représenté sur la figure IV.6 et montre un déplacement des pics vers les potentiels négatifs par rapport à celui du $H_6P_2W_{18}O_{62}$, probablement sous l'effet du pH. Sur les voltammogrammes des deux composés, on observe une nette différence dans l'intervalle de -1.0V et +1.0V. Le voltammogramme de la forme acide présente 4 pics de réduction des atomes de tungstène, respectivement situés à +0.1 ; -0.1 ; -0.4 et -0.7 V. Le même nombre de pics d'oxydation est observé sur le voltammogramme de cette espèce. Le voltammogramme du composé substitué au césium présente 3 pics d'oxydation situés à +0.15 ; +0.55 et +0.70 V. Les pics de réduction du tungstène ne sont pratiquement pas observables. Les voltammogrammes des deux espèces traduisent parfaitement la substitution des protons de $H_6P_2W_{18}O_{62}$ par des atomes de césium.

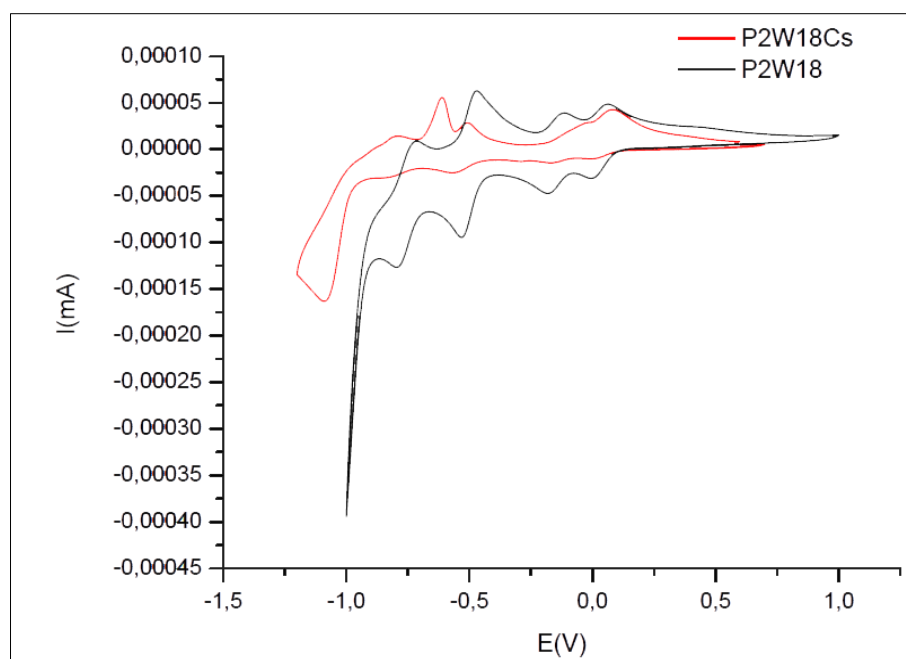


Figure IV. 6. Voltammograms of $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $14\text{H}_2\text{O}$ and $\text{HC}_{55}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

IV.2.2.3. Analyse par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de RMN ^{31}P

La RMN du phosphore est un moyen approprié qui nous permet de l'accès au degré de pureté des hétéropolyanions. Dans le cas où les deux atomes de phosphore sont équivalents (se trouvent dans deux environnements identiques), un seul signal par RMN apparaît. L'absence de couplage entre les deux atomes est justifiée par l'éloignement relatif de ces atomes dans la structure. Ainsi, contrairement à ce qui a été observé par IR, la modification de l'environnement extérieur de l'un des deux atomes de phosphore ne peut affecter l'équivalence des deux atomes de phosphore [17].

Dans une étude précédente [21, 22], L'hétéropolyacide de type Dawson a été caractérisé par RMN ^{31}P . Étant donné que cet acide pur est connu pour avoir deux atomes de phosphore équivalents, il n'y a qu'un seul pic dans le spectre RMN ^{31}P .

Le spectre RMN ^{31}P , représenté sur la figure IV.7, révèle un produit pratiquement pur avec un seul pic de résonance à $\delta = -12.45$ ppm. Par ailleurs, contrairement à l'analyse par IR, la résonance de l'atome de phosphore ne semble pas être influencée par la répartition des atomes de césium.

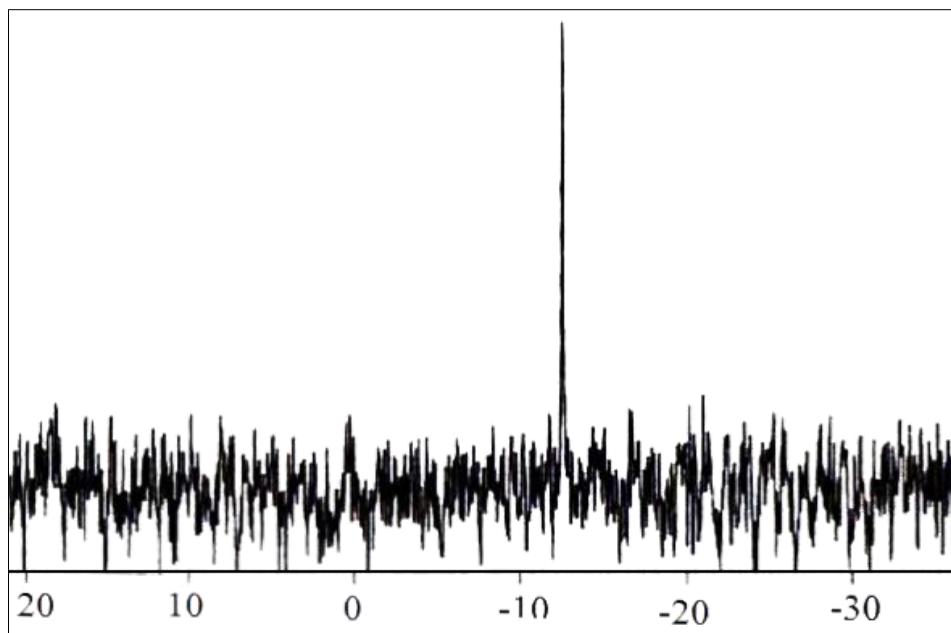


Figure IV.7. Spectre ^{31}P NMR de $\text{HCS}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

IV.2.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure IV.8 présente les diffractogrammes des rayon-X des différentes hétéropolyanions. Les pics les plus caractéristiques à la structure de Dawson sont observés dans les diagrammes de diffraction à 2θ situés entre $[7^\circ-10^\circ]$ et $[21^\circ-32^\circ]$. Les diagrammes de diffraction RX sont en cohérence avec les données de la littérature [23-25].

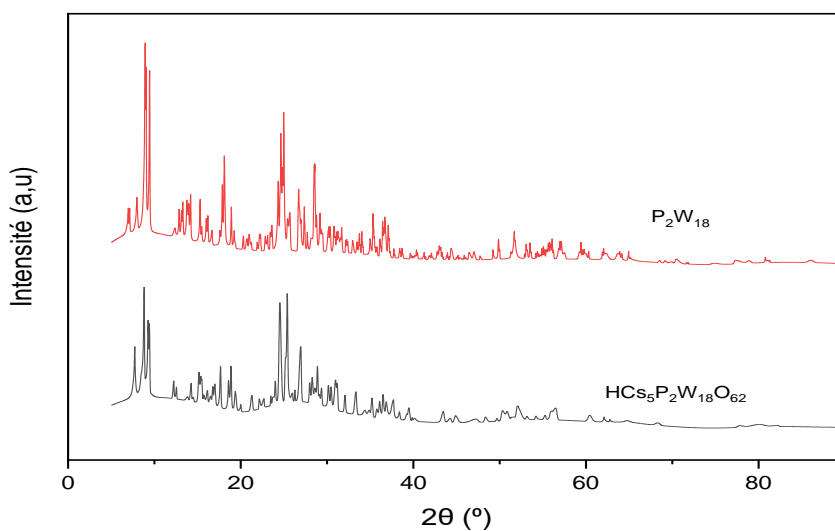


Figure IV. 8. Diffractogrammes des rayon-X des hétéropolyanions synthétisés



IV.2.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Le spectre EDX du composé $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ représenté sur la figure IV.9, montre la présence de l'atome du césium à la structure du polyanion, Dans ce dernier, six pics appartenant au césium sont apparus. L'analyse élémentaire montrent la composition chimique du $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

Les résultats rapportés dans le tableau IV.3 démontrent la présence de tous les composants dans l'hétéropolyanion synthétisé. Par conséquent, il est confirmé que l'élément apparenté (Cs^+) est incorporé dans la matrice polyanionique.

L'image MEB de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ montre une forme presque sphérique des agrégats microcristallins (Figure IV.10). Des images similaires peuvent être trouvées dans les références [26- 30]. Les agrégats sont généralement fusionnés et ne peuvent pas être clairement distingués les uns des autres.

Tableau IV.3. Analyse élémentaire de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

| Elément | P | Cs | W |
|-----------------------|------|-------|-------|
| Fraction massique (%) | 0.93 | 25.33 | 73.74 |

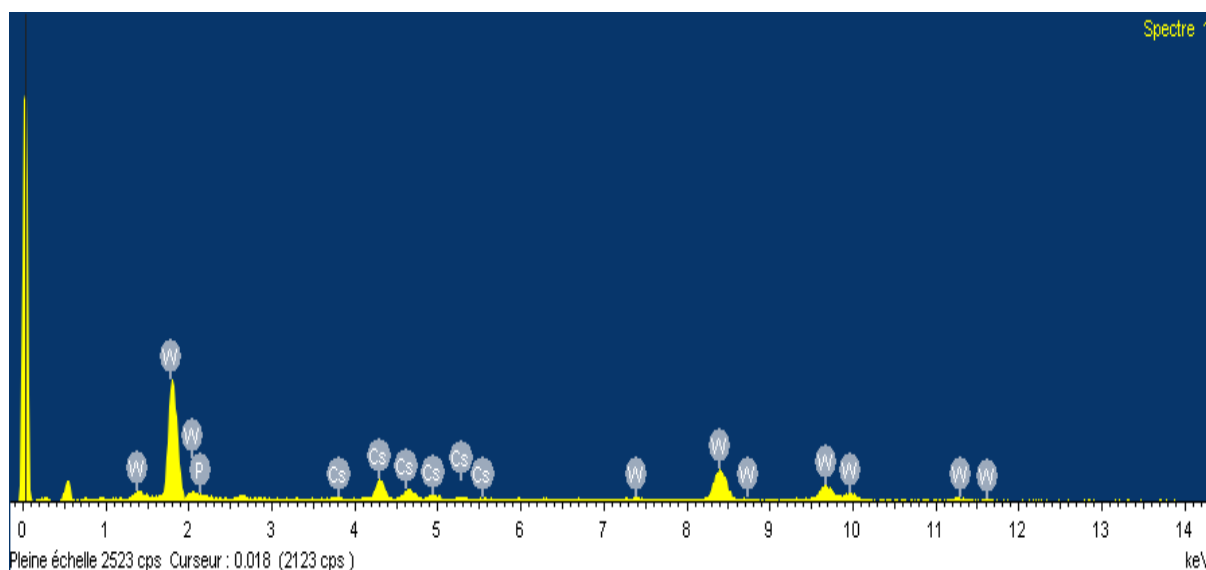


Figure IV.9. Diffractogramme de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$

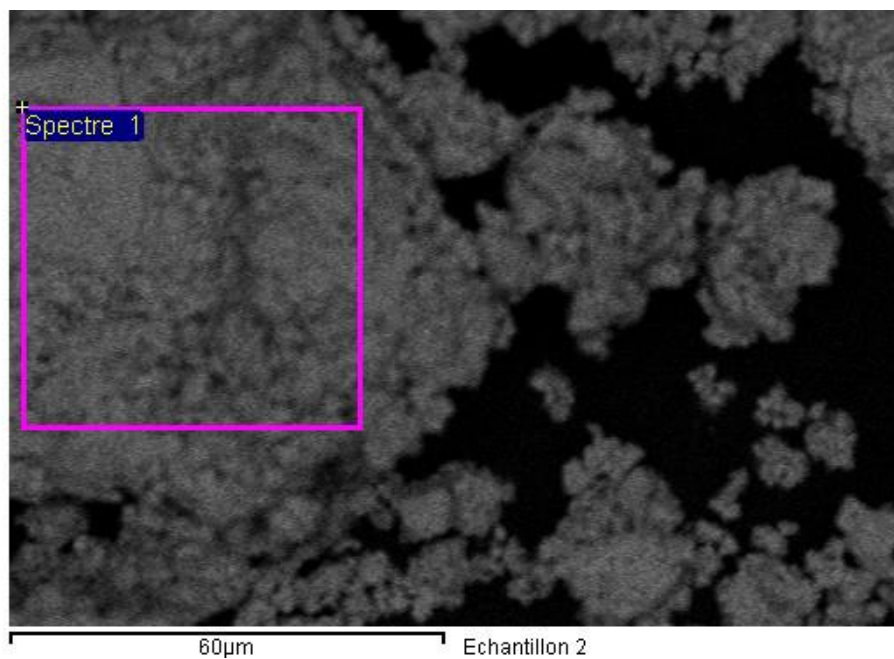


Figure IV.10. Image de MEB de $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$.

Conclusion

Des composés mixtes hétéropolyanioniques ($P_2W_{12}Mo_5O_{62}X$ ($X = Cu, Zn, Fe, Ni$), $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$) sont synthétisés avec succès et les caractéristiques principales des hétéropolyanions sont déterminées par les différentes analyses spectroscopiques. Les analyses UV-Vis et IR montrent la présence des mêmes bandes de vibrations publiées aux littératures concernant des HPAs qui confirment l'obtention des bandes caractéristiques des polyoxométalates de type Dawson. La RMN du ^{31}P a montré que les hétéropolyanions synthétisés sont purs. Le spectre EDX a confirmé l'incorporation du césium (Cs) dans la structure hétéropolyacide ($HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$). Les Voltammogrammes reflètent parfaitement le remplacement des protons $H_6P_2W_{18}O_{62}, 24H_2O$ par les atomes de Césium. L'analyse DRX a confirmé la structure des hétéropolyanions de type Dawson des différents catalyseurs synthétisés.

Références bibliographiques

- [1] Laura E Briand; Graciela T Baronetti; Horacio J Thomas (2003). The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications. , 256(1-2), 37–50. doi:10.1016/s0926-860x(03)00387-9.
- [2] Hill, C. L. (1998). Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems. *Chemical Reviews*, 98(1), 1–2. doi:10.1021/cr960395y
- [3] Mizuno, Noritaka, and Makoto Misono. "Heteropolyanions in catalysis." *Journal of molecular catalysis* 86.1-3 (1994): 319-342.
- [4] Dawson B, The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18) tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$. *Acta Cryst.*, 1953, 6(2), 113–126. doi : 10.1107/s0365110x53000466.
- [5] M. Abbassi. Synthèse et propriétés des hétéropolyanions vanado-molybdo-tungstophosphorique pour application dans la catalyse de l'oxydation. Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, (1989).
- [6] Ciabrini, J. P., R. Contant, and J. M. Fruchart. "Heteropolyblues: relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca (molybdotungsto) diphosphate anions." *Polyhedron* 2.11 (1983): 1229-1233.
- [7] Roland Contant; Jean-Pierre Ciabrini (1981). Stereospecific preparations of new n-molybdo-(18-n)-tungsto-2-phosphates and related "defect" compounds (n = 2, 4 or 5). , 43(7), 0–1528. doi:10.1016/0022-1902(81)80330-2
- [8] Bechiri, Ouahiba; Abbessi, Mostefa; Samar, Mohamed El Hadi (2013). Decolorization of organic dye (NBB) using $Fe(III)P_2W_{12}Mo_5/H_2O_2$ system. *Desalination and Water Treatment*, 51(31-33), 6110–6114. doi:10.1080/19443994.2013.766648
- [9] Robila Belghiche; Roland Contant; Yu Wei Lu; Bineta Keita; Mostefa Abbessi; Louis Nadjo; Jacqueline Mahuteau (2002). Synthesis and Characterization of Fe- or Cu-Substituted Molybdenum-Enriched Tungstodiphosphates. , 2002(6), 1410–1414. doi:10.1002/1099-0682(200206)2002:6<1410::aid-ejic1410>3.0.co;2-o
- [10] Courtin, P. *Revue de chimie minérale*. **1971**, 8, 75.
- [11] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Frank, R.; Thouvenot. R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 207.
- [12] J. Pozniczek, A. Micek-Ilnicka, A. Lubańska, A. Bielański, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 52–60.

- [13] G. Baronetti, L. Briand, U. Sedran, H. Thomas, *Appl. Catal. A* 172 (1998) 265.
- [14] Bechiri, O., Abbessi, M., Belgiche, R., Ouahab, L., 2014. Wells–Dawson polyoxometalates [HP₂W₁₈–nMonO₆₂]Fe_{2.5}, xH₂O; n=0, 6: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for oxidation of dyes. *Comptes Rendus Chimie* 17(2), 135–140.
- [15] Lyon, David K.; Miller, Warren K.; Novet, Thomas; Domaille, Peter J.; Evitt, Eric; Johnson, David C.; Finke, Richard G. (1991). Highly oxidation resistant inorganic-porphyrin analog polyoxometalate oxidation catalysts. 1. The synthesis and characterization of aqueous-soluble potassium salts of .alpha.2-P₂W₁₇O₆₁(Mn⁺.cntdot.OH₂)(n-10) and organic solvent soluble tetra-n-butylammonium salts of .alpha.2-P₂W₁₇O₆₁(Mn⁺.cntdot.Br)(n-11) (M = Mn³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). *Journal of the American Chemical Society*, 113(19), 7209–7221. doi:10.1021/ja00019a018.
- [16] C. Rocchiccioli-Deltcheff; R. Thouvenot; R. Franck (1976). Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions α - XM₁₂O₄₀n– de structure de type Keggin (X = BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV et M = WVI et MoVI). , 32(3), 587–597. doi:10.1016/0584-8539(76)80121-3
- [17] Rocchiccioli –Deltcheff, C.; Thouvenot, R. C. *Spectro. Lett.* 1979, 12, 127–138. doi:10.1080/00387017908069138
- [18] Clara Comuzzi; Alessandra Primavera; Alessandro Trovarelli; Gianluca Bini; Fabrizio Cavani (1996). Thermal stability and catalytic properties of the Wells-Dawson K₆P₂W₁₈O₆₂·10H₂O heteropoly compound in the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene. , 3(3-4), 387–406. doi:10.1007/bf02113863
- [19] Bielański, A., Lubańska, A. (2004). FTIR investigation on Wells-Dawson and Keggin type heteropolyacids: Dehydration and ethanol sorption. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 224(1-2): 179-187
- [20] Guerroudj, Mohamed Riad, et al. "Preparation, characterization, and catalytic activity of tin (antimony) substituted and lacunar Dawson phosphotungstomolybdates for synthesis of adipic acid." *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 14.2 (2019): 283-293.
- [21] G. Romanelli, D. Bennardi, D. Ruiz, G. Baronetti, H. Thomas, J. Autino, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 8935–8939.
- [22] Bennardi, D. O.; Romanelli, G. P.; Sathicq, A. G.; Autino, J. C.; Baronetti, G. T.; Thomas, H. J. *Appl. Catal. A: Gen* 2009, 352, 208–213.

- [23] K. Narasimharao; D.R. Brown; A.F. Lee; A.D. Newman; P.F. Siril; S.J. Tavener; K. Wilson (2007). Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. , 248(2), 226–234. doi:10.1016/j.jcat.2007.02.016
- [24] Okuhara, Toshio; Watanabe, Hiromu; Nishimura, Toru; Inumaru, Kei; Misono, Makoto (2000). Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis. , 12(8), 2230–2238. doi:10.1021/cm9907561
- [25] Matkovic, Silvana R., et al. "Tailored Brønsted and Lewis surface acid sites of the phosphotungstic Wells Dawson heteropoly-acid." *Applied Surface Science* 495 (2019): 143565.
- [26] Sasca, V. Z., et al. "The Cs_xH_{3–x}PW₁₂O₄₀ catalysts microstructure model." *Applied Catalysis A: General* 451 (2013): 50-57.
- [27] Matachowski, Leszek, et al. "A Comparison of Catalytic Properties of Cs_xH_{3–x}PW₁₂O₄₀ Salts of Various Cesium Contents in Gas Phase and Liquid Phase Reactions." *Catalysis letters* 133 (2009): 49-62.
- [28] Okuhara, Toshio, et al. "Microstructure of cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid relevant to novel acid catalysis." *Chemistry of materials* 12.8 (2000): 2230-2238.
- [29] Bailar Jr, John C., H. S. Booth, and M. Grennert. "Phosphotungstic acid." *Inorganic Syntheses* 1 (1939): 132-133.
- [30] Misono, Makoto. "Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state." *Chemical communications* 13 (2001): 1141-1152.

Chapitre V

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES HÉTÉROPOLYANIONS SYNTHÉTISÉS DANS LA DÉGRADATION DES COLORANTS

Le principal objectif de ce chapitre est d'étudier le traitement des eaux polluées par un colorant toxique, à savoir : Bleu de Méthyle (BM), par deux systèmes catalytiques en utilisant des hétéropolyanions de type Dawson synthétisés au niveau de notre laboratoire. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'efficacité appréciable de ces catalyseurs et de montrer l'intérêt des différents systèmes.

Dans la première partie, nous avons étudié l'oxydation du Bleu Méthyle par le système $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / K_2S_2O_8$. L'influence de différents paramètres opératoires tels que : la masse du catalyseur, concentration de $K_2S_2O_8$, concentration initiale du colorant (BM) et le pH initial de la solution, a été étudiée. Aussi, une étude comparative, de l'oxydation de (BM), par différents systèmes $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X / K_2S_2O_8$ ($X = Cu, Zn, Fe, Ni$) a été effectuée. Enfin la récupération et la réutilisation du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ a été réalisée.

En deuxième lieu, nous exposons l'oxydation photo-catalytique solaire de Bleu de Méthyle par le système $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O / H_2O_2 / UV$. Une variation des paramètres et des conditions initiales pour l'optimisation des performances du procédé de la photocatalyse solaire. Ainsi une étude comparative a été faite entre les deux systèmes $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O / H_2O_2 / UV$ et $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / H_2O_2 / UV$. Enfin la récupération de catalyseur $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ a été réalisée.

V.1. Méthodes et matériels

V.1.1. Réactifs

Toutes les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée et les différents réactifs employés au cours de cette étude sont utilisés sans purification préalable.

- **Bleu de Méthyle** (abréviation : BM ; C.I. 42780, Acid Blue 93 ou bleu d'aniline ou Méthyle bleu ; formule moléculaire : $C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$; poids moléculaire : 799,81 g.mol⁻¹). Produit de Biochem. Les propriétés physiques et chimiques du Bleu de Méthyle ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre I.
- **Peroxyde d'hydrogène** (pureté 30%, formule moléculaire : H_2O_2 ; poids moléculaire : 34 g mol⁻¹) ; produit de Sigma Aldrich.
- **Persulfate de potassium** (pureté 99% ; formule moléculaire : $K_2S_2O_8$; poids moléculaire : 270,20 g/mole) ; produit de Aldrich.
- **Acide sulfurique** (pureté 96-98 % ; formule moléculaire : H_2SO_4 ; poids moléculaire : 48,08 g mol⁻¹) : produit de Biochem Chemopharma.
- **Hydroxyde de sodium** (pureté 96% ; formule moléculaire : $NaOH$; poids moléculaire : 40 g mol⁻¹) : produit de Prolabo.
- **Ethanol** (pureté : 96 % ; formule moléculaire : C_2H_6O ; masse molaire : 46 g/mol ; masse volumique : 0,78 g cm⁻³) : produit de Sigma-Aldrich ;
- **Tert-butanol** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : $C_4H_{10}O$; masse molaire : 74.12 g/mol ; masse volumique : 0,9 g cm⁻³) : produit de Baker ;
- **Nitrate de sodium** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : Na_2NO_3 ; masse molaire : 84,99 g mol⁻¹) : produit de Park ;
- **Carbonate de potassium** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : K_2CO_3 ; masse molaire : 138.20 g mol⁻¹) : produit de Sigma ;
- **Chlorure de sodium** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : $NaCl$; masse molaire : 58,44 g mol⁻¹) : produit de Riedel-De haem ;
- **Sulfate de sodium** (pureté : 99 % ; formule moléculaire : Na_2SO_4 ; masse molaire : 142,04 g mol⁻¹) : produit de Riedel-De haem.

V.1.2. Caractérisation par UV-Visible et étude de la stabilité des catalyseurs utilisés

Les catalyseurs utilisés dans cette étude sont des hétéropolyanions de Type Dawson substitués aux différents métaux. Ses différentes caractéristiques et son mode de synthèse sont présentés aux chapitre III ; IV.

Les spectres des catalyseurs pour une concentration de 0.1×10^{-3} mmol.L⁻¹ sont présentés sur les figures (V.1, V.2). Les hétéropolyanions absorbe dans le domaine spectrale Ultraviolet (UV), la longueur d'onde maximale de $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ est $\lambda_{max} = 295$ nm, et celle de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ est de $\lambda_{max} = 299$ nm.

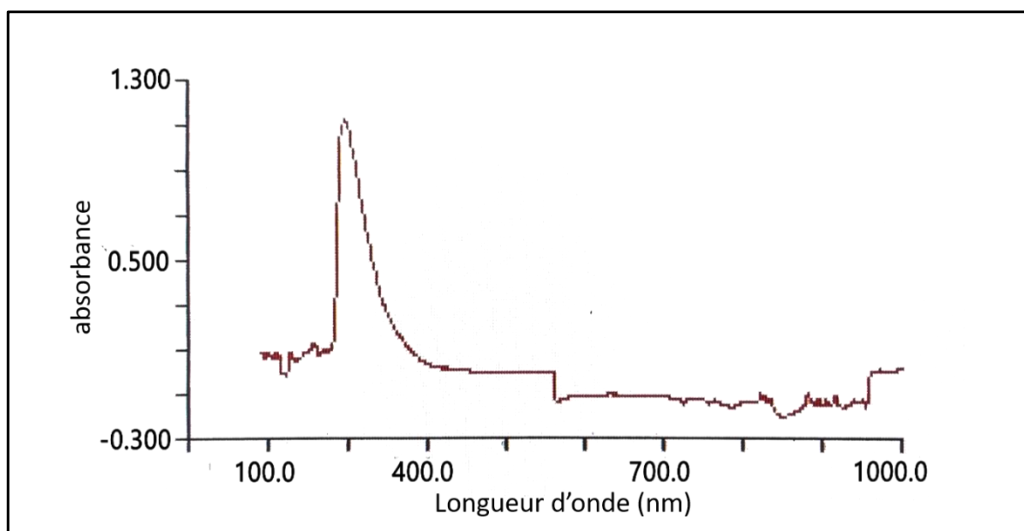


Figure V.1. Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ à $0.1 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$

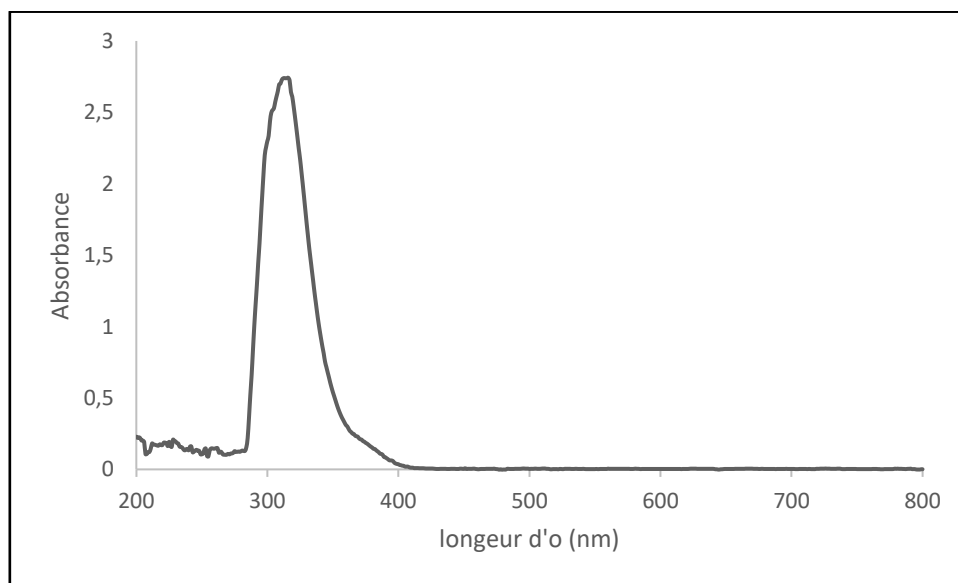


Figure V.2. Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur $HcS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$ à $0,1 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$

La stabilité des catalyseurs sont des questions très importantes du point de vue économique et industriel. Une caractéristique intéressante des POMs est que la structure du catalyseur est stable vis-à-vis de la dégradation oxydative, ce qui nous permet de les récupérer après la réaction [1, 2]. La stabilité du catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5Fe$ et $HcS_5P_2W_{18}O_{62}$ durant la réaction et confirmé par l'analyse UV-Vis et les spectres illustrés dans les figures (V.3, V.4).

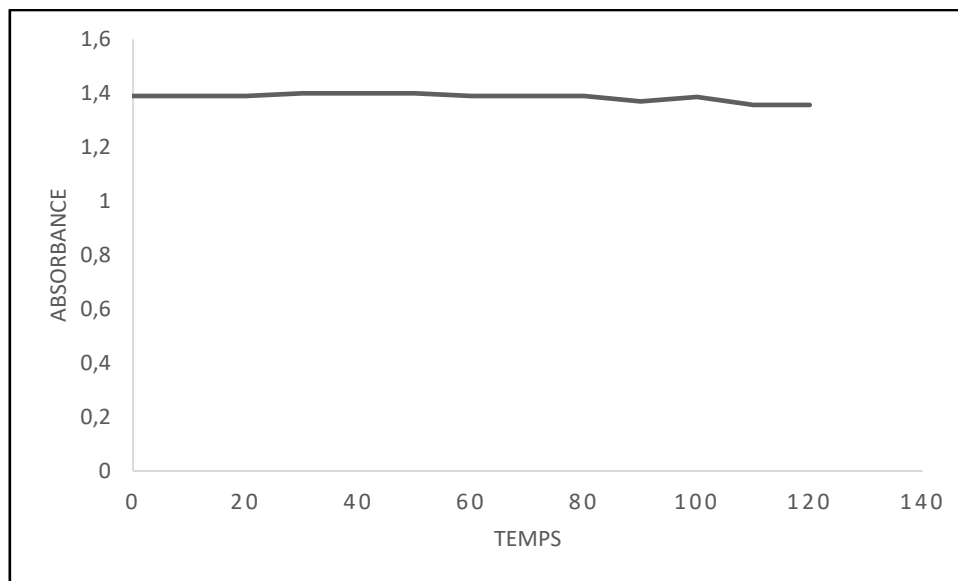


Figure V.3. Variation de l'absorbance de $P_2W_{12}Mo_5Fe$ en fonction du temps.

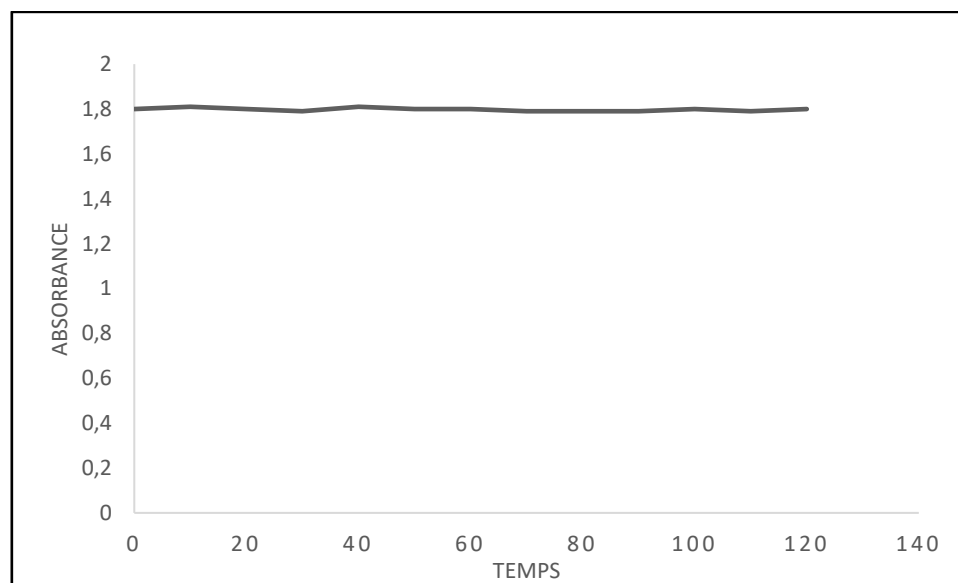


Figure V.4. Variation de l'absorbance de $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ en fonction du temps.

V.2. Dégradation catalytique de Bleu de Méthyle par le système $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5FeO_{62}$, n H_2O / $K_2S_2O_8$

V.2.1. Etude spectrale du Bleu de Méthyle

V.2.1.1. Détermination de la longueur d'onde

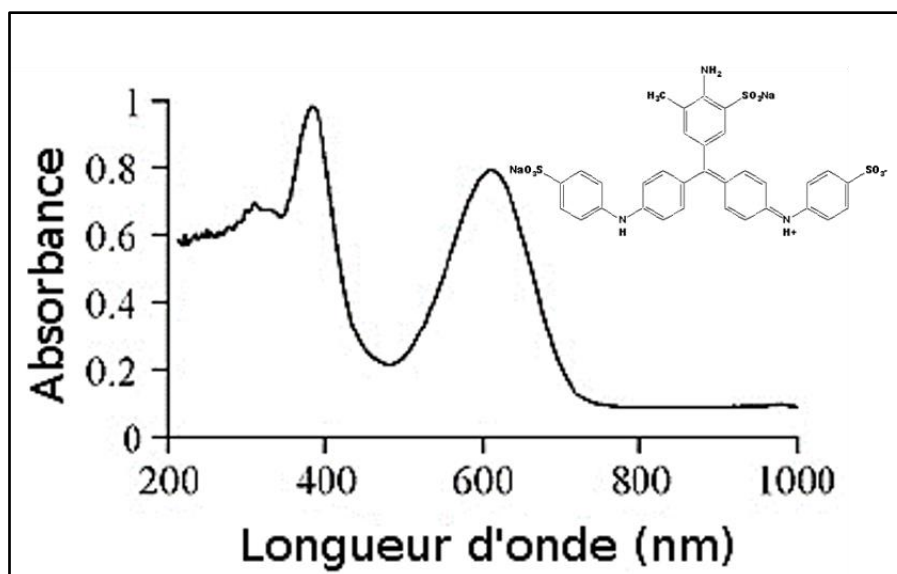


Figure V.5. Spectre d'absorption UV-visible du Bleu de Méthyle (BM)

Pour déterminer la longueur d'onde maximale du bleu de méthyle, on prépare une solution à une concentration connue puis on fait un balayage entre 400 et 800 nm. La longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance est $\lambda_{\max} = 585$ nm [3, 4]. La longueur d'onde située à $\lambda_{\max} = 300-400$ nm est attribuée au composé aniline qui absorbe au domaine des rayons ultraviolet (UV) (figure (V.5)).

V.2.1.2. Préparations des solutions et établissement de la courbe d'étalonnage

Toutes les préparations des solutions se fait par de l'eau distillé a pH = 6. Les solutions mères en Bleu de Méthyle sont préparées par l'ajout de 0,1 g de colorant dans 1 L d'eau distillée ensuite on applique une agitation magnétique pour l'homogénéisation du mélange. Les solutions de BM ont une concentration bien déterminée sont préparés par dilution de solution mère. Le pH des solutions du colorant BM est mesuré et égale à 6.

Pour tracer les courbes d'étalonnage, on a préparé des solutions étalons dont les concentrations sont les suivantes (2, 4, 5, 6, 7, 8,10, 20, 30, 40, 50) mg.L⁻¹. On mesure ensuite l'absorbance de chaque étalon puis on trace la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage est illustrée dans la figure (V.6).

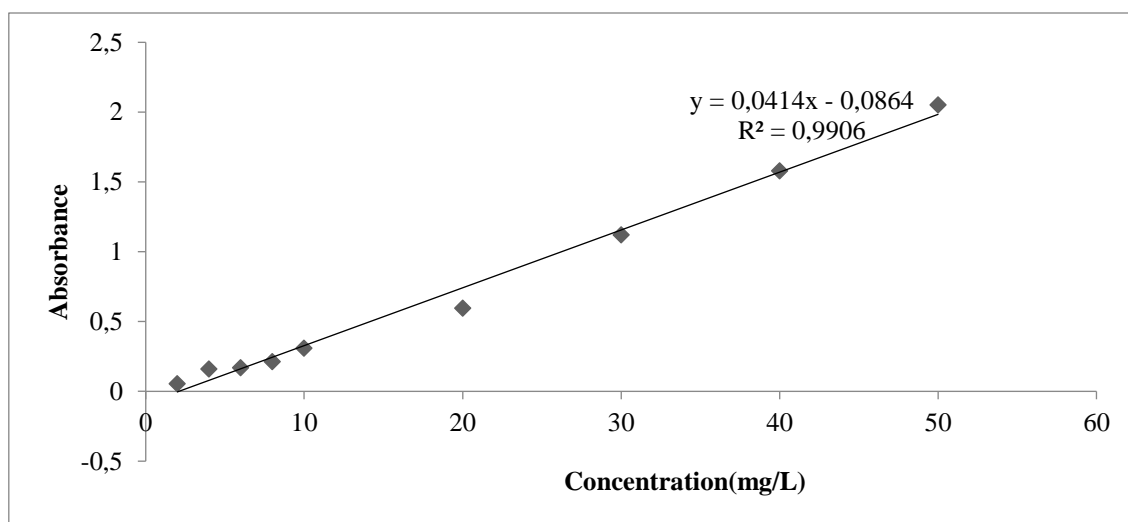


Figure V.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage.

V.2.2. Procédure expérimentale

L'oxydation du colorant (Bleu de Méthyle) se fait dans un réacteur discontinu de volume 1000 ml, présenté sur la figure (V.7), avec une agitation modérée à l'aide d'un agitateur IKAMAG RH. Le volume de la solution étudiée est fixé à 250 ml pour toutes les expériences. La température de la réaction est maintenue fixe en utilisant un bain-marie équipé par un thermoplongeur de marque TECTRON BIO. Le pH de la solution étudiée est mesuré à l'aide d'une électrode reliée au pH mètre (Adwa-AD1030). La concentration de Bleu Méthyle est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis JENWAY UV-Vis.

Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode. La préparation des solutions de BM, à une concentration bien déterminée, se fait par dilutions successives de la solution mère. On introduit premièrement la solution de Bleu de Méthyle (30 mg/L) à une température ambiante. Une fois la solution devenue homogène, on introduit une masse connue de persulfate de potassium puis une masse du catalyseur. On ajuste le pH de la solution ainsi obtenue, à l'aide d'une solution de H_2SO_4 (0,1M) pour le milieu acide et une solution de NaOH (0,1M) pour le milieu basique. La réaction est réalisée sous une température ambiante (intervalle 20-25°C) et sous une agitation modérée. Pour suivre la cinétique de l'oxydation du bleu méthyle, on procède à un prélèvement d'échantillon à intervalle de temps régulier. La concentration de Bleu Méthyle est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis.

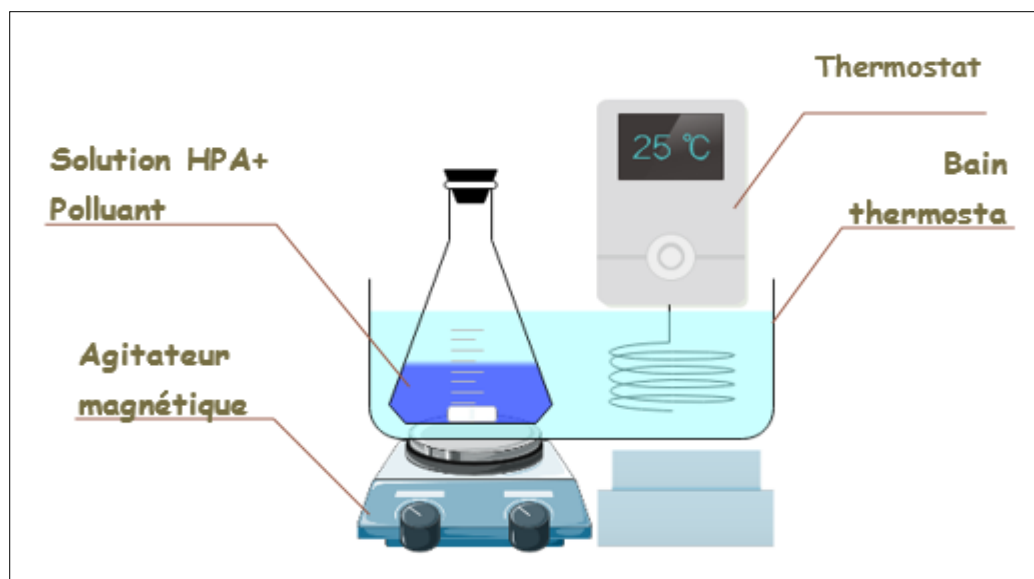


Figure V.7. Montage expérimental utilisé pour l'oxydation de BM par le système $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe / K_2SO_8^{-4}$.

V.2.3. Résultats et discussions

V.2.3.1. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de Bleu Méthyle

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

- Masse du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$;
- Concentration de $K_2S_2O_8$;
- Concentration initiale de BM ;
- Concentration de H_2O_2 ;
- pH initial de la solution ;
- Nature de l'oxydant ($K_2S_2O_8$, H_2O_2) ;
- Nature du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X$ ($X = Fe^{3+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}).

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

$$ED = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100$$

ED : Efficacité de décoloration (%) ;

C_i : Concentration initiale du Méthyle Bleu ;

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

a. Effet de masse de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$

L'influence de la masse du catalyseur ($P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$) sur l'efficacité de dégradation catalytique de Méthyle Bleu (30 mg/L), a été déterminée pour des masses comprises entre 0,5g et 1.5 g à un pH = 6, Les résultats sont représentés sur la figure V.8.

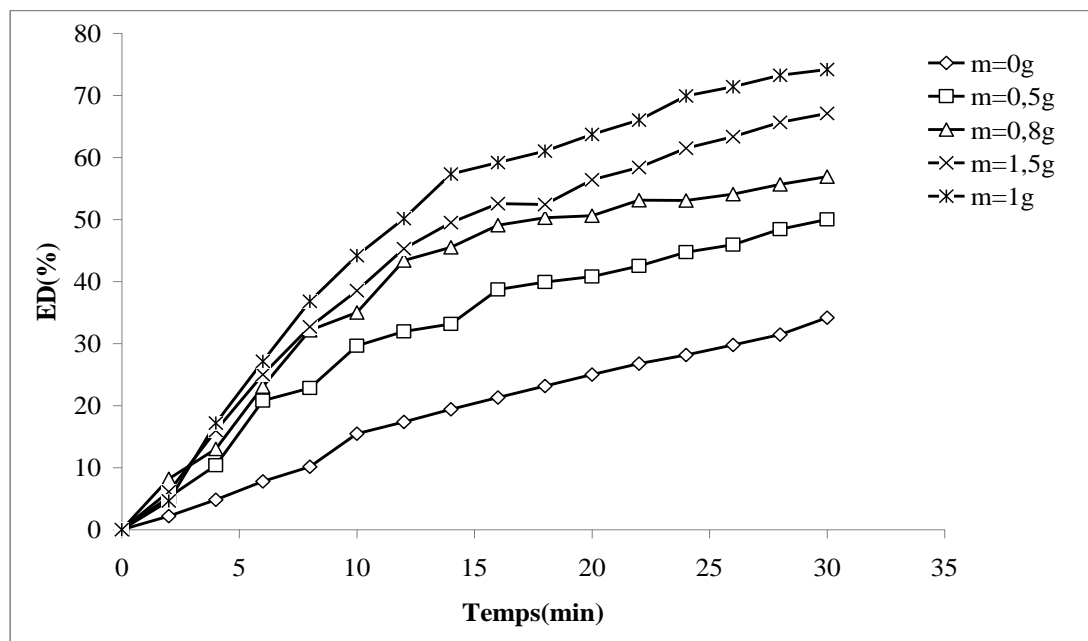
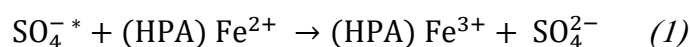


Figure V.8. Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ (Conditions : $[BM]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, pH = 6, T = 25 °C, $[K_2S_2O_8] = 0.015 \text{ mM}$)

D'après cette figure, on peut constater :

L'efficacité de décoloration du Bleu de Méthyle, en l'absence du catalyseur ($m = 0 \text{ g}$), est très faible (ED= 30 %) ainsi que la réaction est très lente. L'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du BM (l'efficacité de décoloration = 50%, 56,9% et 74,18% pour 0,5 g, 0,8 g et 1 g du catalyseur respectivement), Au-delà de cette valeur, on remarque une diminution de l'efficacité de décoloration jusqu'à 67,09% pour une masse de catalyseur égal à 1,5 g. L'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation du BM, en utilisant le système ($P_2W_{12}Mo_5Fe$) / PS.

Ce résultat est dû à, l'excès de la masse du catalyseur piégeant les $SO_4^{\cdot -}$ [eq.1] et réduisant l'efficacité de décoloration du colorant en question [5].



Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été observé avec la dégradation de la sulfamonométhoxine [6], où les nanoparticules de Fe_3O_4 ont été utilisées pour activer le PS. Il

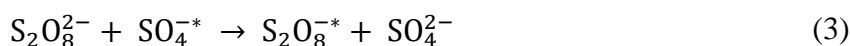
est reporté que la diminution de la vitesse de dégradation du polluant en question, avec l'augmentation de la masse du catalyseur, est la conséquence des réactions parasites consommant les radicaux du sulfate.

Ainsi, nous estimons que 1 g du catalyseur est une masse optimale dans les conditions précédentes.

b. Effet de la concentration en $K_2S_2O_8^{2-}$

L'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ est l'un des agents oxydants les plus puissants, en solutions aqueuses, appartient à la famille des peroxydes, avec un potentiel standard de 2,01 V/ENH. Le persulfate est un oxydant plus fort que H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$ V/ENH). Cependant, il doit être utilisé en présence de catalyseurs afin d'être plus efficace. Le persulfate réagit avec ces catalyseurs en générant le radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$ qui a un potentiel d'oxydation très élevé ($SO_4^{\cdot-}$, $E^\circ = 2,6$ V/ENH) [5, 7, 8].

La concentration en persulfate joue un rôle très important à la production des radicaux sulfates $SO_4^{\cdot-}$. Dans les réactions Fenton et Fenton Like, l'optimisation de concentration de l'oxydant est essentiel pour éviter les réactions secondaires compétitive de piégeage des radicaux libres lors de l'ajout excessif de PS. A travers ces conditions le radicaux $SO_4^{\cdot-}$ seraient également consommés par le PS comme illustré ci-dessous [9] :



Des solutions de BM sont soumises à un traitement d'oxydation en utilisant 1g du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$. Cette quantité est utilisée pour activer des concentrations de PS allons de 0,011 mM à 0,022 mM. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (V.9).

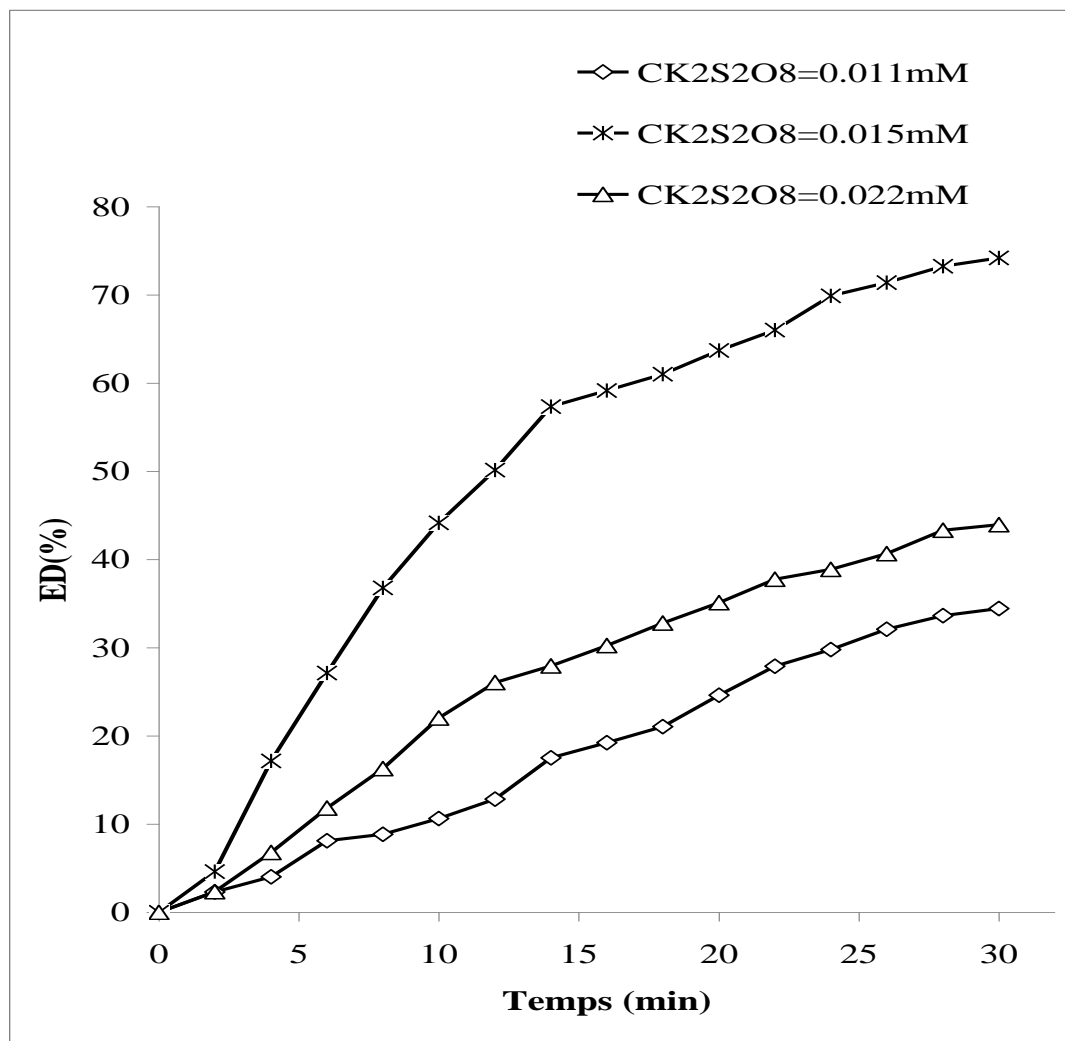


Figure V.9. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en $K_2S_2O_8^{4-}$ (Conditions : $[BM]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats montrent que l'ED augmente en augmentant la concentration en persulfate $S_2O_8^{2-}$ jusqu'à $0,015 \text{ mM}$ ($\text{ED} = 74.18 \%$). Des valeurs supérieures à $0,015 \text{ mM}$ ne semblent pas aller en faveur d'une augmentation de l'efficacité de décoloration. Ça explique l'effet de l'auto-inhibition s'expliquer par une importante accrue des réactions de piégeage du radical-anion $SO_4^{\cdot-}$. Certains chercheurs attribuèrent cette inhibition à la réaction de $SO_4^{\cdot-}$ avec $S_2O_8^{2-}$ comme indiqué dans les équations [(2), (3)]. [10, 11].

c. Effet de pH initial de la solution

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration du BM par le système $P_2W_{12}Mo_5Fe/PS$, une série d'expériences a été réalisée à partir d'une valeur de $\text{pH} = 3$ jusqu'à $\text{pH} = 8$.

Pour des pH plus acides, il y a un risque de dimérisation du catalyseur ; tandis que pour des pH supérieurs à 10, le catalyseur est susceptible de se dégrader [12]. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure suivante :

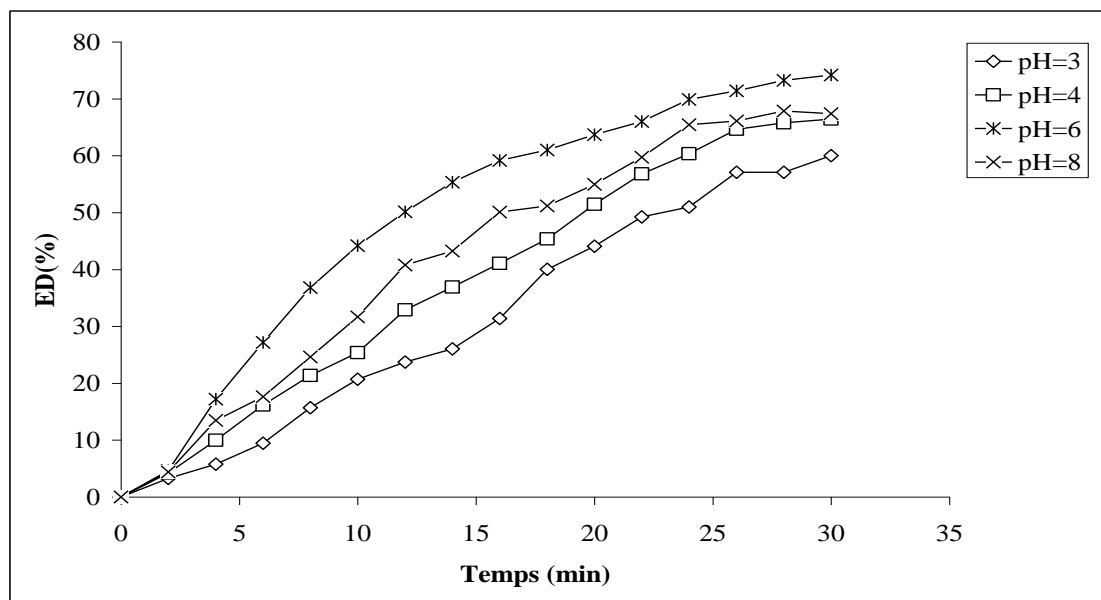
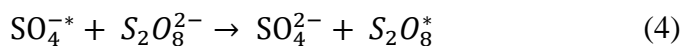


Figure V.10. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes, à différent pH, (Conditions : $[BM]_0 = 30 \text{ mg.L}^{-1}$, $[K_2S_2O_8] = 0,015 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.)

A partir de la figure V.10, on peut déduire ce qui suit :

Les efficacités de décoloration finales étaient de 64 %, 70,45 %, 74,18 % et 61,01 % à pH 3, 4, 6 et 8, respectivement.

Les études précédentes ont indiqué que le pH de la solution a un fort effet sur la production des radicaux libres et la dégradation oxydative des contaminants organiques. Par exemple, Pulicharla et al. [13] ont évalué l'efficacité de dégradation de l'antibiotique chlortétracycline (CTC) par le PS/ Fe^{2+} et le PS/ZVI. Les meilleurs résultats ont été obtenus en milieu acide. Cependant, lors de l'utilisation du $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, la meilleure efficacité d'élimination a été obtenue à un pH naturel. Ces résultats sont en accord avec les études précédentes [14], où la valeur de pH optimale pour l'oxydation du colorant Méthyle Orange avec le système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2$ a été atteinte à $\text{pH} = 6$. Ce résultat peut s'expliquer par la stabilité du catalyseur à ce pH. De plus, l'instabilité du catalyseur, en milieu acide ($\text{pH} = 3$) explique la diminution de l'efficacité de décoloration. En solution alcaline ($\text{pH}=8$), l'efficacité de décoloration a été diminuée en raison du piégeage du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ par ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (Eq. 4) [15].



D'après cette étude, on choisit le pH 6 pour l'oxydation catalytique du Bleu de Méthyle BM par le système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_{62}\text{Fe} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

d. Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle

L'effet de la concentration du Bleu de Méthyle sur l'efficacité de décoloration a été réalisée, à différentes concentrations en colorant, allant de 10 mg/L à 50 mg/L, en utilisant des conditions optimales déterminées précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sur la

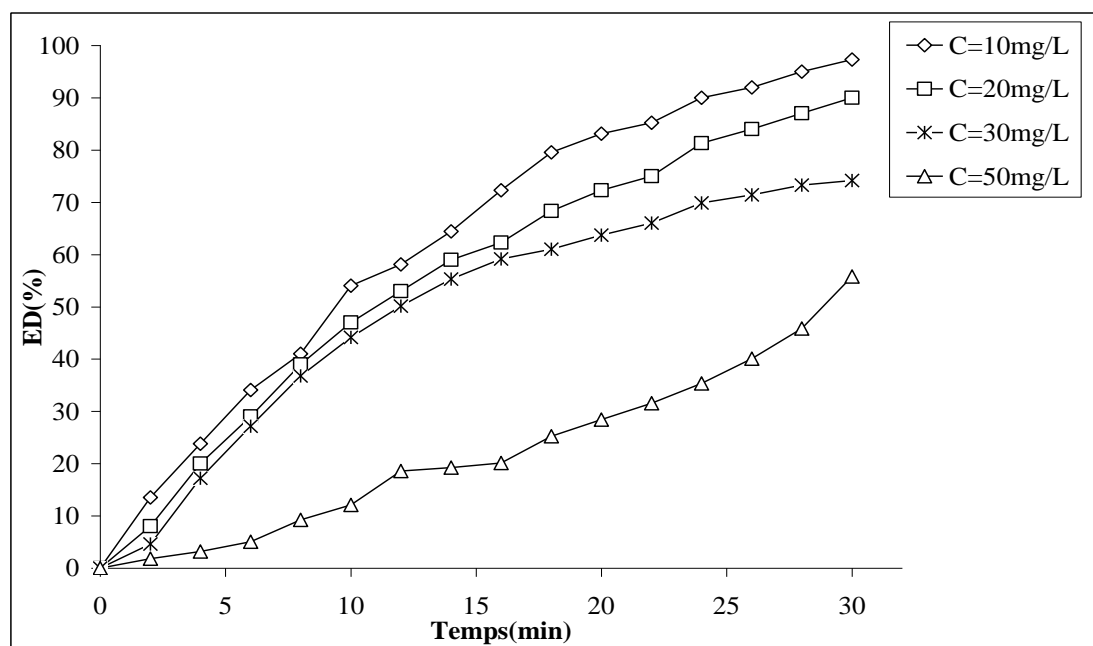


Figure V.11. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en Bleu de Méthyle (Conditions : $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,015 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.).

figure V.11 ci-dessus :

L'efficacité du système catalytique $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ augmente avec l'augmentation de la concentration en BM introduite initialement dans le milieu réactionnel. Lorsque cette dernière est de l'ordre de 10 mg/l, l'élimination complète du BM a été réalisée en 30 min. L'efficacité de décoloration du BM a diminué de 100% à 58 % avec l'augmentation de la concentration du BM de 10 à 50 mg/L, comme illustré à la figure V.11.

L'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue les performances du procédé. Ce dernier revient au manque de la quantité des SO_4^{-*} et des OH^* produites à partir du volume

d'oxydant ajouté à la solution de BM, pour dégrader des concentrations élevées de polluants [16, 17].

V.2.3.2. Effet des piègeurs des radicaux libres

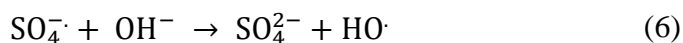
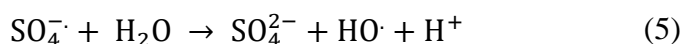
Il est indispensable de vérifier les espèces primaires réactives dans la dégradation des polluants. Les études précédentes issues de la littérature ont affirmé que les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ et OH^{\cdot} participeraient tous les deux à la dégradation des polluants [18, 19, 20].

Les expériences de piégeage en utilisant l'éthanol et le Tert-butanol (EtOH et TBA) comme piègeur de radicaux été réalisée pour vérifier si les radicaux étaient responsables de la décoloration observée, pour comprendre le mécanisme de décoloration du BM par le système à base de PS.

Il est connu que les radicaux sulfates et les radicaux hydroxyles ont été couramment piégés avec l'éthanol, alors que le TBA est utilisé pour désactiver les radicaux (OH^{\cdot}) uniquement en fonction de constante de vitesse de réaction le plus élevée entre le TBA et (OH^{\cdot}) ($3,8-7,6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et la plus faible avec les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ ($4-9,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [21, 22].

La figure V.12 montre une inhibition significative de la dégradation de BM de 100 à 30 % en présence de l'éthanol ; alors qu'elle est limitée avec l'ajout du TBA, ou la dégradation diminue légèrement de 100 à 68 %. Ces résultats confirment que les $SO_4^{\cdot-}$ sont les principales espèces actives responsables de la dégradation des BM et qu'elles devraient être générées par la réaction entre le persulfate et le système Fe-HPA basé sur l'équation (13).

Ainsi, le (OH^{\cdot}) n'est pas l'espèce réactive primaire pour la dégradation du BM, mais il a un rôle dans la dégradation du BM et il devrait être généré par la réaction entre le PS et le H_2O ou le OH^- [Eq. (5) et (6)] [23].



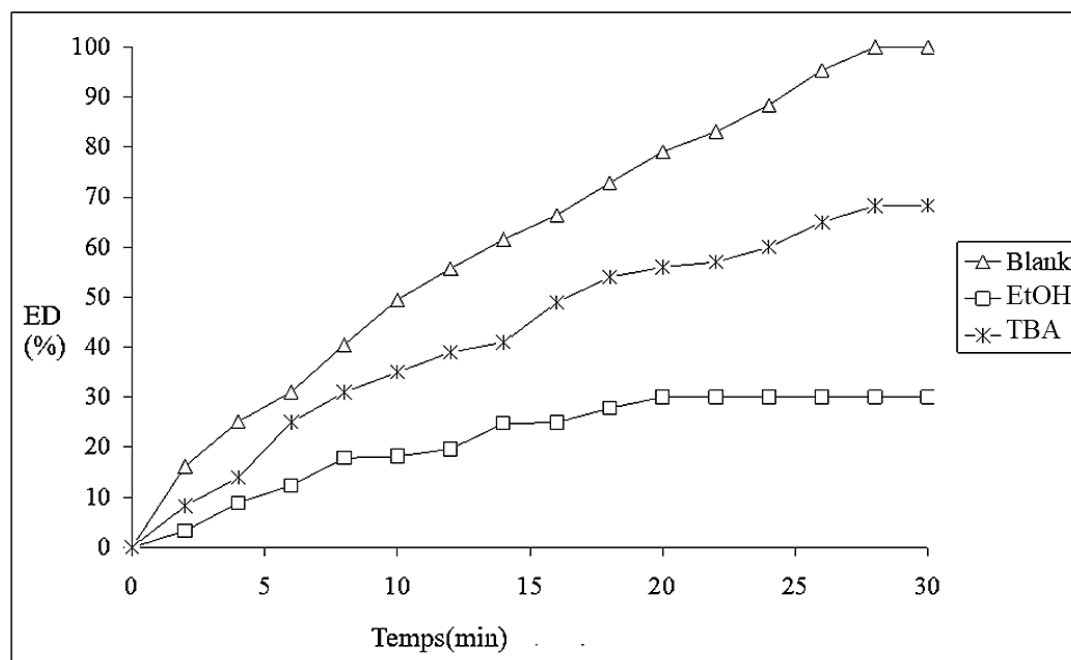


Figure V.12. Effet de différents piègeurs des radicaux libres sur la dégradation de BM au système $P_2W_{12}Mo_5Fe / PS$

V.2.3.3. Comparaison de dégradation de BM par le système $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$ et le système $\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2$

Le but de cette étude est d'évaluer l'efficacité de décoloration, du colorant BM, en utilisant le procédé $P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2$ et de le comparer avec l'efficacité de décoloration du BM par le système $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$ à pH naturel et $T = 25^\circ C$. L'activation du H_2O_2 , par le catalyseur $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe)^{7-}$, a déjà été réalisée pour dégrader le colorant azoïque (méthyl orange), la masse optimale qui donne l'efficacité de décoloration la plus élevée (100 %) à température ambiante et pH naturel égal à 1 g [24]. Ainsi, la masse du catalyseur, prise en compte, dans cette étude est égale à 1 g. Dans ce contexte, une série d'expériences a été réalisée, à différentes concentrations en H_2O_2 de 0,18 mM à 1,8mM à un pH=6 et une température de $25^\circ C$. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.13 représentées ci-dessous :

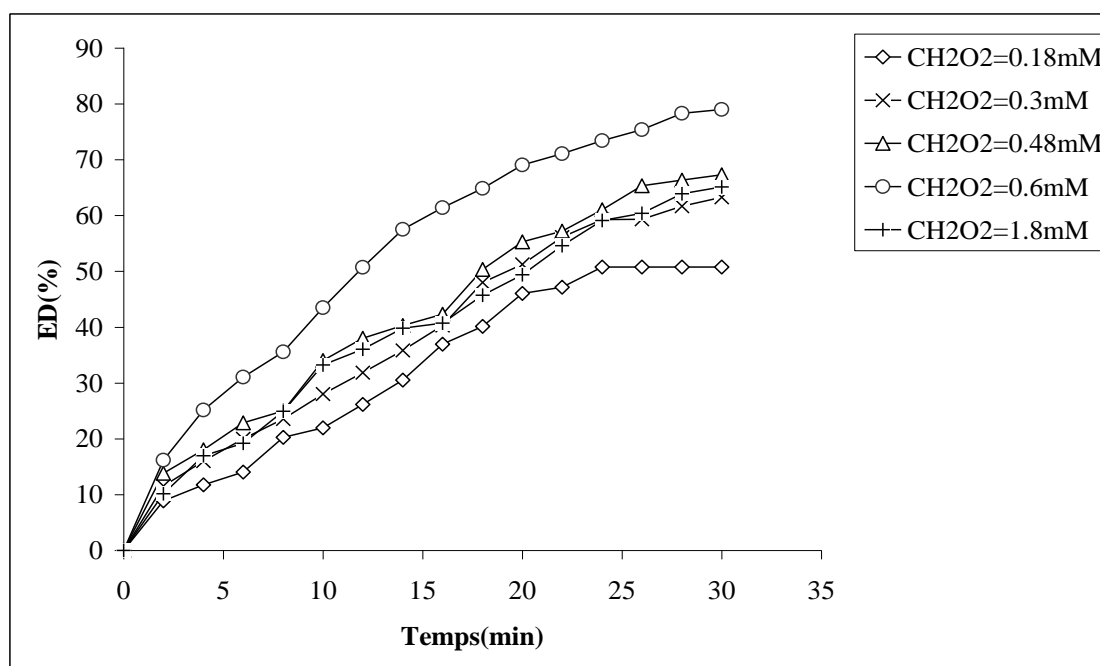


Figure V.13. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en H₂O₂ du système P₂W₁₂Mo₅Fe /H₂O₂, (Conditions : [BM]= 10 mg.L⁻¹, m_{cat}=1g, pH = 6, T = 25 °C).

L'efficacité du système catalytique P₂W₁₂Mo₅Fe /H₂O₂ croît effectivement avec l'augmentation de la concentration en H₂O₂ introduite initialement dans le milieu réactionnel, jusqu'à une valeur de H₂O₂ égale à 0,6 mM. L'efficacité de décoloration a atteint les valeurs suivantes : 50,76 % ; 70,00 % ; 87,3 % ; 95,00 % et 65,11 % pour [H₂O₂] = 0.18, 0.3, 0.48, 0.6, 1.8 mM respectivement, après 30 minutes d'oxydation.

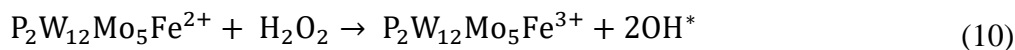
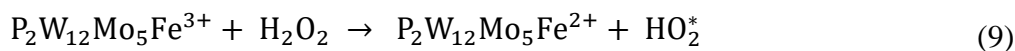
En effet L'augmentation de la concentration en H₂O₂ provoque un accroissement de l'efficacité de décoloration, Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la quantité des radicaux OH[•] générés par la réaction de décomposition de H₂O₂.

Des valeurs supérieures à 0,6 mM ne semblent pas aller en faveur d'une augmentation de la l'efficacité de décoloration. Ceci est dû à l'excès de H₂O₂ qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles d'un côté, et la réaction entre les radicaux hydroxyles et H₂O₂, d'un autre côté, selon les réactions suivantes [26] :



L'action de H₂O₂ sur un complexe contenant du Fe³⁺ se traduisait par la réduction du Fe³⁺ en Fe²⁺ avec libération de HO₂^{*}, l'action de H₂O₂ sur le complexe du Fe²⁺ conduit à la libération

des radicaux hydroxyles OH^* . Ces radicaux hydroxyles entraînent la dégradation des colorants. Pour notre part, on peut donc proposer le mécanisme suivant [26-29] :



La figure V.14 représente l'efficacité de la décoloration de Bleu de Méthyle par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_6\text{Fe}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{O}_6\text{Fe}$, ils sont pratiquement différents. Le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{P}_2\text{MoW}_{18}\text{O}_6\text{Fe}$ présente les meilleures efficacités catalytiques pour un $\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$ (condition normal) par rapport le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{MoW}_{18}\text{O}_6\text{Fe}$. Nous pouvons conclure que les taux de réaction des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et OH^* dans des conditions normales avec le Bleu de Méthyle sont les plus significatifs.

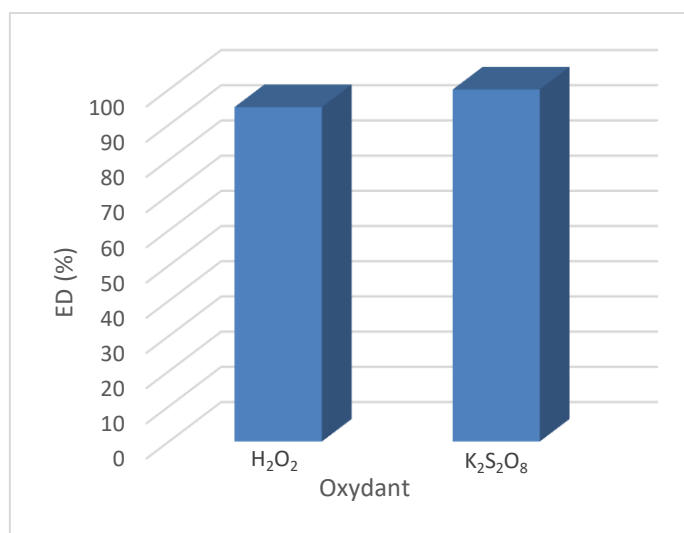


Figure V.14. Variation d'ED en fonction de la nature de l'oxydants (Conditions : $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,015 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25^\circ\text{C}$).

V.2.3.4. Vérification de la stabilité du catalyseur après réaction

Dans cette étude, nous avons essayé de récupérer le catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe}$, après réaction, pour vérifier sa stabilité. La méthode utilisée est la précipitation par ajout d'une masse de KCl, dans la solution [30]. Ensuite, le précipité a été lavé avec une solution saturée de KCl et séché à l'air libre.

La figure (V.15) représente les spectres UV-Vis comparatifs pour les échantillons nouveaux et utilisés suggèrent en outre la résistance du matériau après la réaction, ce qui confirme l'excellente réutilisabilité et stabilité du système Fe-HPA. Le spectre IR de

l'hétéropolyanion récupéré (figure (V-16)) est identique à celui de l'hétéropolyanion initialement ajouté. La structure de catalyseur récupéré est confirmée par l'analyse DRX les diffractogrammes de la figure (V-15) montrent que l'hétéropolyanion récupéré est identique à celui de l'hétéropolyanion ajouté initialement

Nous pouvons donc conclure que le catalyseur reste stable et robuste après la réaction.

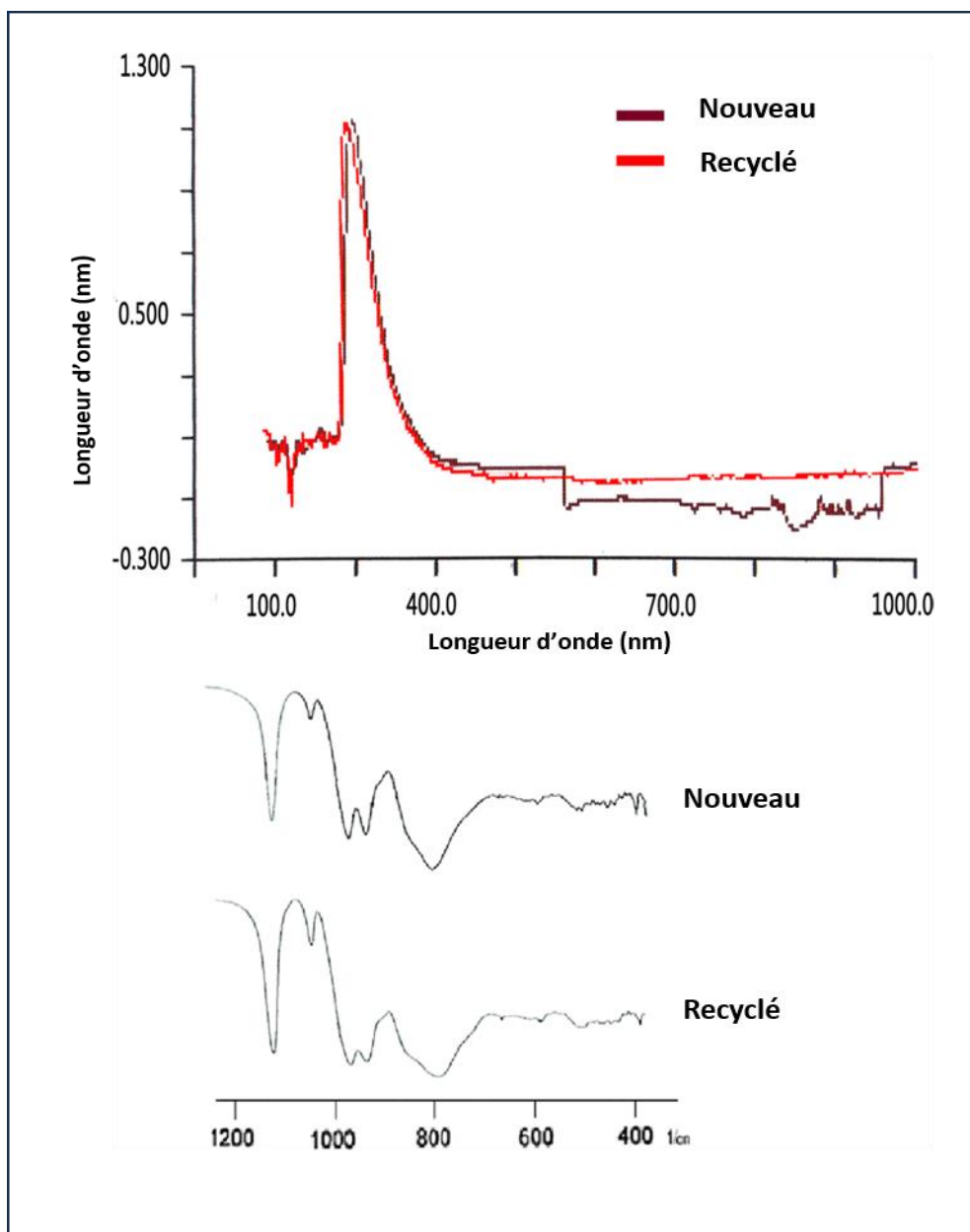


Figure V.15. Les spectres UV-Vis et IR des catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5Fe$ nouveaux et recyclés

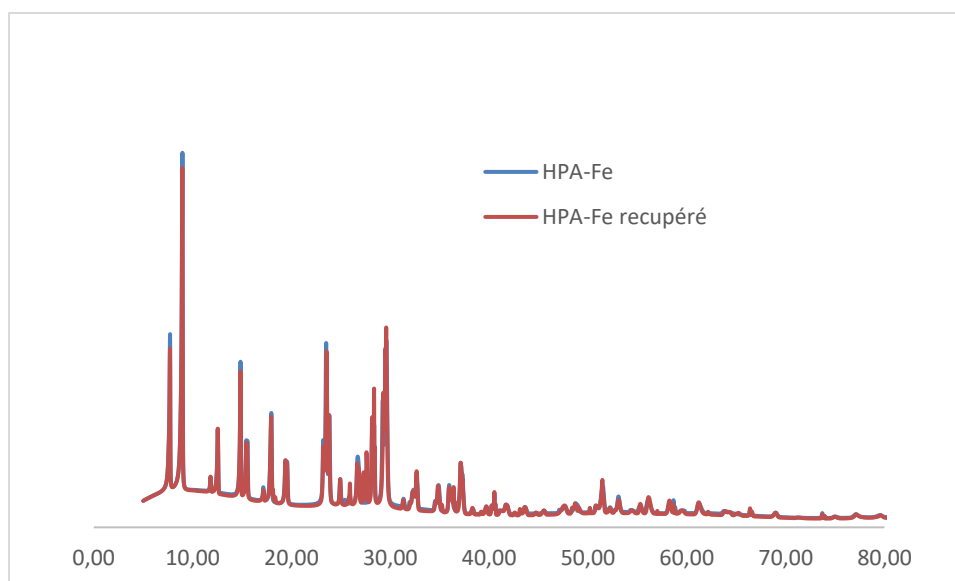


Figure V.16. Les diffractogrammes de DRX des catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5Fe$ nouveaux et recyclés

La figure (V.17) montre les performances catalytiques du catalyseur récupéré, après cinq cycles d'oxydation, du colorant BM par le procédé Fe-HPA/PS. Après le deuxième cycle, le catalyseur n'a pas présenté de perte significative de l'activité catalytique et l'efficacité de décoloration était de 100%. La dégradation du BM n'a diminué que de 100 à 97 % dans la troisième et quatrième cycles, tandis que la dégradation du BM a diminué de 100 à 90 % dans cinquième cycles.

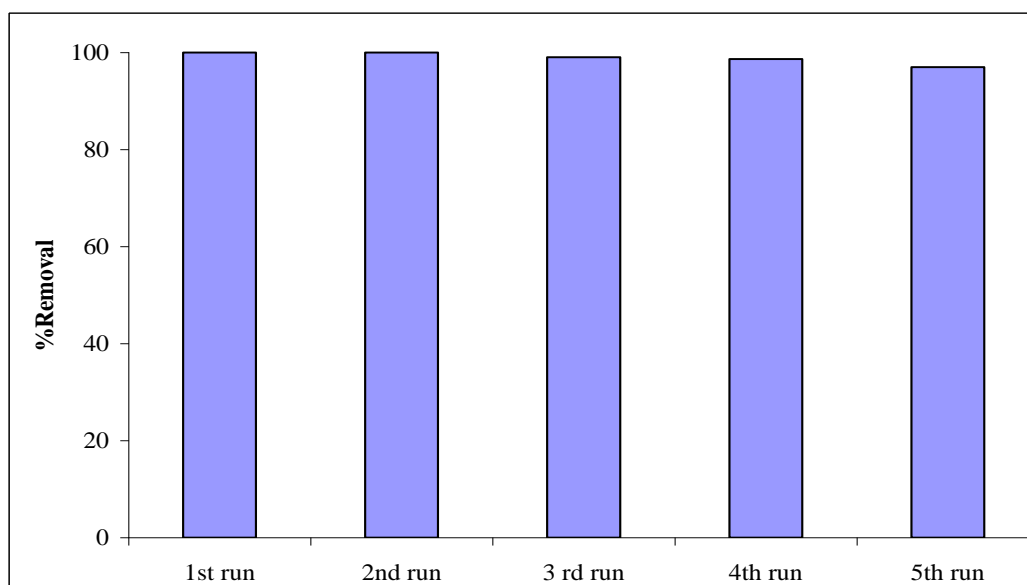
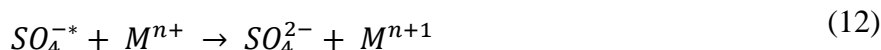
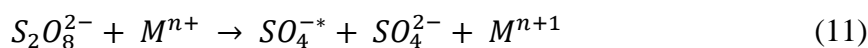


Figure V.17. Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.

V.2.3.5. Effet des différents catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X / K_2S_2O_8$ ($X = Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$)

La nature de catalyseur assure le bon déroulement du cycle catalytique. Récemment l'activation du PS médiée par les métaux de transition a reçu une grande attention, les métaux tel que Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} et le Ni^{2+} se sont avérées efficaces pour activer le PS et produire les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ eq [(11), (12)] pour la dégradation des contaminants [31].



La décoloration du Bleu de Méthyle a été étudiée en présence du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ et trois autres catalyseurs ($P_2W_{12}Mo_5X$, $X = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$), pour une concentration en colorant de 10 mg/L et aux conditions optimales faite dans l'étude de dégradation de BM par le système $P_2W_{12}Mo_5Fe / PS$.

Cette expérience a été réalisée dans le but de comparer les performances des catalyseurs synthétisés.

La figure (V.18) représente la variation de l'efficacité de décoloration du colorant selon la nature du catalyseur ajouté.

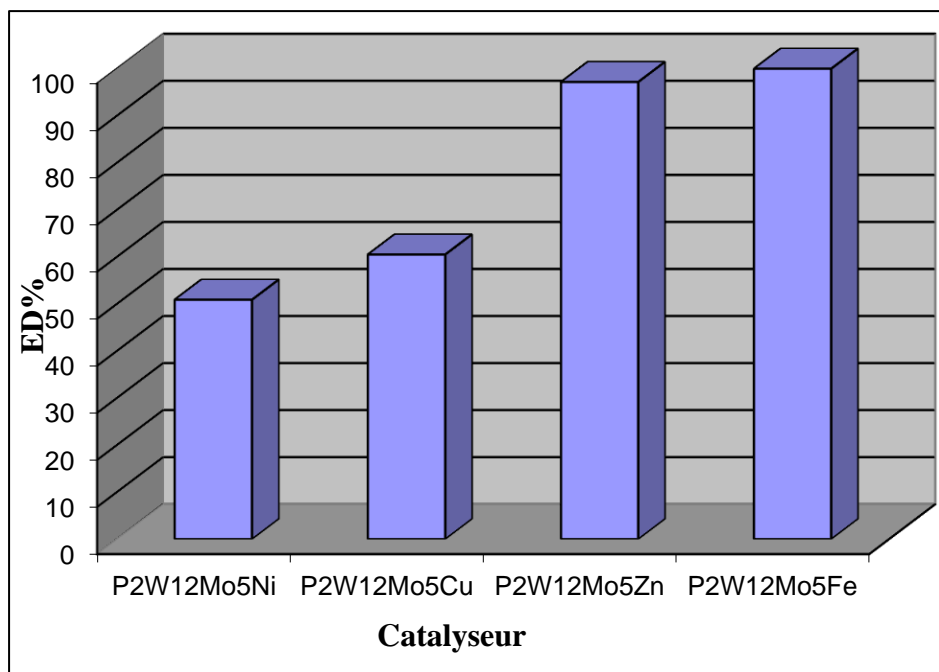
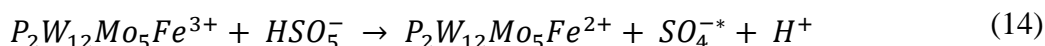
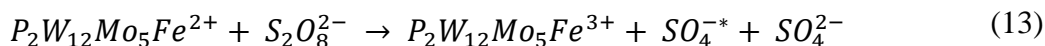


Figure V.18. Variation d'ED en fonction de différent catalyseur.

L'activité catalytique du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ est la plus élevée (l'efficacité de décoloration = 100%). Cependant, le catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Zn$ (l'efficacité de décoloration = 97,18 %) a montré moins d'activité catalytique que le $P_2W_{12}Mo_5Fe$ et moins que le $P_2W_{12}Mo_5Cu$ (l'efficacité de décoloration = 60,5 %). La faible activité du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Ni$ (le % d'élimination = 50,89 %) par rapport au catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ est en bon accord avec les études précédentes [32].

Comparé aux autres composés de métaux de transition, le composé du catalyseur substitué au fer a une forte capacité à former les ions $SO_4^{\cdot-}$ responsables de l'oxydation. Minisci et al. [33] ont indiqué que les composés organiques pourraient se rendre aux radicaux organiques via l'oxydation du $SO_4^{\cdot-}$ au cours du processus de dégradation. Les radicaux organiques pourraient favoriser la transformation du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Par conséquent, le $SO_4^{\cdot-}$, qui a été formé par le système $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}/PS$, pouvait éliminer complètement le colorant BM lorsque le Fe^{3+} était produit en continu à partir du Fe^{2+} qui était produit en continu à partir du Fe^{3+} en raison de la réduction des intermédiaires. Ainsi, nous pouvons proposer le mécanisme suivant :

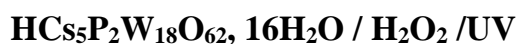


En utilisant le catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Zn$ on a obtenu une efficacité de décoloration égale à 97,18 %, cette étude doit être développée. Les oxydes à base de Cu se sont avérés efficaces pour l'élimination des polluants, et divers mécanismes ont été proposés. Le $SO_4^{\cdot-}$ est l'espèce active commune dans ce processus et produit via le transfert d'électrons de Cu^+/Cu^{2+} vers le PS. Le $SO_4^{\cdot-}$ peut oxyder le OH^- en OH^* . Les polluants peuvent être dégradés par le $SO_4^{\cdot-}$, OH^* et Cu^{3+} [34].

Dans cette étude, le $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}$ est plus efficace que celui de l'hétéropolyanion substitué par le cuivre $P_2W_{12}Mo_5Cu^{2+}$.

La capacité d'activation du PS par le complexe Ni^{2+} est faible par rapport aux autres complexes.

V.3. Dégradation photo-catalytique de Bleu de Méthyle par le système



V.3.1. Procédure expérimentale

L'évaluation de l'activité photo-catalytique du $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par un réacteur discontinu illuminé en utilisant l'énergie solaire (figure V.19), pour toutes les expériences, 250 mL du solution, à dégrader, est placé dans un réacteur de 1000 mL équipé par un agitateur magnétique, une masse de catalyseur a été ajouté à la solution du Bleu de Méthyle, avec agitation pendant 30 min, à l'obscurité pour atteindre l'équilibre du catalyseur avec le colorant (équilibre d'adsorption-désorption), puis la suspension obtenu a été exposé à l'irradiation solaire sous agitation magnétique, les prélèvement sont effectués, à des temps réguliers jusqu'à la fin de la réaction $t = 90$ minutes, puis l'analyse avec la spectroscopie UV-visible est effectué.

Les tests photo-catalytiques sont affectés dans un milieu liquide dans des conditions normales de pression et température.

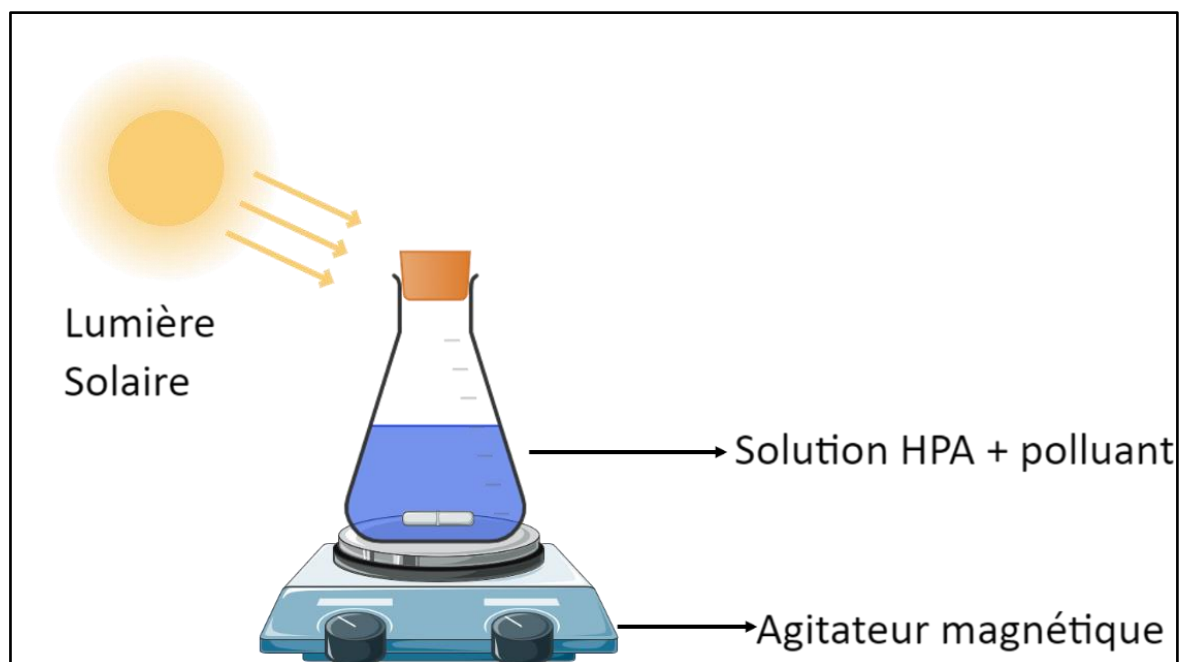


Figure V.19. Protocole Expérimental utilisé pour l'oxydation de BM par le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$.

V.3.2. Résultats et discussions

V.3.2.1. Influence des paramètres opératoires sur la réaction d'oxydation de Bleu Méthyle

La dégradation photo-catalytique du Bleu Méthyle, en utilisant le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$ / H_2O_2 / UV, en présence de l'hétéropolyanion $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$ est influencée par les paramètres suivants :

- Masse du catalyseur ;
- Concentration en H_2O_2 ;
- Concentration initiale du BM ;
- Nature de l'oxydant ;
- Nature du catalyseur ;
- Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau.

L'étude porte sur la détermination de l'efficacité de décoloration de Bleu Méthyle, qui est donnée par la relation qui a été exprimé précédemment.

a. Effet de masse de catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$

La masse optimale du catalyseur est un paramètre important à étudier pour éviter l'excès pouvant rendre le procédé moins rentable.

Dans cette étude, l'influence de la masse du catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$, sur la photo-dégradation du BM a été étudiée en solution, en variant la masse, du catalyseur en question, de 0 à 1g et en gardant les mêmes conditions expérimentales précédentes. En effet, les évolutions des efficacités de dégradation en fonction de la concentration du catalyseur sont illustrées dans la figure suivante :

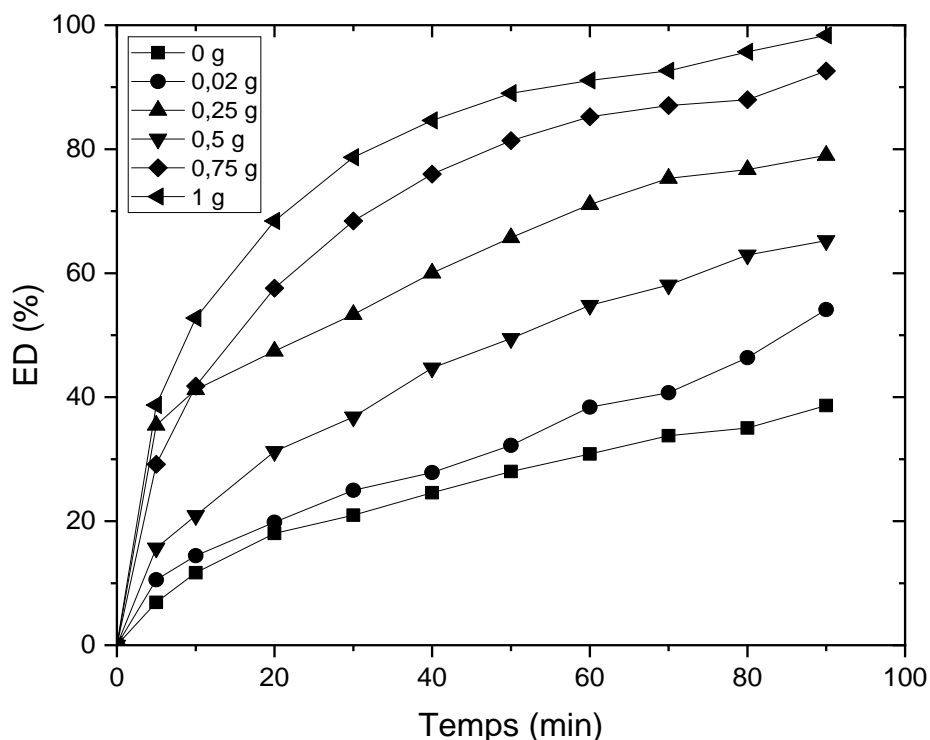


Figure V.20. Variation d'ED, en fonction du temps, pour différentes masses du catalyseur $\text{HCS}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$ (Conditions : $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$, $[\text{BM}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.92 \text{ mM}$).

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation du colorant BM croît avec l'augmentation de masse de catalyseur, les ED % sont estimées à 38.66, 54.12, 79, 65.24, 92.61, 98.36 % pour des masses 0, 0,02, 0,25, 0,5, 0,75, 1 g de $\text{HCS}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ respectivement.

En effet l'accélération de la dégradation du BM est due principalement à l'accélération des sites actifs du catalyseur. L'irradiation par la lumière visible peut générer plus d'électrons, ce qui peut favoriser la décomposition de H_2O_2 en OH^* pour la décomposition du colorant BM [35].

La photodégradation du BM est meilleure et rapide à une dose de catalyseur optimale égale à 1 g au bout de 90 minutes avec $\text{ED}\% = 98.36 \%$.

b. Effet de concentration de H_2O_2

La concentration du peroxyde d'hydrogène étant un facteur très important dans les procédés d'oxydation, nous avons déterminé sa valeur optimale afin d'améliorer l'efficacité du processus d'oxydation. La masse du catalyseur est fixée à 1 g et les concentrations en H_2O_2 utilisées sont de 2 mM; 3,92 mM et 7,84 mM.

La Figure V.21 représente l'efficacité de décoloration du BM pour différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

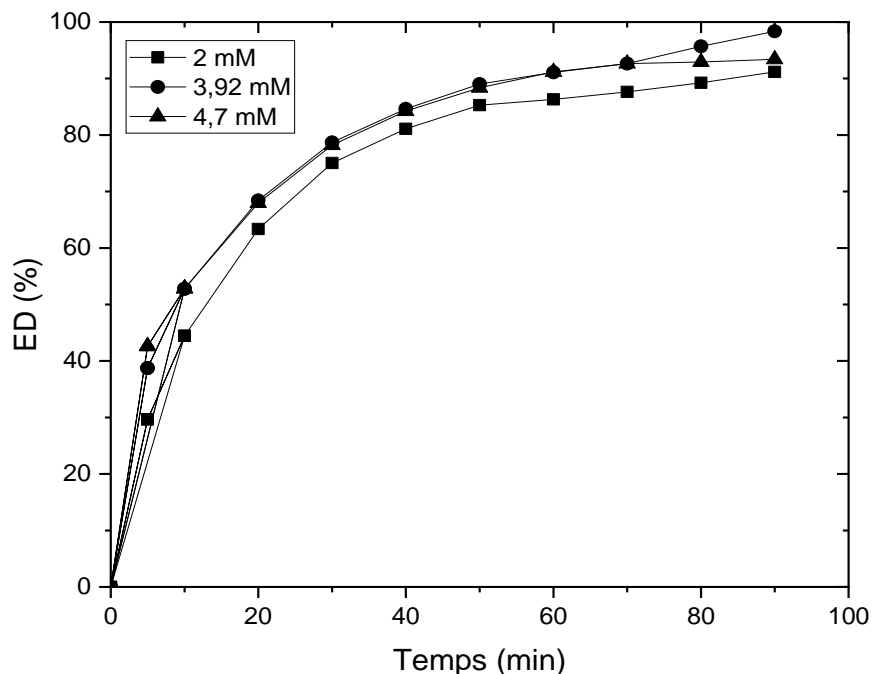
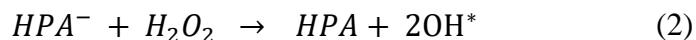
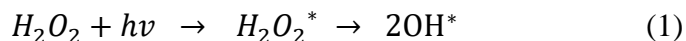


Figure V.21. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en H_2O_2
(Conditions : $V_{sol} = 250$ mL, $[BM]_0 = 10$ mg.L⁻¹, $m_{cat} = 1$ g, pH = 6, T = 25 °C)

Les résultats montrent que l'efficacité de décoloration du BM augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à une concentration optimale de 3,92 mM (ED = 98,36 %), au-delà de cette concentration l'ED diminue légèrement et atteint 95,18 % avec $[H_2O_2] = 4,7$ mM.

L'accélération de dégradation de BM par l'ajout de H_2O_2 s'explique par l'augmentation de taux de production des radicaux $\cdot OH$. Le taux de production d' $\cdot OH$ est un paramètre important dans le processus photocatalytique [36, 37]. Premièrement, la photo-décomposition de H_2O_2 augmente la production des radicaux $\cdot OH$ (équations 1) [38].

Et deuxièmement, la réduction de H_2O_2 , sous l'effet du hétéropolyanion ($HCS_5P_2W_{18}O_{62}$), produit les $\cdot OH$ comme représenté l'équation (2) [39], les hétéropolyanions excités (HPA^*) peut également réagir indirectement avec les substrats organiques via les radicaux hydroxyles $\cdot OH$. [40-42].



Le surdosage de la concentration en peroxyde d'hydrogène à un effet inverse sur l'efficacité de dégradation du colorant BM, et ce fait due au phénomène de piégeage des radicaux libres (OH^*) et les trous [43].

c. Effet de la Concentration du Bleu de Méthyle

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison, nous mettons l'étude de l'influence de la concentration initiale du BM sur le procédé de dégradation en premier lieu. Les figures ci-dessous présentent l'évolution de l'efficacité de divers systèmes catalytiques :

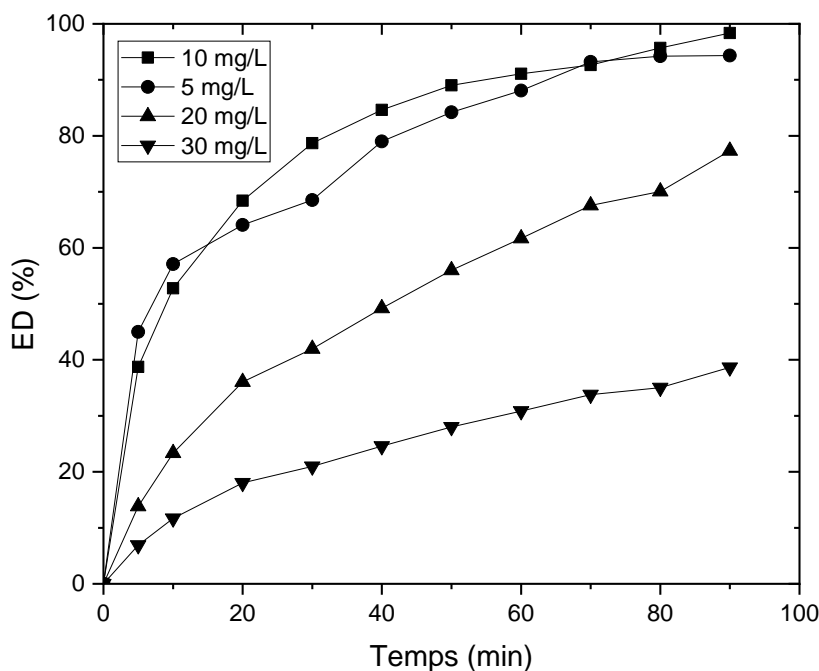


Figure V.22. Variation d'ED en fonction du temps, à différentes concentrations en BM

(Conditions : $V_{sol} = 250$ mL, $m_{cat} = 1$ g, $[H_2O_2] = 3.92$ mM, pH = 6, T = 25 °C).

D'après la figure V.22, on peut constater que plus la valeur de $[BM]_0$ est élevée, plus l'efficacité de dégradation est lente. Cela est probablement dû au fait qu'une teneur plus élevée en $[BM]_0$ entraîne une plus grande absorption de BM à la surface du catalyseur et moins de radicaux libres photoexcités par le catalyseur a été produits. De plus, la lumière UV se propage, de moins en moins, de photons qui participent au processus photocatalytique, d'une autre

manière des concentrations en colorant plus élevées augmentent la turbidité de la suspension, entraînant une diminution de la transmission de la lumière UV et des espèces photoactivées [44].

d. Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau

Les colorants sont souvent présents dans les rejets des usines de textiles avec multitude de composés organiques et inorganiques, qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence de carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, nitrates et d'autres anions minoritaires, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent. Les chlorures de sodium et les sulfates de sodium sont utilisés fréquemment comme agents d'épuisement ou de retard.

Afin de déduire l'influence des chlorures et les sulfates et les nitrates sur la photo-dégradation du BM par le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, des expériences réalisées et les résultats sont présentés sur la figure V.23.

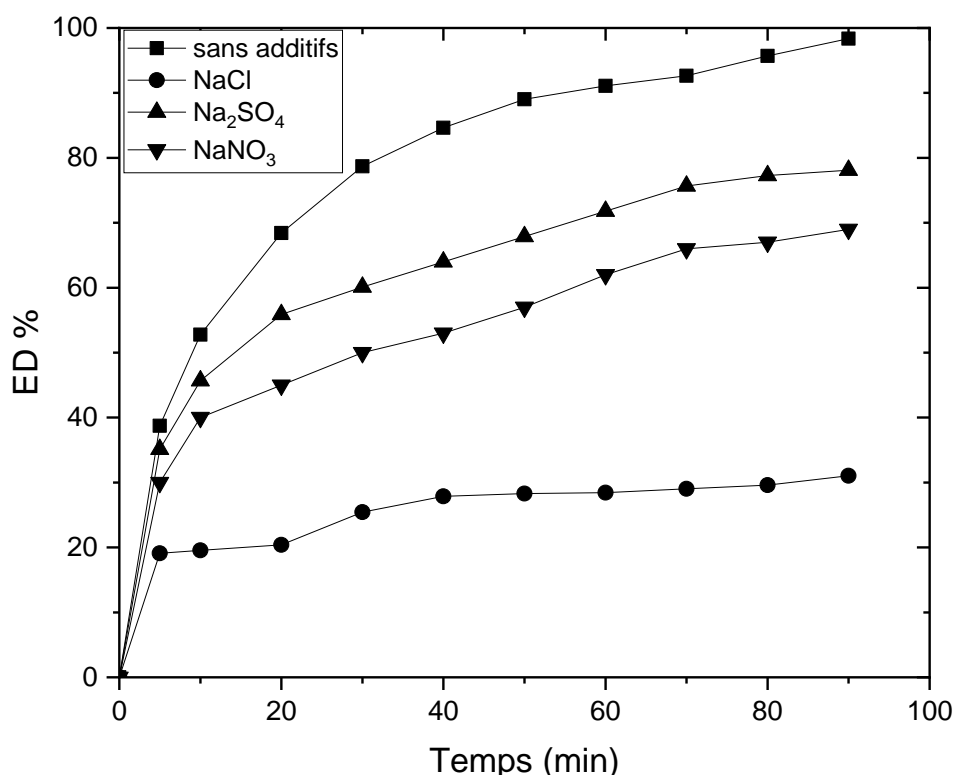
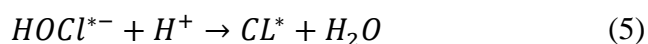
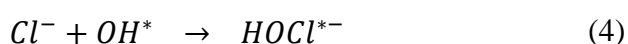
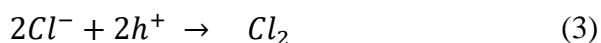


Figure V.23. Variation d'ED en fonction du temps en présence de différents anions inorganiques (Conditions : $V_{\text{sol}} = 250 \text{ mL}$, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.92 \text{ mM}$, $m_{\text{cat}} = 1 \text{ g}$, $[\text{NaCl}] = [\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaNO}_3] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

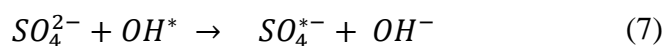
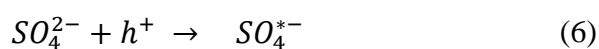
On remarque que les anions inorganiques ont un effet contraire sur la dégradation photocatalytique du colorant BM. Le taux de dégradation du BM est de 98,36 % par irradiation solaire pendant 90 min, mais diminue à 31,03%, 78,1% et 69 % en présence de NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ respectivement. L'inhibition de l'activité photocatalytique peut s'expliquer par le piégeage ionique des radicaux *OH. La réaction entre le chlorure et *OH est illustrée ci-dessous (équation 4, 5) [45].

L'effet inhibiteur peut également s'expliquer par une adsorption compétitive. Les anions sont adsorbés à la surface du catalyseur, bloquant les sites actifs [46].

La présence de ces ions sulfates, nitrates et chlorures dans la solution de colorant a inhibé la dégradation photocatalytique en raison de leur effet de piégeage sur la réaction des trous et des radicaux réactifs [47, 48]. La diminution de l'efficacité de la décomposition en présence d'ions chlorure est due aux propriétés de piégeage des trous par des ions chlorure (équation 3) [49, 50].



Les ions SO₄²⁻ réagit avec les trous (h⁺) et les radicaux hydroxyle (OH*) pour produire le radical anionique SO₄^{*-} comme indiqué dans l'équation. (6) et (7) : Puisque SO₄^{*-} est moins réactif que OH* ; en plus, un excès de SO₄²⁻ empêche la décomposition photocatalytique [51].



V.3.2.2. Effet des piégeurs des radicaux libres

Les espèces primaires réactives dans la dégradation photocatalytique du colorant BM a été étudié par l'utilisation des différents types de piégeurs d'espèces actives (scavengers : EtOH, TBA)

En général, l'absorption de la lumière par les (POM)s dans la bande de transfert de charge oxygène-métal (O → MCT) augmente leur capacité oxydative, et les (POM)s peuvent

oxyder divers polluants dans les environnements aquatiques par des mécanismes trou-électron similaires à ceux des mécanismes de photocatalyseur semi-conducteur [52].

La plupart des mécanismes proposés pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques en présence de POM se produit par les radicaux OH^* [53] qui sont indirectement générés par la réaction des POM excités avec l'eau [54] et le peroxyde d'hydrogène (schéma V.1) [55, 56].

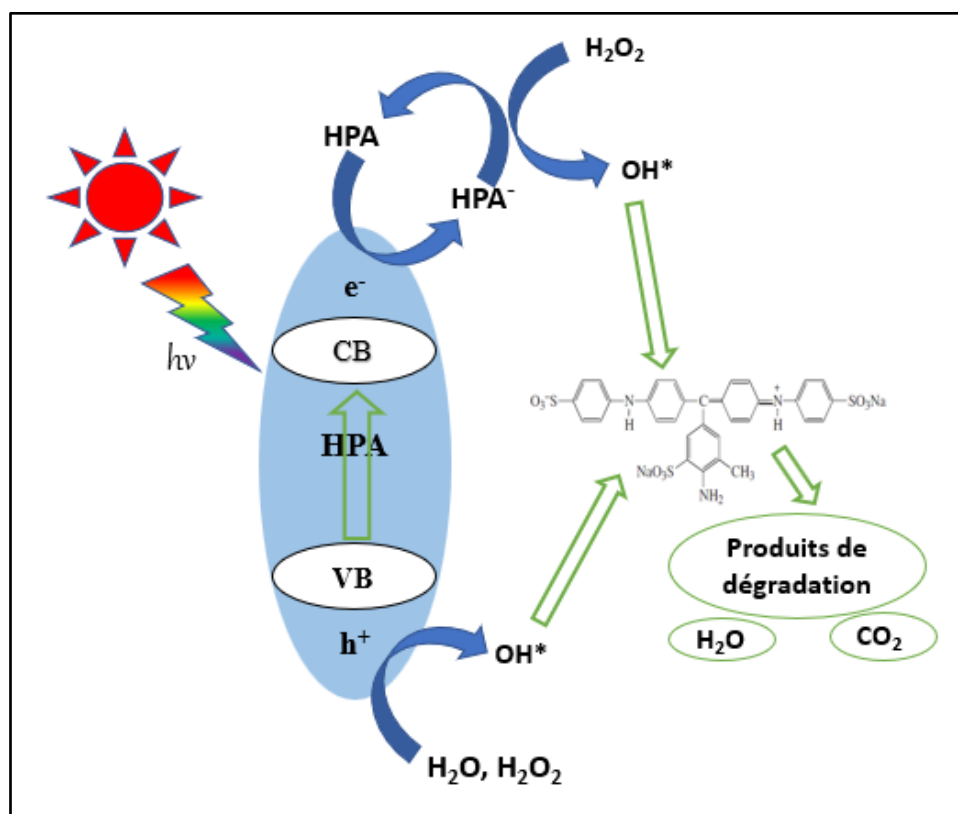


Schéma V.1. Le cycle photocatalytique proposé pour la dégradation de BM par les HPAs.

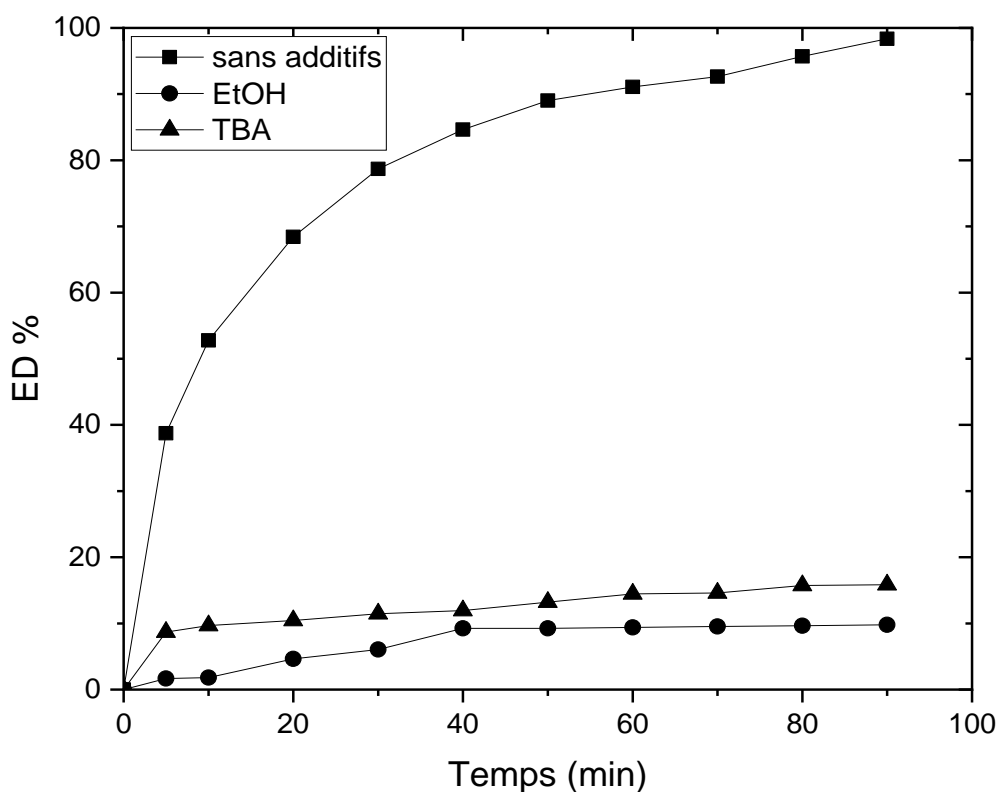


Figure V.24. Effet de différents piègeurs des radicaux libres sur la dégradation de BM au système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, $16\text{H}_2\text{O}$ / H_2O_2 /UV

Le EtOH et le TBA ont été utilisés pour étudier l'effet de la présence de piègeurs de radicaux sur la dégradation photocatalytique du BM en solution aqueuse (figure V.24). Dans cette série d'expériences, la concentration initiale de BM, la dose de catalyseur et la concentration de capteur de radicaux étaient respectivement de 10 mg/L, 1 g et 10^{-1} mol/L.

Il a été observé que l'efficacité de décoloration du BM diminuait en présence de tous les piègeurs de radicaux étudiés, confirmant que l'attaque des radicaux libres (OH^*) est le principal mécanisme qui contrôle la dégradation photocatalytique des colorants organiques.

V.3.2.3. Vérification de la stabilité du catalyseur après réaction

La stabilité et la réutilisation du catalyseur sont très importantes pour la commercialisation des catalyseurs. Une caractéristique intéressante des hétéropolyanions est que la structure intrinsèque du catalyseur est stable contre la dégradation oxydative. Le catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ peut être facilement séparé de la dispersion par simple centrifugation

après la réaction, facilitant le recyclage du catalyseur. Il a été, ensuite, utilisé pour les mêmes expériences pour l'élimination du colorant en question (figure V.25). Aucune perte significative de photoactivité du Cs-HPA n'a été observée lors de la dégradation photocatalytique du BM dans trois cycles consécutifs, indiquant une stabilité considérable du catalyseur dans les conditions actuelles.

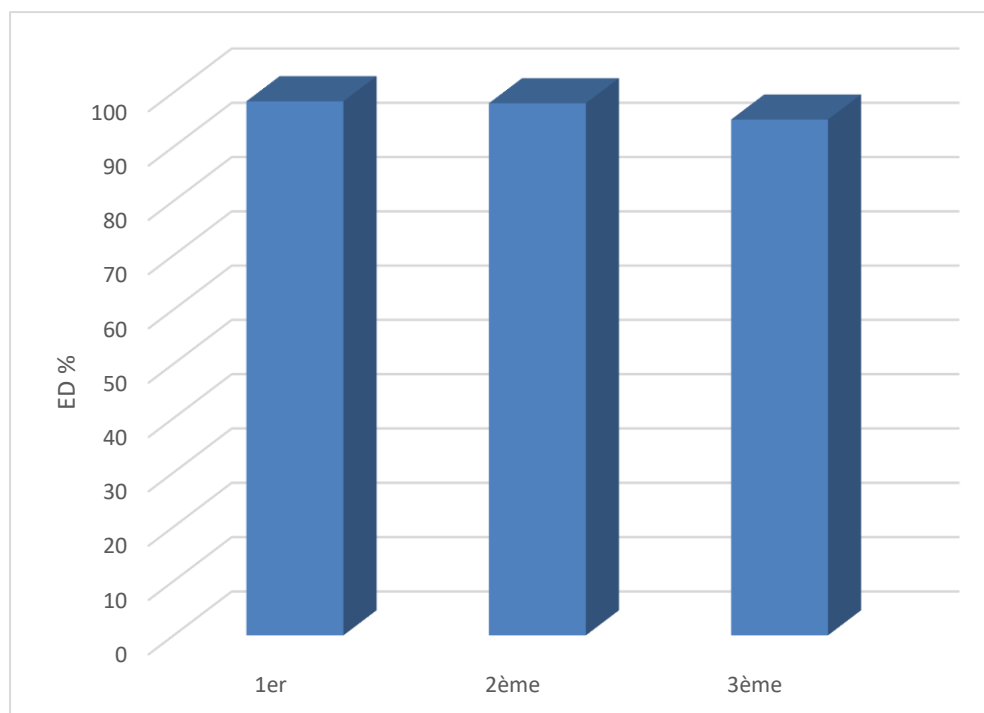


Figure V.25. Variation d'ED en fonction du temps, pour la performance catalytique du catalyseur récupéré.

V.3.2.4. Comparaison de dégradation de BM par le système $\alpha_2\text{p}_2\text{w}_{12}$

$\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 / \text{UV}$ et le système $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 16\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$

L'ajout d'une espèce oxydante forte telle que le peroxyde d'hydrogène et le persulfate à la suspension de catalyseur est une méthode connue pour améliorer le taux de l'oxydation photocatalytique [57, 58] et la réoxydation des hétéropolyanions photo-réduit [59]. L'effet du persulfate sur la dégradation photocatalytique du BM a été étudié et les résultats sont présentés à la figure V.26.

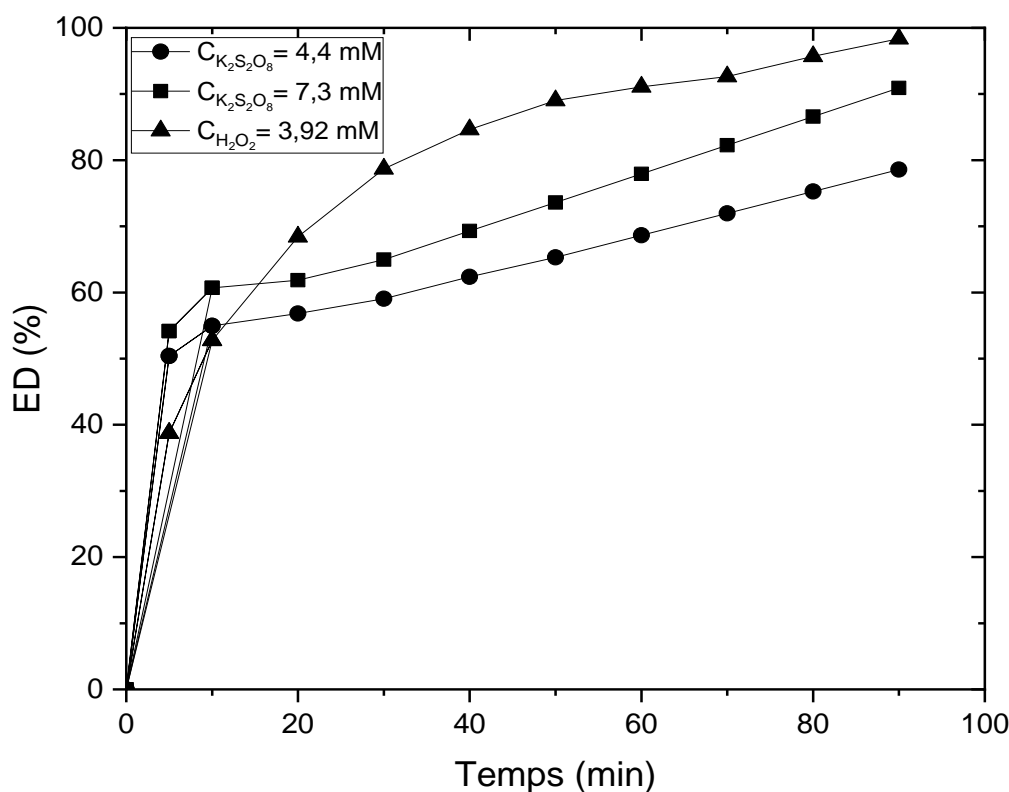


Figure V.26. Variation d'ED en fonction de la nature De l'oxydants.

La figure montre que l'efficacité de dégradation du système $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ / $K_2S_2O_8$ / UV croit avec l'augmentation de concentration initiale ajoutée de persulfate, il atteint 78,58 et 90,91 % pour une concentration en persulfate de 4,4 mM et 7,3 mM respectivement, et cela dut à l'augmentation de la production des radicaux sulfates (SO_4^-). Les résultats obtenus montrent l'importance de l'ajout d'oxydant dans le processus photocatalytique.

La figure (V.26) représentant l'efficacité de la décoloration de Bleu de Méthyle par les systèmes $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ / H_2O_2 / UV et $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ / $K_2S_2O_8$ / UV qui sont pratiquement différentes. Le système $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$, $16H_2O$ / H_2O_2 / UV présente les meilleures efficacités catalytiques.

V.3.2.5. Effet de la nature de catalyseur

La figure V.27 montre l'activité photocatalytique du système $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$ / H_2O_2 / UV et du le système $P_2W_{12}Mo_5Fe$ / H_2O_2 / UV sous la lumière du soleil. L'efficacité de dégradation du BM par rapport au $HCs_5P_2W_{18}O_{62}$ a atteint 98,36 après 90 min d'irradiation.

L'efficacité de la décomposition en utilisant du $P_2W_{12}Mo_5Fe$ était de 55,69 % sous la lumière du soleil, La décomposition de H_2O_2 et la génération des radicaux OH^* se fait par l'intermédiaire de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5Fe$ par la réduction du Fe^{2+} en Fe^{3+} , la récupération des Fe^{2+} par l' H_2O_2 est très lente, l'irradiation de la lumière solaire accélère la récupération des Fe^{2+} et la génération des électrons, ce qui peut faciliter la décomposition de H_2O_2 [60].

Les résultats ont montré que le système $HCS_5P_2W_{18}O_{62} / H_2O_2 / UV$ avait une bonne photo-réponse au rayonnement solaire. Les expériences ont confirmé l'excellente activité photocatalytique du $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ sous irradiation solaire simulée.

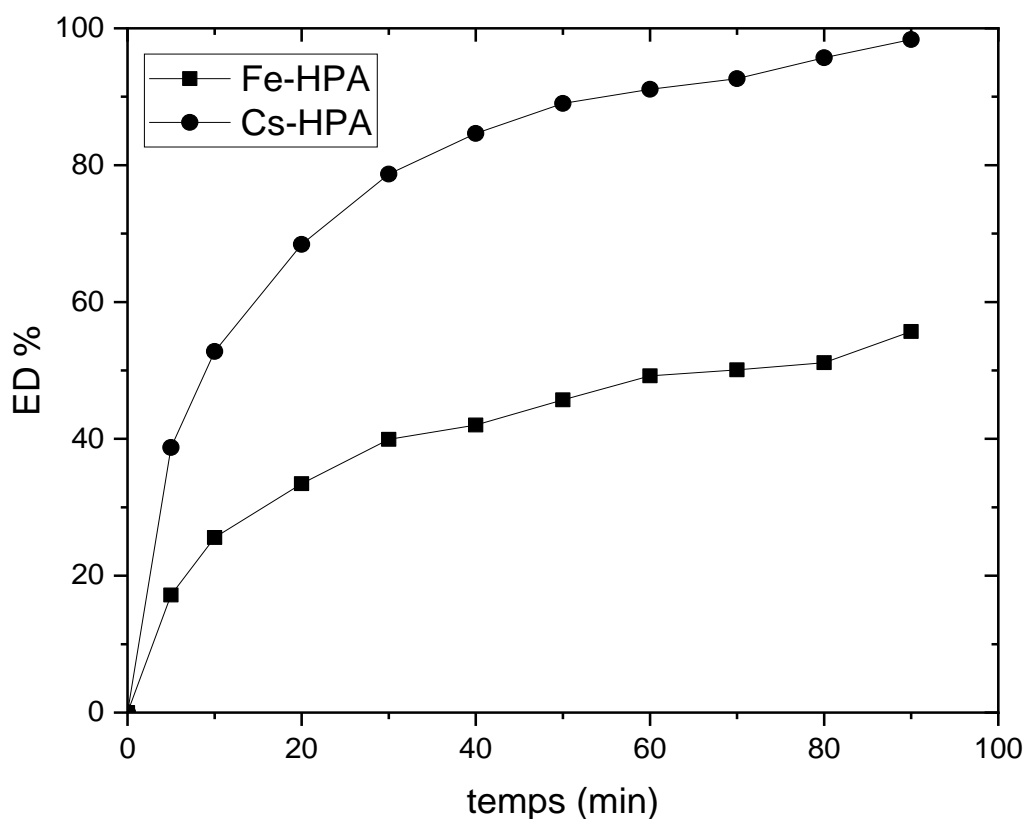


Figure V.27. Variation d'ED en fonction de différent Catalyseur.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'oxydation d'un colorant organique, qui est le bleu méthyle, en milieu aqueuse par le persulfate de potassium en présence des hétéropolyanions de type Dawson

Dans la première partie, l'étude de la dégradation du colorant BM a été réalisée en utilisant le système catalytique $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$, les résultats obtenus sont les suivants :

- La dégradation du BM est efficace sous l'action des radicaux hydroxyles (OH^*) et sulfates ($SO_4^{\cdot-}$) qui sont produits dans le milieu réactionnel après activation de persulfate par l'hétéropolyanion.
- La dégradation du BM atteint 100% après 30 min dans les conditions opératoires suivant : $m_{cat}=1g$, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM, $pH=6$, pour une concentration $[BM]=10$ mg/L. Dans ce système les radicaux hydroxyles (OH^*) et sulfates ($SO_4^{\cdot-}$) sont définis comme espèces actives responsable aux dégradations du BM.
- La réutilisation du catalyseur a été fait avec succès, l'étude montrent que le $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ est stable après le deuxième cycle.
- Le procédé le plus efficace avec un rendement le plus élevé a été trouvé à l'utilisation de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ par rapport les autres catalyseurs $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X$ ($X = Cu, Zn, Ni$).
- L'efficacité de dégradation des deux systèmes catalytiques $P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2$ et $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$ sont pratiquement différent et le système $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$ présent les meilleures efficacités.

Dans une deuxième partie, l'étude de la dégradation du colorant BM par la photocatalyse solaire a été réalisée en utilisant le système catalytique $HCS_5P_2W_{18}O_{62} / H_2O_2 / UV$ aux conditions normales de pH et température ($T^\circ=25^\circ C$, $pH=6$), les résultats obtenus montrent que :

- L'efficacité de dégradation de BM atteint 98.36 % après 90 min avec 1 g de catalyseur et 3.92 mM d' H_2O_2 , les OH^* sont les principaux espèces actives dans la réaction d'oxydation.
- Une significatif dégradation du BM en présence des ions persulfate comparable avec celle en présence d' H_2O_2 notent que le dernier montre l'efficacité de dégradation la plus élevé.

- Les anions inorganiques NO^{3-} , Cl^- et SO_4^{2-} ont un effet inhibiteur sur la dégradation du BM, qui est attribué à une combinaison d'activité de piégeage des radicaux et des trous.
- Finalement, le test photocatalytique du système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ a été réalisé, pour faire une comparaison au niveau de performance des différents procédés avec celle du $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, le dernier a des performance photocatalytique plus élevé que le système $\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_5\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, et sa est compatible avec la littérature, il est connue que le catalyseur $\text{HCs}_5\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ avait des propriétés excellent en domaine de la photocatalyse sous l'irradiation Uv-Vis ou solaire.

Références bibliographiques

- [1]. Mizuno, Noritaka, and Makoto Misono. "Heteropolyanions in catalysis." *Journal of molecular catalysis* 86.1-3 (1994): 319-342.
- [2]. Abbessi, Mostefa, et al. "Dawson type heteropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca (molybdotungstovanado) diphosphates. α -1, 2, 3-[P₂MM'₂W₁₅O₆₂] n-(M, M'= Mo, V, W): Syntheses of new related compounds." *Inorganic Chemistry* 30.8 (1991): 1695-1702.
- [3]. Egzar, H.K.; Mashkour, M.S.; Juda, A.M. (2013) Study the Photodegradation of Aniline Blue dye in aqueous Phase by using Different Photocatalysts. *Asian Trans Basic Appl Sci*, 03(2): 26-33.
- [4]. Pare, B.; Soni, A.; Bhagwat, V.W. (2008) Kinetics of reduction of aniline blue dye using zero-valent iron (Fe⁰). *Rasayan J. Chem*, 1(2): 413-420.
- [5]. Liang, C., Bruell, C. J., Marley, M. C., Sperry, K. L., 2004. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. *Chemosphere* 55(9), 1213–1223.
- [6]. Yan, J.; Lei, M.; Zhu, L.; Anjum, M.N.; Zou, J.; Tang, H. (2011) Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate. *J Hazard Mater*, 186(23): 1398-1404.
- [7]. Zhou, L.; Zheng, W.; Ji, Y.; Zhang, J.; Zeng, C.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Yang, X. (2013) Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic (III) and diuron in aquatic system. *J Hazard Mater*, 263: 422-430.
- [8]. Wang, C.-W.; Liang, C. 2014 Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chem Eng J*, 254: 472–478.
- [9]. Pulicharla, R., Drouinaud, R., Brar, S. K., Drogui, P., Proulx, F., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution. *Chemosphere*, 207, 543–551. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.05.134.
- [10]. Vicente, F.; Santos, A. Romero A. Rodriguez, S. (2011) Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method. *Chem Eng. J*, 170: 127-135.
- [11]. Xu, X.-R.; Li, X.-Z. (2010) Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separ. Purif. Technol*, 72: 105-111.

- [12]. M. T. Pope, *Heteropolyand IsopolyOxometalate*, Springer, (1983).
- [13]. Pulicharla, R.; Drouinaud, R.; Brar, S.K.; Drogui, P.; Proulx, F.; Verma, M.; Surampalli R.Y. (2018) Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution. *Chemosphere*,207: 543–551.
- [14]. Bechiri, O.; Abbessi, M.; Ouahab, L. (2012) The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts. *Res Chem Intermed*, 39(7): 2945–2954.
- [15]. Liang, C.; Wang, Z.-S.; Bruell, C. J. (2007) Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66(1): 106–113.
- [16]. Wang, C.-W.; Liang, C. 2014 Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. *Chem Eng J*, 254: 472–478.
- [17]. Xu, X.-R., Li, X.-Z., 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separ. Purif. Technol.* 72, 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.01.012>.
- [18]. Liu, M.M., Hou, L.A., Li, Q., Hu, X.J., Yu, S.L., 2016. Heterogeneous degradation of tetracycline by magnetic Ag/AgCl/modified zeolite X-persulfate system under visible light. *RSC Adv.* 6, 35216–35227.
- [19]. Hu, J.Y., Tian, K., Jiang, H., 2016. Improvement of phenol photodegradation efficiency by a combined g-C₃N₄/Fe(III)/persulfate system. *Chemosphere* 148, 34–40.
- [20]. Ma, Y., Chen, F., Yang, Q., Zhong, Y., Shu, X., Yao, F., ... Zeng, G. (2018). Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered doubled hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate. *Journal of Environmental Management*, 227, 406–414. doi:10.1016/j.jenvman.2018.08.030.
- [21]. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., and Ross, A. B. (1988). “Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}_2^-$) in aqueous solution.” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513–780.
- [22]. Clifton, C. L., and Huie, R. E. (1989). “Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, $\text{SO}_4\bullet^-$. Alcohols.” *Int. J. Chem. Kinet.*, 21(8), 677–687.
- [23]. Ma, Y., Chen, F., Yang, Q., Zhong, Y., Shu, X., Yao, F., Zeng, G. (2018) Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered doubled hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate, *J Environ Manage.*227: 406–414.

- [24]. Bechiri, O.; Abbessi, M.; Ouahab, L. (2012) The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts. *Res Chem Intermed*, 39(7): 2945–2954.
- [25]. Malik, P. K., and S. K. Saha. "Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst." *Separation and purification technology* 31.3 (2003): 241-250.
- [26]. H. J. Ramirez, C.A. Costa, L.M. Madeira, G. Mata, M. A. Vicente, M.L. Rojas-Cervantes, A. J. Lopez Peinado, R.M. Martin-Aranda, Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71 (2007) 44-56.
- [27]. W.P. Kwan, B.M. Voelker, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton like systems, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 1150–1158.
- [28]. W. Luo, L.H. Zhu, N. Wang, H.Q. Tang, M.J. Cao, Y.B. She, Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Environmental Science and Technology*, 44 (2010) 1786–1791.
- [29]. M. Neamtu, C. Catrinescu, A. Kettrup, Effect of dealumination of iron (III) exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 149-157.
- [30]. Tabai, A; Bechiri, O; Abbessi, M. (2017) 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* 883–89.
- [31]. Lu, Y; Yang, Xingxing; Xu, Lu; Wang, Zhan; Xu, Yunfeng; Qian, G. (2016) Sulfate radicals from Fe³⁺/persulfate system for Rhodamine B degradation, *Desalination and water treatment*, 1-10.
- [32]. Anipsitakis, G.P.; Dionysiou, D.D. (2004) Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants. *Environ Sci Technol*, 38(13):3705–3712.
- [33]. Minisci, F; Citterio, A. (1983) Electron-transfer processes: Peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry, *Acc. Chem. Res*, 16: 27–32.
- [34]. Li, W; Wu, Y; Yuanzhe, G · Shengtao Xing. (2019) Mechanism of persulfate activation with CuO for removing cephalexin and ofloxacin in water. doi.org/10.1007/s11164-019-03919-9.
- [35]. Chen, Yang; Yao, Zhixiao; Miras, Haralampos N.; Song, Yu-Fei (2015). Modular Polyoxometalate-Layered Double Hydroxide Composites as Efficient Oxidative

- Catalysts. Chemistry - A European Journal, 21(30), 10812–10820. doi:10.1002/chem.201501214
- [36]. Xiang Q J, Yu J G, Wong P K. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 357(1): 163.
- [37]. Yu J G, Wang W G, Cheng B, Su B L. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders by hydrothermal surface fluorination treatment. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(16): 6743.
- [38]. Zhang Y, Wong J W C, Liu P, Yuan M. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO₂ particles. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 191(1-3): 136.
- [39]. Yang, Bing; Pignatello, Joseph J.; Qu, Dong; Xing, Baoshan (2015). Reoxidation of Photoreduced Polyoxotungstate ([PW₁₂O₄₀]⁴⁻) by Different Oxidants in the Presence of a Model Pollutant. Kinetics and Reaction Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(6), 1055–1065. doi:10.1021/jp510036x
- [40]. Zhang Y, Wong J W C, Liu P, Yuan M. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO₂ particles. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 191(1-3): 136
- [41]. M. Mylonas, A. Hiskia, E. Androulaki, D. Dimotikali and
- [42]. E. Papaconstantinou, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 437–440.
- [43]. Badvi, Khadije, and Vahid Javanbakht. "Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles." *Journal of Cleaner Production* 280 (2021): 124518.
- [44]. Yajun WANG; Kecheng LU; Changgen FENG (2011). Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. , 29(9), 866–871. doi:10.1016/s1002-0721(10)60557-1.
- [45]. Liang H C, Li X Z, Yang Y Z, Sze K H. Effects of dissolved oxygen, pH, and anions on the 2,3 dichlorophenol degradation by photocatalytic reaction with anodic TiO₂ nanotube films. *Chemosphere*, 2008, 73(5): 805.
- [46]. Xia X H, Xu J L, Yun Y. Effects of common inorganic anions on the rates of photocatalytic degradation of sodium dodecylbenzenesulfonate over illuminated titanium dioxide. *J. Environ. Sci.*, 2002, 14(2): 188.
- [47]. J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, *Chemosphere* 55 (2004) 715–723.
- [48]. N.M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4754–4764.

- [49]. S. Iguchi, K. Teramura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 17995–18003.
- [50]. Y. Shi-ying, C. Ying-xu, L. Li-ping, W. Xiao-na, *J. Environ. Sci.* 17 (2005) 761–765.
- [51]. S. Chen, Y. Liu, *Chemosphere* 67 (2007) 1010–1017.
- [52]. A. Hiskia, A. Mylonas, E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 62–69).
- [53]. S. Kim, H. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6402–6411.
- [54]. A. Mylonas, A. Hiskia, E. Androulaki, D. Dimotikali, E. Papaconstantinou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 437–440.
- [55]. Streb, Carsten. "New trends in polyoxometalate photoredox chemistry: From photosensitisation to water oxidation catalysis." *Dalton Transactions* 41.6 (2012): 1651-1659.
- [56]. Colmenares, Juan Carlos; Xu, Yi-Jun (2016). [Green Chemistry and Sustainable Technology] Heterogeneous Photocatalysis || Heteropolyacid-Based Heterogeneous Photocatalysts for Environmental Application. , 10.1007/978-3-662-48719-8(Chapter 3), 63–107. doi:10.1007/978-3-662-48719-8_3
- [57]. Y. Wang, C.-s. Hong, *Water Res.* 33 (1999) 2031–2036
- [58]. S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni, I. Poullos, *Chemosphere* 60 (2005) 372–380.
- [59]. Yang, Bing; Pignatello, Joseph J.; Qu, Dong; Xing, Baoshan (2015). Reoxidation of Photoreduced Polyoxotungstate ($[PW_{12}O_{40}]^{4-}$) by Different Oxidants in the Presence of a Model Pollutant. Kinetics and Reaction Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(6), 1055–1065. doi:10.1021/jp510036x.
- [60]. Liang, Chuan; Liu, Yuhui; Li, Kun; Wen, Jie; Xing, Shengtao; Ma, Zichuan; Wu, Yinsu (2017). Heterogeneous photo-Fenton degradation of organic pollutants with amorphous Fe-Zn-oxide/hydrochar under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*, 188(), 105–111. doi:10.1016/j.seppur.2017.07.027

Conclusion Générale

Ce travail de thèse, a pour objectif de synthétiser et de caractériser des catalyseurs hétéropolyanioniques de type Dawson, substitués aux différents métaux de transition, en vue d'une application dans le traitement des eaux polluées par des substances toxiques (colorant textile).

En effet, des composés mixtes hétéropolyanioniques ($P_2W_{12}Mo_5O_{62}X$ ($X = Cu, Zn, Fe, Ni$), $HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$) sont synthétisés avec succès et la caractérisation de ces derniers a été réalisée en utilisant les différentes analyses spectroscopiques (IR, UV, ^{31}P , ...etc).

Les analyses UV-Vis et IR ont montré que tous les hétéropolyanions préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. La RMN du ^{31}P a montré que les hétéropolyanions synthétisés sont purs. Ces analyses ont confirmé la formation des différents hétéropolyanions.

L'incorporation du césium (Cs), dans la structure hétéropolyacide $H_6P_2W_{18}O_{62}, 24H_2O$ pour le composé ($HCS_5P_2W_{18}O_{62}, 16H_2O$), a été confirmée par EDS et DRX. Les Voltammogrammes reflètent parfaitement le remplacement des protons $H_6P_2W_{18}O_{62}, 24H_2O$ par les atomes de Césium.

Ensuite, l'application des hétéropolyanions synthétisés, dans le traitement des eaux polluées par un colorant toxique, à savoir : Bleu de Méthyle (BM), a été réalisée.

La première partie d'application, la dégradation du BM, par le système $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$, a été effectuée.

La dégradation du BM atteint 100%, après 30 min, dans les conditions opératoires suivantes :

- La masse optimale du catalyseur égale à 1g ;
- La concentration optimale en $K_2S_2O_8^{4-}$ égale à 0,015 mM ;
- La concentration en H_2O_2 qui favorise l'oxydation ;
- pH initial de la solution de BM égale à 6 ;
- La concentration du polluant (colorant) est de 10mg/L.

Dans ce système les radicaux hydroxyles (OH^*) et sulfates (SO_4^{-*}) sont définis comme espèces actives responsable à la dégradation du BM.

La récupération et la réutilisation, du catalyseur en question, a été réalisé avec succès (le catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ est stable après le deuxième cycle).

L'activité catalytique du catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$ a été comparés avec d'autres catalyseurs, substitués aux métaux de transition et possédant la même matrice de Dawson, $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X$ ($X = Cu, Zn, Ni$). Le meilleur résultat a été trouvé avec l'utilisation de catalyseur $P_2W_{12}Mo_5O_{62}Fe$.

D'une autre part, nous avons comparé la dégradation du BM par les deux systèmes catalytiques à savoir : $P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2$ et $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$. Les résultats montrent que le système $P_2W_{12}Mo_5Fe / K_2S_2O_8$ présent les meilleures efficacités.

Dans une deuxième partie d'application, l'étude de la dégradation du colorant BM par la photocatalyse solaire a été réalisé en utilisant le système catalytique $HCS_5P_2W_{18}O_{62} / H_2O_2 / UV$.

Le catalyseur $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ possède une performance photocatalytique significatif pour la photodégradation de BM dans les conditions normales du pH et de température ($T^\circ=25^\circ C$, $pH=6$).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation de BM atteint 98,36 %, après 90 minutes de contact, en utilisant 1 g du catalyseur et 3.92 mM d' H_2O_2 .

L'activité catalytique du système photocatalytique a été comparé en ajoutant le persulfate comme agent oxydant au lieu de l' H_2O_2 , les résultats montrent une amélioration significative l'efficacité de dégradation, en présence des ions persulfate, comparable avec celle en présence d' H_2O_2 .

Les additifs inorganiques ont, pratiquement, un effet négatif sur le procédé de dégradation photocatalytique.

D'une autre part, le test photocatalytique du système $P_2W_{12}Mo_5Fe / H_2O_2 / UV$ a été réalisé, pour faire une comparaison au niveau de performance des différents procédés avec celle du $HCS_5P_2W_{18}O_{62} / H_2O_2 / UV$, ce dernier a des performance photocatalytique plus élevé que le premier système, et sa est compatible avec la littérature, il est connu que le catalyseur $HCS_5P_2W_{18}O_{62}$ avait des propriétés excellent en domaine de la photocatalyse sous l'irradiation UV-Vis ou solaire.

Finalement, cette étude démontre que l'utilisation des hétéropolyanions de type Dawson, dans des procédés d'oxydation avancés, est un moyen vert et économique pour dépolluer les eaux polluées par les colorants organiques.

ANNEXES



Activation of persulfate by transition substituted Wells-Dawson-type heteropoltungstomolybdates to degrade a toxic dye in aqueous solution

Amina Medkour¹ · Ouahiba Bechiri¹ · Salima Lachter¹

Received: 20 July 2020 / Accepted: 24 November 2020 / Published online: 3 January 2021
© King Fahd University of Petroleum & Minerals 2021

Abstract

The main objective of this work is to study the degradation of the blue methyl dye (BM) in an aqueous solution by the $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}Fe)^{7-}/K_2S_2O_8$ process. The blue methyl is an acid dye which is very toxic to the environment; it is mainly used in the dyeing industry. $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}Fe)^{7-}$ is a Dawson-type Fe (III)-substituted heteropolyanion. The effects of the various experimental parameters of the dye degradation reaction were investigated. The optimum conditions had been determined, and it was found that the efficiency of the degradation obtained after 30 min of the reaction was about 100% under the following operating conditions: the initial pH = 6; $[K_2S_2O_8]_0 = 0.01$ mM; catalyst mass = 1 g; for a concentration of dye $[BM]_0 = 10$ mg/L. The stability, the recycling and the reuse of the catalyst and their performance were also confirmed, and the decolorization mechanism of the BM by the PS-based process was proposed. The comparison of % Removal of the BM by $P_2W_{12}Mo_5Fe/S_2O_8^{2-}$ and $P_2W_{12}Mo_5Fe/H_2O_2$ was studied. The effect of other Dawson-mixed heteropolyanions such as $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}X)^{n-}$ ($X = Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}$) on the dye oxidation at a room temperature was evaluated. Compared with other heteropolyanions, the highest discoloration efficiency (100%) is obtained using Wells–Dawson-type heteropolyanion iron-substituted $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5O_{61}Fe)^{7-}$ as a catalyst.

Keywords Water treatment · Dawson-type heteropolyanions · Persulfate · Activation · Blue dye methyl · H_2O_2 · Stability and the reuse of the catalyst

1 Introduction

The freshwater constitutes of 1% of the total water on earth. This percentage is available for the human use and the rest of the ecosystem. However, the quality of the available quantity, potentially usable by humans (0.1%), has been deteriorating irreversibly. The exceeded production capacity is due to an increase in the amount of the liquid, solid and gaseous toxic discharges [1]. In addition, the presence of the dyestuff in the textile waste can pose a serious threat to the environment when it is released without treatment [2]. According to the statistics, the average discharge of the dye materials from the industrial sectors is 30,000–150, 000 tons per a

year worldwide [3]. Therefore, it is exceptionally important to remove these dangerous and harmful dyes from the wastewater before its release into the sea or into the watercourses [4, 5].

Various techniques can be used for the removal of the organic pollutants, such as the physical mass transfer methods (the settling, the precipitation and the adsorption of the pollutants on the activated carbon), the incineration or the biological path way [6, 7]. However, the experiments have shown that all these solutions are either ineffective on the scale of the actual pollution situation, or they are cost-intensive, and they may produce a source of a secondary pollution (the sludge formation) [4]. The chemical oxidation is considered as a “clean” and effective alternative for the removal of the toxic dyes. There are several processes using traditional oxidants (the hydrogen peroxide, the potassium or the sodium persulfate, dichloride derivative, the hypochlorous acid, the ozone, the dibromide, the dioxide or the chlorine, the permanganate potassium, etc.).

✉ Ouahiba Bechiri
bechirio@yahoo.fr

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



The persulfate (PS) is generally favored for the degradation of the organic pollutants found in water due to its greater stability and solubility in water, its strong oxidative properties and the absence of harmless reaction products. In addition, its low affinity for the natural organic matter leads to a better degradation of the organic pollutants in water [8].

It has been reported that the PS can be activated by the heat [9], the transition metal ions and minerals [10], the bases, the ultraviolet radiation [11] or other means of producing the sulfate radicals.

(SO₄⁻) and the hydroxyl (·OH). These two radicals have a high potential oxidation and can decompose the majority of the most recalcitrant organic compounds into biologically degradable molecules or mineral compounds such as CO₂ and H₂O [12, 13]. However, many activated oxidation methods have drawbacks, such as the heat (the need to increase the temperature) and the ultraviolet light (it requires an additional energy). The transition metals such as the Cu, the Fe and the V are shown to be effective for the PS activators.

However, there were no research reports done before on application of transition metal-substituted Wells–Dawson heteropolytungstomolybdates (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₁X)ⁿ⁻ (X = Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺), as catalyst for oxidation of organic compounds by K₂S₂O₈.

This research focuses on the study of the PS activation by the heteropolyanionic complexes, synthesized from the addition of the metal ions Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, to the phosphomolybdotungstic lacunary compound (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₂)¹⁰⁻, to remove the organic dye (methyl blue) (Fig. 1) from an aqueous solution. This reaction is a part of the wastewater treatment operation by potentially removing the hazardous organic compounds.

The blue methyl was chosen because it is an acid dye with a high toxicity for the environment. It is a water-based dye (highly soluble) and suitable for the direct dyeing of wool or cotton. Thus, it is widely used in the dyeing industries and its presence in the industrial wastewater significantly contributes to the environmental pollution. Due to its stability, it can remain in the water for a long time and also it is very soluble in water [14, 15].

Therefore, this study aims to evaluate the efficiency degradation of the MB by K₂S₂O₈ using a

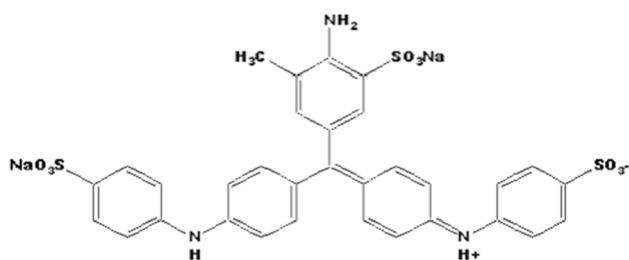


Fig. 1 Chemical structure of methyl blue

Dawson-type Fe(III)-substituted heteropolyanion (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₁Fe)⁷⁻ which is a species having been the subject of an effective use as a catalyst in an oxidizing organic dyes (methyl orange and blue black naphthol), by H₂O₂ in an aqueous solution [16, 17], while the possible recovery of the catalyst after a reaction was checked.

The present study focuses on the influence of the following parameters: the catalyst mass, potassium persulfate concentration, the initial dye concentration and the pH of the solution. The stability, the recovery and the reusability of the catalyst are also analyzed. In addition, a comparison of % Removal of the BM by P₂W₁₂Mo₅O₆₂Fe/K₂S₂O₈ and P₂W₁₂Mo₅Fe/H₂O₂ The process is given. Finally, the effect of the P₂W₁₂Mo₅O₆₂X/K₂S₂O₈ (X = Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺) is discussed.

2 Materials and the methods

2.1 Chemicals

The blue methyl (abbreviation: BM; class: azo, C.I. number: 42780, molecular formula: C₃₇H₂₇Na₂S₃O₉) was used as a model compound. It is also known as: [the blue aniline, the blue soluble 3 M, the blue china, the blue marine and the blue acid 22]. The blue methyl was supplied by Biochem (Germany). Figure 1 presents its molecular structure.

Potassium peroxydisulfate (K₂S₂O₈) and 35% of hydrogen peroxide (H₂O₂) were purchased from Aldrich (Germany). All the other reagents (NaOH or H₂SO₄) used in this study were of an analytical grade. First, the dye solution of 100 g/L was readied with a distilled water and used throughout the experiment process.

2.2 Catalysts preparation and the characterization

2.2.1 Preparation

The solutions (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₁)¹⁰⁻, (αP₂W₁₂Mo₆O₆₂)⁶⁻ and (αP₂W₁₈O₆₂)⁶⁻ were prepared according to the methods described in the literature [18–20]. The substituted heteropolyanions (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₁)¹⁰⁻, (X = Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) were prepared with the lacunary compound (α₂P₂W₁₂Mo₅O₆₁)¹⁰⁻ according to the method presented in the literature. The purity was confirmed by NMR ³¹P spectroscopy.

2.2.2 Characterization by FTIR spectroscopy

The IR spectra were recorded in 1% weight of the HPA in a KBr pellet on a spectrophotometer (Shimadzu, Japan). Table 1 indicates a comparison between the IR characteristics of the main synthesized hetero polyanions.

Table 1 IR vibration frequencies of different heteropolyanions synthesized

| Heteropoly-anions | vaP–O _a | vasM=O _d | vasM–O _b –M | vasM–O _c –M |
|--|--------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| α P ₂ W ₁₈ | 1090 | 960 | 912 | 780 |
| P ₂ W ₁₂ Mo ₆ | 1090 | 960 | 915 | 780 |
| α ₂ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ | 1080–1053 | 933 | 803.2 | 805 |
| α ₂ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ [–] Ni | 1081 | 937 | 913 | 800 |
| α ₂ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ [–] Cu | 1078.1 | 935.4 | 914.2 | 889.2 |
| α ₂ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ [–] Fe | 1080 | 945 | 915 | 790 |
| α ₂ P ₂ W ₁₂ Mo ₅ [–] Zn | 1078.1 | 934.4 | 913.4 | 886.2 |

In the tungstophosphates, the most characteristic IR band shifts correspond to the P–O vibrations between 1200 and 1000 cm^{–1}. These shifts characterize the vacancy [21, 22]. With metal ions Fe³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ and Cu²⁺ added into the vacancy, the whole symmetry is restored. (The area of the bands P–O becomes similar to that observed on the spectrum of the saturated species (α₂P₂W₁₂Mo₆O₆₁)^{6–}).

2.3 Catalytic degradation experiment

The dye oxidation (the blue methyl) was prepared in a 1000-ml discontinuous volume reactor. The volume of the analyzed solution was fixed at 250 ml for all experiments. The blue methyl solution (30 mg/L) was first introduced at a room temperature. Once the solution was homogeneous, a mass of a potassium persulfate and a mass of catalyst were added. Then, the obtained pH of the solution was adjusted using a solution of H₂SO₄ (0.1 M) for the acidic medium and a solution of NaOH (0.1 M) for the basic medium.

The reaction was carried out at a room temperature (range 20–25 °C) under moderate agitation. To follow the kinetics of the blue methyl oxidation, a sample was collected.

The dye concentration was determined from their absorbance characteristics in the UV–Vis range with the calibration method. And a JENWAY UV–Vis spectrophotometer was used. For the measurement, the maximum absorption (λ_{max} = 585 nm) wavelength [14] of dye was determined by the measurement of its absorbance at various wavelengths. The resolution of the wave length and bandwidth was 1 nm and 0.5 nm. The cell used during the experiments was made of 1-cm-thick quartz.

3 Results and discussion

3.1 Catalytic activity evaluation

The oxidation of the BM by the K₂S₂O₈ using (α₂P₂W₁₂Mo₅FeO₆₁)^{7–} as a catalyst was studied according to the following factors: the mass of the catalyst, the initial pH of the solution, the K₂S₂O₈ concentration and the dye concentration. The % Removal rate was determined as follows [23]:

$$\text{The \% Removal} = (C_i - C_f) / C_i \cdot 100 \quad (1)$$

where C_i is the initial dye concentration and C_f is the final dye concentration.

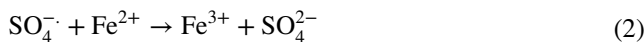
3.2 Effect of the reaction parameters on the catalytic activity

3.2.1 Effect of the mass of the catalyst

The influence of the catalyst mass (α₂P₂W₁₂Mo₅FeO₆₁)^{7–} on the catalytic oxidation efficiency of the blue methyl was determined for the masses between 0.5 g and 1 g at neutral pH. The results are summarized in Fig. 2. % Removal of the dye without the catalyst (m_{cat} = 0 g) equals to 30%.

After a 30-min reaction time, the % Removal (Fig. 2) showed that the increase in the catalyst mass increases the % Removal when increasing the catalyst mass up to an optimal value of 1 g (the % Removal is estimated to 50%, 56.9% and 74.18% at 0.5 g, 0.8 g and 1 g, respectively, of the catalyst). When the added catalyst mass exceeds the value of 1 g, the % Removal of BM decreases to 67.09% corresponding to the mass of the catalyst that equals to 1.5 g. In addition, the excessive addition of the catalyst has a negative effect on the dye degradation. This phenomenon has already been investigated in other research studies [24], where the Fe₃O₄ nanoparticles were used to activate the PS for the degradation of the sulfamonomethoxine. The results show that when the Fe₃O₄ nanoparticles are excessive, they quench the radicals.

The results of this study indicate that excess of catalyst consumed sulfate radicals and was not conducive to the BM oxidation in an aqueous system. These results are justified by the presence of the parasite reactions that consume the sulfate radicals [Eq. (2)].

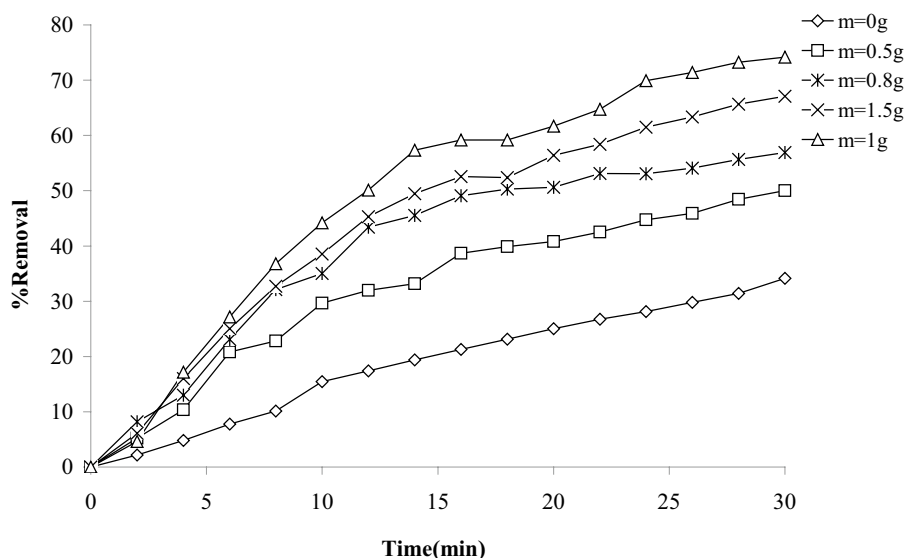


Therefore, 1 g is the optimum mass of the catalyst.

3.2.2 Effect of the K₂S₂O₈ concentration

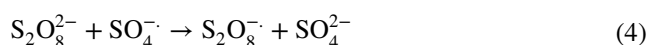
The persulfate ion S₂O₈^{2–} is one of the most powerful oxidizing agents in an aqueous solutions. It belongs to the family

Fig. 2 Effect of the mass of the catalyst on MB oxidation using PS/P₂W₁₂Mo₅Fe system ($C_0 = 30$ mg/L, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM, pH=6, $T = 25$ °C)



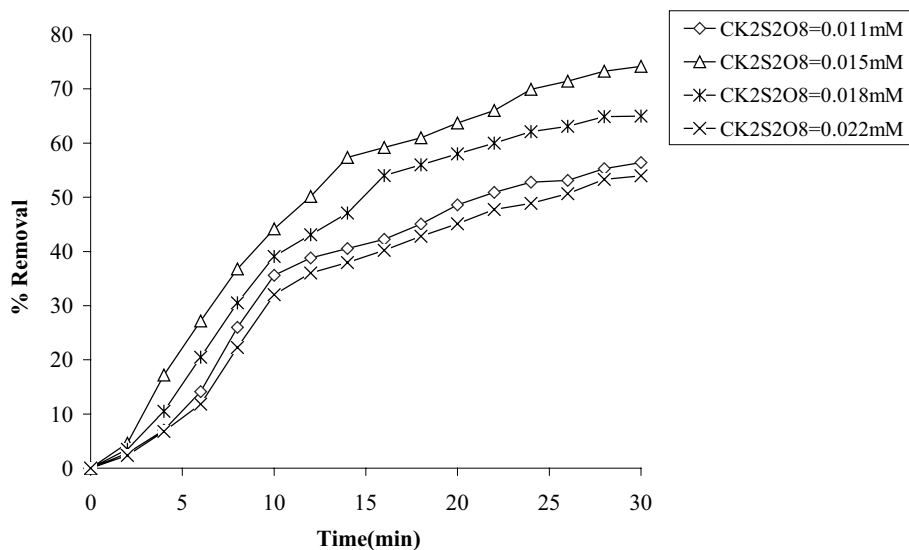
of the peroxides with a standard potential of 2.01 V/ENH. The persulfate is a stronger than the H₂O₂ ($E^\circ = 1.78$ V/ENH). However, the persulfate must be used along with the catalysts to perform effectively. The persulfate reacts with these catalysts by generating the ($SO_4^{\cdot-}$) sulfate radical, which has a very high potential oxidation ($SO_4^{\cdot-}$, $E^\circ = 2.6$ V/ENH) [25–27].

The activation and the concentration of the PS play a critical role in the enhancement of the ($SO_4^{\cdot-}$). In the classical Fenton/Fenton-like redox reactions, the optimization of the oxidant concentration is essential to avoid a competitive side-reaction free radical scavenging upon the excessive addition of the PS. Under these conditions, the $SO_4^{\cdot-}$ would also be consumed by the PS as illustrated below [22]:



The influence of the persulfate potassium on the oxidation of 30 mg/L BM was examined by varying the concentration of the $K_2S_2O_8^{-4}$ (0.011 mM; 0.015 mM; 0.018 mM; 0.022 mM). Figure 3 shows the efficiency evolution of the P₂W₁₂Mo₅Fe/S₂O₈⁻² catalyst system used. It can be seen that the initial slopes of the curves increase considerably by increasing the $K_2S_2O_8^{-4}$ concentration from 0.011 to 0.015 mM. The BM degradation reached the following efficiency values 56.43% and 74.18%, respectively, after 30 min of the oxidation.

Fig. 3 Effect of the initial $K_2S_2O_8$ concentration on MB oxidation using PS/P₂W₁₂Mo₅Fe system ($C_0 = 30$ mg/L, $m_{cat} = 1$ g, pH=6, $T = 25$ °C)



Furthermore, the increase in $K_2S_2O_8^{-4}$ concentration had an effect on the degradation of the dye. The % Removal decreased to 65 and 53.94%, for the same interval of time, with $K_2S_2O_8^{-4}$ concentration equal to 0.018 mM and 0.022 mM, respectively. Several studies have reported that there is an optimum persulfate concentration [28, 29].

An increased activation of the PS did not show a corresponding increase in the BM degradation. This is due to the fact that a higher generation of $SO_4^{\cdot-}$ might act as a scavenger itself as given in Eq. [(3), (4)].

3.2.3 Effect of the initial pH solution (pH₀)

The pH of the reaction solution plays a crucial role in the efficiency oxidation of the Fenton and Fenton-like treatment systems. Therefore, a series of the experiments were carried out to study the pH effect on the efficiency of the blue methyl discoloration by $P_2W_{12}Mo_5Fe/PS$ system, starting from a value of the pH = 3 up to pH = 8. The pH adjustment was done using NaOH or H_2SO_4 . The final removal efficiencies were 64%, 70.45%, 74.18% and 61.01% at pH 3, 4, 6 and 8, respectively, as shown in Fig. 4.

Generally speaking, the acidic pH values enhance the solubilization of the Fe complexes and hence the catalytic oxidation efficiency. The previous studies have indicated that the pH solution has a strong effect on the production of the free radicals and the oxidative degradation of the organic contaminants. For example, Pulicharla et al. [30] evaluated the degradation efficiency of the chlortetracycline (CTC) antibiotic by the PS/ Fe^{2+} and the PS/ZVI. The best result was obtained in the acidic medium.

However, when using the $P_2W_{12}Mo_5Fe/PS$, the best removal efficiency was obtained at a neutral pH. These results are in an agreement with the previous studies [16],

where the optimum pH value for the orange methyl dye oxidation with $P_2W_{12}Mo_5Fe/H_2O_2$ system was achieved at pH = 6. This result can be explained by the stability of the catalyst at this pH. Moreover, the instability of the catalyst, in an acidic medium (pH = 3), explains the decrease of the removal efficiency. In alkaline solution (pH = 8), the removal efficiency was decreased due to the scavenging of the $SO_4^{\cdot-}$ by $(\cdot OH)$ (Eq. 5) [31].



3.2.4 Effect of the blue methyl concentration

The effectiveness of the catalytic system increased with the increase in the concentration of the blue methyl, and it is initially introduced into the medium reaction. When the latter was of the order of 10 mg/L, the complete elimination of the blue methyl was observed in 30 min. The removal efficiency of the BM decreased from 100 to 58% with increasing the concentration of the BM from 10 to 50 mg/L as it is illustrated in Fig. 5.

The presumed reason for this result is that, when the initial concentration of the colorant increases, the $SO_4^{\cdot-}$ radical concentrations remain constant for all the colorant molecules and hence the discoloration efficiency decreases [27, 32].

3.2.5 Mechanisms of the reaction

It is dispensable to verify the primary reactive species in the pollutants degradation. The previous studies from the literature have stated that the $SO_4^{\cdot-}$ and the $(\cdot OH)$ radicals would both participate in the degradation of the pollutants [33, 34]. Quenching the experiments using EtOH and TBA as a

Fig. 4 Effect of the initial solution pH on MB oxidation using PS/ $P_2W_{12}Mo_5Fe$ system ($C_0 = 30$ mg/L, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM, $m_{cat} = 1$ g, $T = 25$ °C)

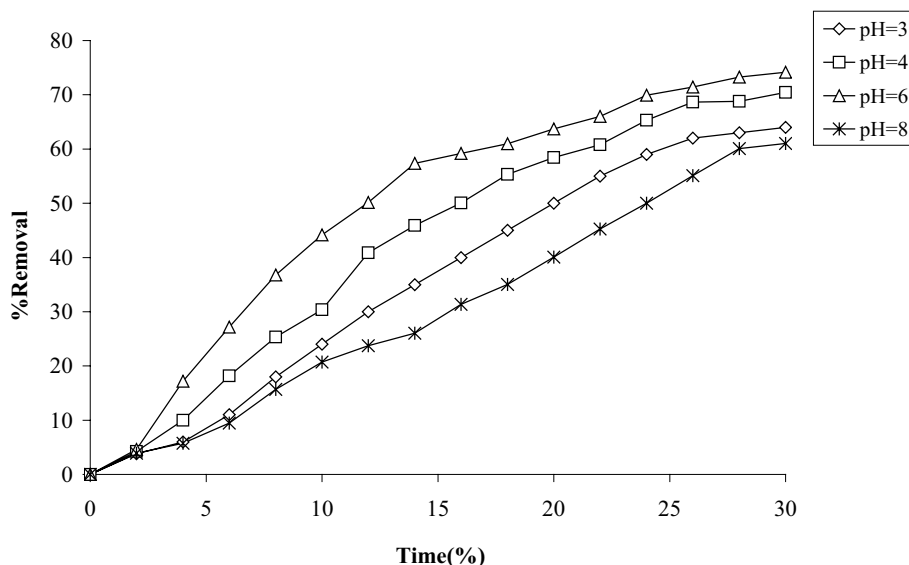
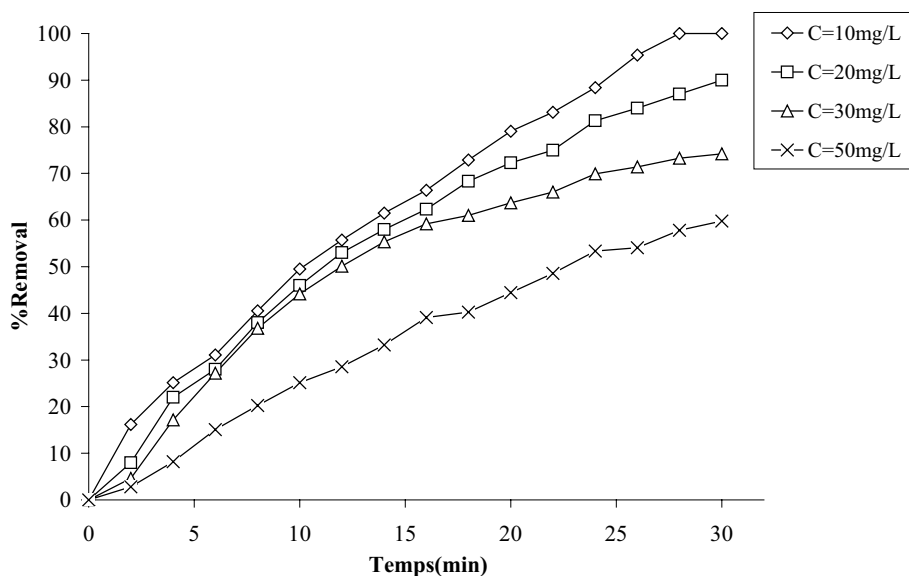


Fig. 5 Effect of the initial dye concentration on MB oxidation using PS/P₂W₁₂Mo₅Fe system ([K₂S₂O₈]=0.015 mM, *m*_{cat}=1 g, pH=6, *T*=25 °C)



radical scavenger was firstly performed to check whether the radicals were responsible for the observed decolorization, to understand the decolorization mechanism of the BM by the PS-based process.

It is known that the sulfate and the hydroxyl radicals have been commonly scavenged with the ethanol, whereas the TBA is used to quench the (\cdot OH) radicals only according to the higher rate constant reaction between the TBA, the (\cdot OH) ($3.8\text{--}7.6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and the lower with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals ($4\text{--}9.1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [34].

Figure 6 shows a significant inhibition in the BM degradation from 100 to 30% in the presence of the ethanol; while it is limited with the addition of the TBA, the degradation decreases slightly from 100 to 68%. These results confirm that the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ are the main active species responsible for the BM

degradation and it should be generated by the reaction between the persulfate and the Fe-HPA system based on Eq. (14).

Hence, the (\cdot OH) is not the primary reactive species for the BM degradation, but it has a role in the degradation Of the BM and it should be generated by the reaction between the PS and the H₂O or the OH⁻ [Eq. (6) and (7)] [35]. This result is confirmed by the equation assumed previously.

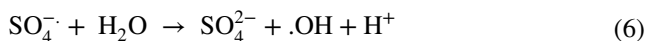
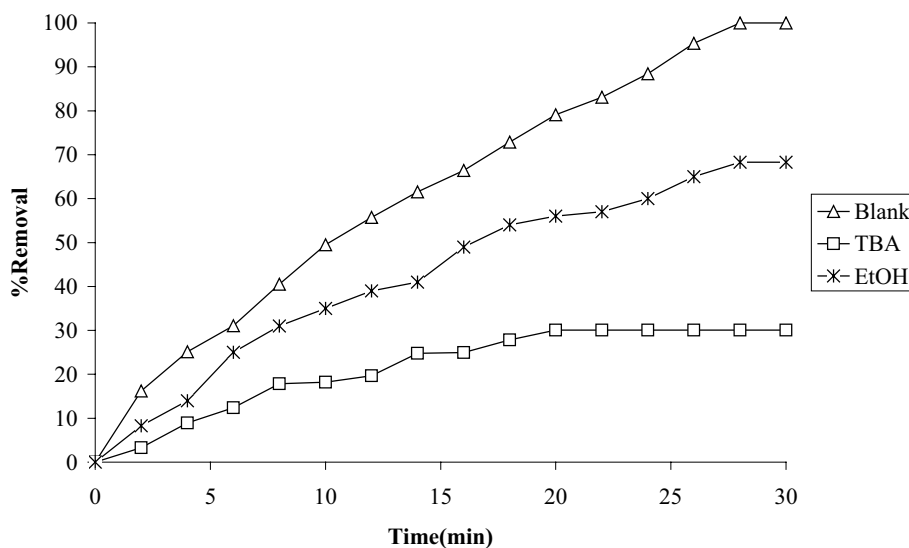


Fig. 6 Effect of different radical scavengers on MB degradation in using PS/P₂W₁₂Mo₅Fe



3.3 Stability, recovery and the reusability of the catalyst

The recovery and reuse of the catalysts is a very important issue from an economic and industrial point of view. Therefore, an interesting feature of the POMs is that the catalyst structure is stable to the oxidative degradation, which allows recovering them after the reaction. The stability of the $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst during the dye degradation is confirmed by the UV–Vis spectra (Fig. 7).

In this study, the $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst was recovered after the reaction to check its stability. The precipitation is the method used by adding a mass of the KCl in the solution [23]. Then, the precipitate was washed with a KCl saturated solution and dried outdoors for the subsequent experiment. In addition, the comparative UV–Vis spectra for the new and used examples in Fig. 8a further suggest the strength of the material after the reaction, which confirms the excellent reusability and stability of the Fe-HPA system. The IR spectrum of the recovered heteropolyanion (Fig. 8b) is identical to that of the initially heteropolyanion added. We can therefore conclude that the catalyst remains stable and robust after the reaction.

Figure 9 shows the catalytic performance of the recovered catalyst after five cycles through the oxidation of the BM dye by the Fe-HPA/PS process. After the second cycle, the catalyst did not exhibit a significant loss of the catalytic activity and the % of the degradation was 100. The BM degradation decreased only from 100 to 97% in the fourth and fifth cycles, while the BM degradation decreased from 100 to 90%.

Fig. 7 Stability of $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst during MB degradation using PS/ $P_2W_{12}Mo_5Fe$ system

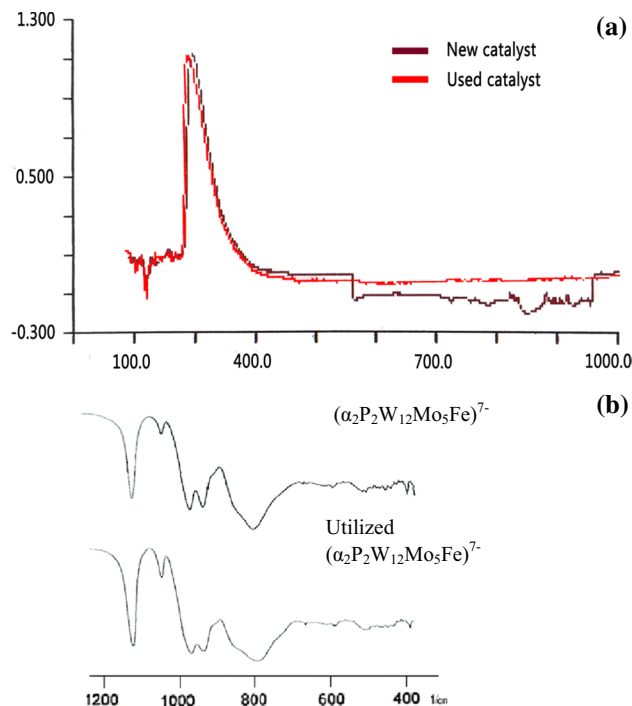
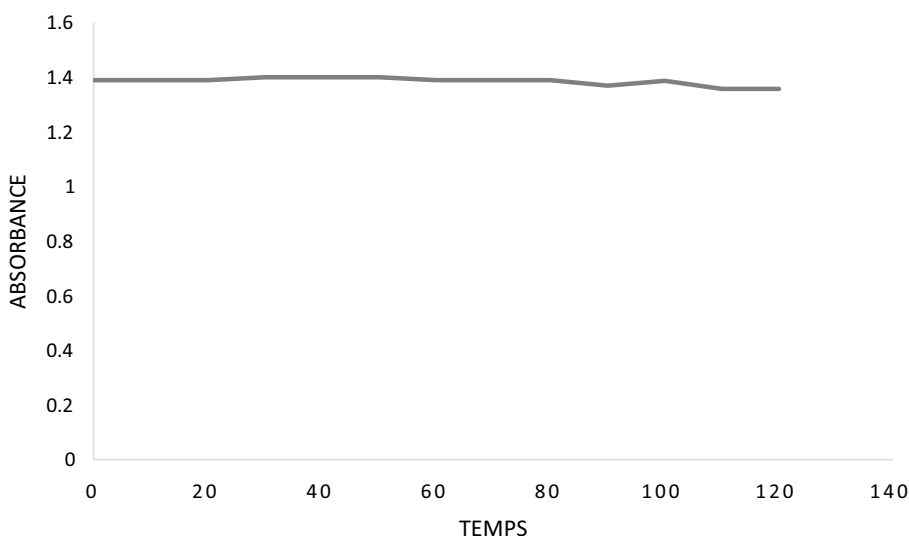


Fig. 8 UV–Vis and IR spectra of the new and utilized $(\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe)^{7-}$ catalyst

3.4 UV–Vis spectra of the dye

The results of the present study clearly show that the treatment of an aqueous solution of the blue methyl by the Fe-HPA/PS process leads to the decolorization and the degradation of the dye.

Figure 10 shows the rate of the degradation, which was recorded with a respect to the change in the intensity of the absorption peak in the ultraviolet region and the visible

Fig. 9 Effect of multiple-used catalyst on MB oxidation by PS/P₂W₁₂Mo₅Fe system ($C_0 = 10$ mg/L, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM, $m_{cat} = 1$ g, pH = 6, $T = 25$ °C)

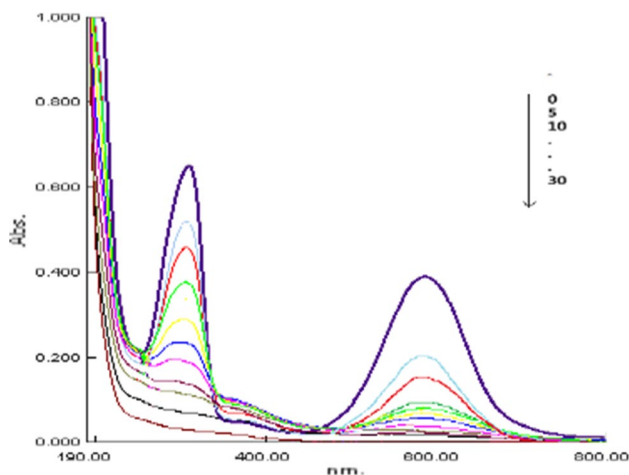
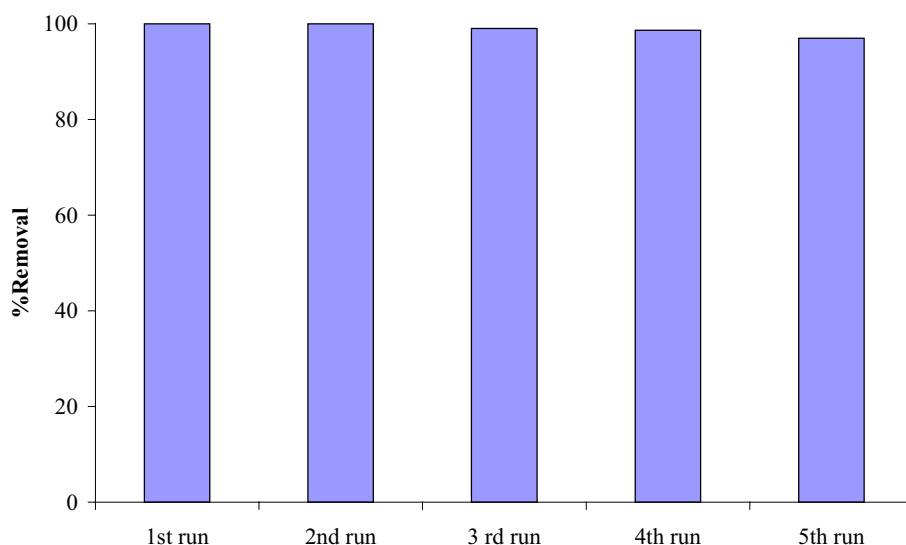


Fig. 10 UV-Vis spectra changes of MB in PS/P₂W₁₂Mo₅Fe system

region. The prominent peaks were observed at λ_{max} (309, 586) nm, which decreased gradually and finally disappeared indicating that the dye was degraded.

3.5 Comparison of the % Removal of the BM by the P₂W₁₂Mo₅Fe/S₂O₈²⁻ and the P₂W₁₂Mo₅Fe/H₂O₂

The scope of this study is to evaluate the % Removal of the BM dye using the P₂W₁₂Mo₅Fe/H₂O₂ process and to compare it with the % Removal of the BM by Fe/S₂O₈²⁻ and the P₂W₁₂Mo₅Fe/S₂O₈²⁻ at a neutral pH and $T = 25$ °C. The activation of the H₂O₂, by the catalyst ($\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe$)⁷⁻, has already been carried out to degrade an azo dye (orange methyl). The optimum mass gives a highest discoloration efficiency (100%) at a room temperature and a neutral pH

equal to 1 g [16]. Therefore, the mass of the catalyst taken into consideration in this study equals to 1 g.

Figure 11 shows the effect of the H₂O₂ concentration $[H_2O_2] = [0.18$ mM to 1.8 mM] on the oxidation efficiency of this latter. The % Removal reached the following efficiency values: 50.76%, 70.00%, 87.3%, 95.00% and 65.11%, respectively, after 30 min of the oxidation. The effectiveness of the P₂W₁₂Mo₅Fe³⁺/H₂O₂ catalytic system increased with the increase in the H₂O₂ concentration initially, up to 0.6 mM. These results can be explained by the increase in the amount of the OH[•] radicals generated by the H₂O₂ decomposition reaction.

Moreover, the above values 0.6 mM do not seem to favor an increase in the % Removal. This is due to the excess of the H₂O₂, which favors the recombination between the hydroxyl radicals on the one hand, and the reaction between the hydroxyl radicals and the H₂O₂, on the other hand, according to the following reactions:



The action of the H₂O₂ on a complex containing Fe³⁺ resulted in the reduction of Fe³⁺ in Fe²⁺ with the release of the HO₂[•]. The action of the H₂O₂ on the Fe²⁺ complex led to the release of the [•]OH hydroxyl radicals. These hydroxyl radicals caused the degradation of the dyes. Based on these results, the following reactions can be proposed:

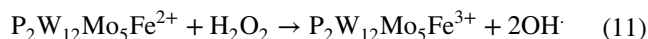
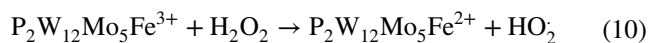


Fig. 11 Effect of the initial H_2O_2 concentration on MB oxidation using $H_2O_2/P_2W_{12}Mo_5Fe$ system ($C_0 = 30\text{ mg/L}$, $m_{cat} = 1\text{ g}$, $pH = 6$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

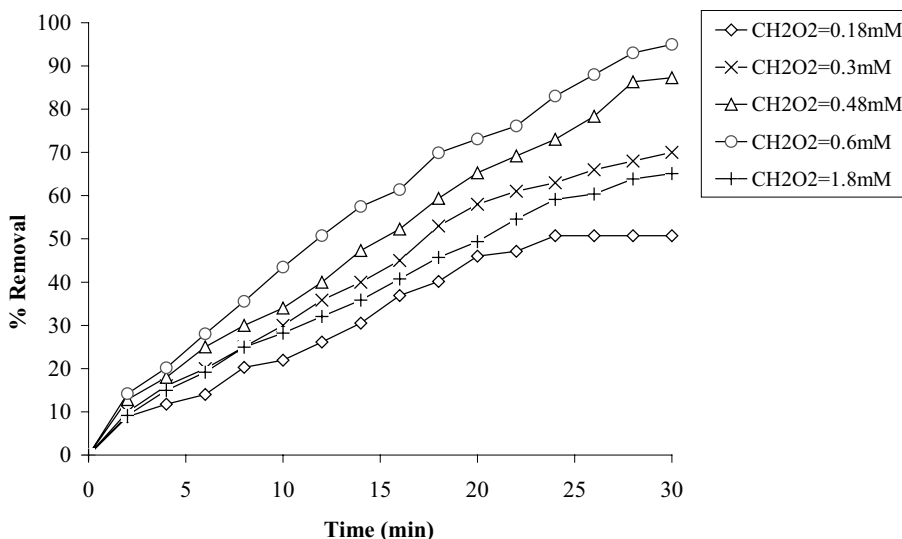


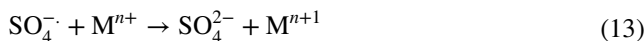
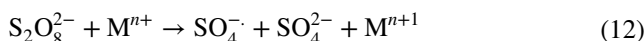
Figure 12 illustrates the efficiency of the blue methyl discoloration by the $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}/H_2O_2$ and $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}$ systems, which are substantially different. The $S_2O_8^{2-}/P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}$ system has the best catalytic efficiencies for a $pH = 6$ and $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (normal condition) compared to the $H_2O_2/P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}$ system. Therefore, it can be noted that the reaction rates of the $SO_4^{\cdot -}$ and the $\cdot OH$ radicals under normal conditions with the blue methyl are the most significant.

3.6 Effect of the $P_2W_{12}Mo_5O_{62}X/K_2S_2O_8$ ($X = Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}$) systems

Recently, the transition metal-mediated PS activation has received great attention. The transition metal ions such as

$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$ and Ni^{2+} have been found to be effective to activate the PS and the produce.

$SO_4^{\cdot -}$ [Eq. (12), (13)] for the contaminant degradation [36].



From Fig. 13, the % Removal of the dye varies according to the nature of the added catalyst. The $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst has the highest catalytic activity (the % Removal = 100%).

Meanwhile, the $P_2W_{12}Mo_5Zn$ (the % Removal = 97.18%) catalyst has shown less catalytic activity than the $P_2W_{12}Mo_5Fe$ and less than $P_2W_{12}Mo_5Cu$ (the % Removal = 60.5%). The low activity of the $P_2W_{12}Mo_5Ni$

Fig. 12 Effect of oxidant nature on MB oxidation using $P_2W_{12}Mo_5Fe$ as catalyst ($C_0 = 30\text{ mg/L}$, $[K_2S_2O_8] = 0.015\text{ mM}$, $[H_2O_2] = 0.6\text{ mM}$, $pH = 6$, $m_{cat} = 1\text{ g}$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

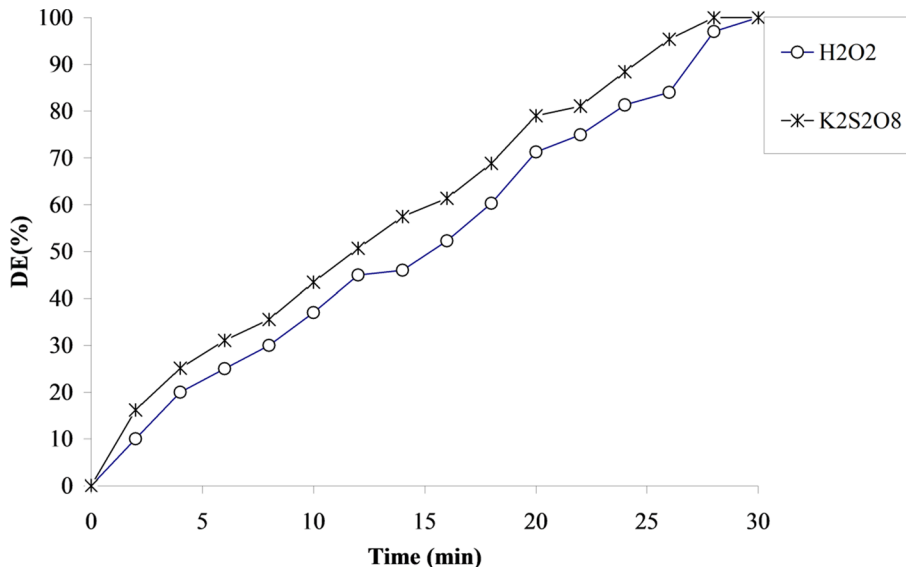
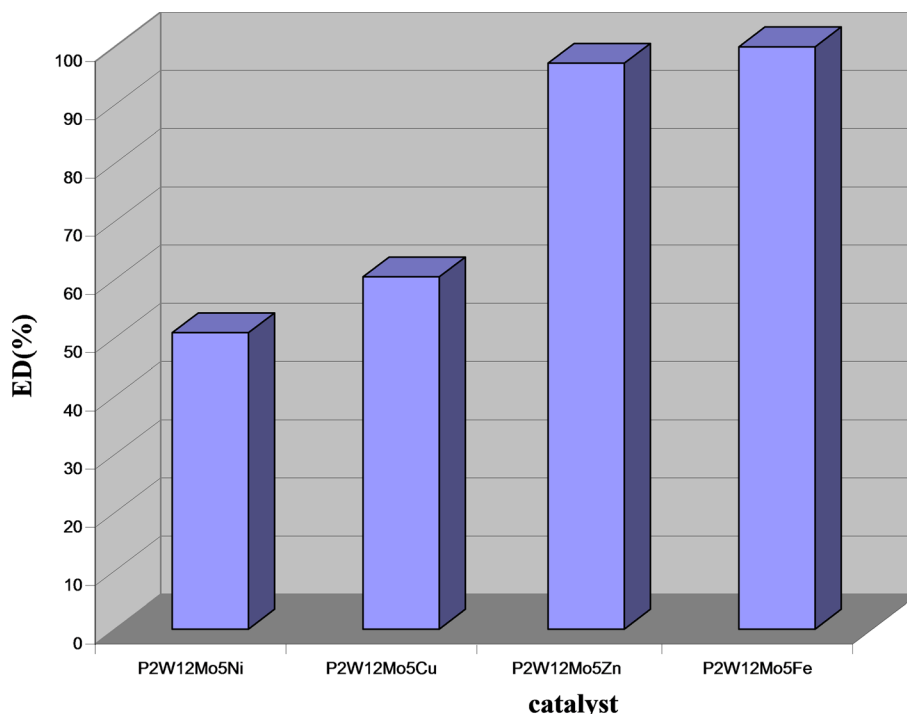


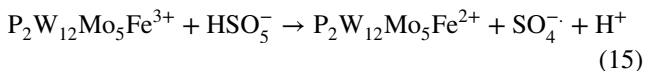
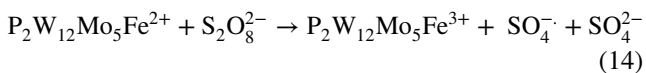
Fig. 13 Effect of PS/ $P_2W_{12}Mo_5X$ ($X = Fe, Cu, Zn, Ni$) systems on MB oxidation ($C_0 = 30$ mg/L, $[K_2S_2O_8] = 0.015$ mM, $m_{cat} = 1$ g, $pH = 6$, $T = 25$ °C)



catalyst (the % Removal = 50.89%) compared to the $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst is in a good accordance with the previous studies [7].

Compared with the other transition metal complexes, the iron complex has a strong capacity to form the $SO_4^{\cdot-}$ ions responsible for oxidation. Minisci et al. [37] indicated that the organic compounds might surrender to the organic radicals via oxidation of the $SO_4^{\cdot-}$ during the degradation process. The organic radicals could promote the transformation of the Fe^{3+} to the Fe^{2+} . Therefore, the $SO_4^{\cdot-}$, which was formed by the $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}/PS$ system, could completely remove the BM dye when the Fe^{2+} was continuously produced from the Fe^{2+} which was continuously produced from the Fe^{3+} due to the reduction of the intermediates.

Therefore, we can propose the following mechanism:



(The % Removal = 97.18%) Using the $P_2W_{12}Mo_5Zn$, this study needs to be developed. The Cu-based oxides were found to be for the pollutants removal, and various mechanisms have been proposed. It is generally believed that the $SO_4^{\cdot-}$ is the common active species in this process and produced via the electron transfer from Cu^+/Cu^{2+} to the PS and the cleavage of the peroxy bond. The $SO_4^{\cdot-}$ can oxidize the OH^- to the OH^{\cdot} . The pollutants can be degraded by the $SO_4^{\cdot-}$, OH^{\cdot} and Cu^{3+} [38].

In this study, the $P_2W_{12}Mo_5Fe^{3+}$ is more effective compared to that of the copper-substituted heteropolyanion $P_2W_{12}Mo_5Cu^{2+}$.

The capacity of the PS activation by the Ni^{2+} complex is weak compared to the other complexes.

4 Conclusion

The aim of this article was to study the degradation of blue methyl (BM) dye in an aqueous solution by the $Fe/K_2S_2O_8$, knowing that the blue methyl is an acid dye which is very toxic to the environment. It is mainly used in the dyeing industry and it significantly contributes to the environmental pollution. Due to its stability, it has a long residence time in water.

The prepared Dawson-type HPA iron-substituted ($\alpha_2P_2W_{12}Mo_5Fe$) $^{7-}$ was successfully used for the activation of the persulfates for the degradation of the blue methyl. Approximately 100% of the dye was removed after 30 min under the following operating conditions: the initial $pH = 6$; $[K_2S_2O_8]_0 = 0.01$ mM; catalyst mass = 1 g; for a concentration of dye $[BM]_0 = 10$ mg/L. $SO_4^{\cdot-}$ and OH^{\cdot} radicals were responsible for BM degradation in the $P_2W_{12}Mo_5Fe/PS$ system, in which the $SO_4^{\cdot-}$ radical was the main active species.

The possibility of a catalyst recovery after reaction was verified by adding a mass of KCl in the solution after a complete discoloration. This system was compared with other heteropolyanions. The highest % Removal was found

utilizing the $P_2W_{12}Mo_5Fe$ catalyst. The stability of the reused catalyst was confirmed after the second cycle.

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

- 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)
- Das, T.R.; Patra, S.; Madhuri, R.; Sharma, P.; Bismuth, K.: Oxide decorated graphene oxide nanocomposites synthesized via sonochemical assisted hydrothermal method for the adsorption of the cationic organic dyes. *J. Colloid Interf. Sci.* **509**, 82–93 (2018)
- Duesterberg, P.; Mylon, S.E.; Waite, T.D.: pH effects on iron catalyzed oxidation using the Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8522–8527 (2008)
- Pradip, K.M.; Malik, D.S.; Krishna, K.Y.; Amit, K.; Sandeep, K.; Hesam, K.: Bioaccumulation and the potential sources of the heavy metal contamination in fish species in river Ganga basin: the possible human health risk evaluation. *Toxicol. Rep.* **6**, 472 (2019)
- Lal, C.M.; Krishna, K.Y.; Neha, G.; Sandeep, K.G.; Kumar, S.; Santhana, K.; Shahabaldin, R.; Hesam, K.; Quoc, B.; Shalini, Y.; Suparna, B.; Virendra, K.Y.; Quang, V.: A review on a municipal solid waste as a renewable source for the waste-to-energy project in India: current practices, challenge, and the future opportunities. *J. Clean. Prod.* **277**, 123227 (2020)
- Rajesh, J.; Hynes, N.; Senthil Kumar, J.; Hesam, K.; Jennifa Sujana, A.J.; Al-Khashman, A.O.; Yasemin, K.; Antoaneta, E.: The Suresh Kumar B. The modern enabling techniques and adsorbents based dye removal with sustainability concerns in the textile industrial sector—a comprehensive review. *J. Clean. Prod.* **272**, 122636 (2020)
- Xia, L.; Zhou, S.; Chen, L.; Zhuan, F.: Utilization of waste leather powders for a highly effective removal of the dyes from water. *Polym.* **11**, 1786 (2019)
- Luo, Q.: Oxidative treatment of aqueous monochlorobenzene with thermally-activated persulfate. *Front. Environ. Sci. Eng.* **8**, 188–194 (2014)
- Anipsitakis, G.P.; Dionysiou, D.D.: Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3705–3712 (2004)
- Wang, W.; Wang, H.; Li, G.; An, T.; Zhao, H.; Wong, P.K.: Catalyst-free activation of the persulfate by a visible light for water disinfection: the efficiency and the mechanisms. *Water Res.* **157**, 106–118 (2019)
- Bechiri, O.; Abbessi, M.; Belghiche, R.; Ouahab, L.: Wells-Dawson polyoxometalates [HP₂W₁₈–nMonO₆₂]Fe_{2.5}.xH₂O; n=0,6: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for the oxidation of the dyes. *CR Chim.* **17**, 135–140 (2014)
- Benedira, S.; Bechiri, O.; Djenouhat, M.; Boulkra, M.: Cobalt-substituted heteropolyanion: synthesis, the characterization and the application to oxidation of an organic dye in an aqueous medium. *AJSE* **45**, 4669–4681 (2020)
- Tabai, A., Bechiri, O., Abbessi, M.: The Study of the degradation of a toxic dye by the catalytic system ($H_{1.5}Fe_{1.5}P_2W_{12}Mo_6O_{61} \cdot 22H_2O$)/H₂O₂. *Euro-Mediterranean J. Environ. Integr.* **2**, 8 (2017).
- Kaura, P.; Thakurb, R.; Malwalb, H.; Manujac, A.; Chaudhury, A.: Biosynthesis of biocompatible and recyclable silver/iron and gold/iron coreshell nanoparticles for water purification technology. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **14**, 189–197 (2018)
- Awin, L.A.; El-Rais, M.A.; Etoriki, A.M.; Mohamed, N.A.; Makhlof, W.A.: Removal of aniline blue from aqueous solutions using Ce_{1-x}BixCrO₃ (x = 0, 0.5, 1). *Open J. Inorg. Non-met. Mater.* **8**, 1–10 (2018)
- Bechiri, O.; Abbessi, M.; Ouahab, L.: The oxidation study of the orange methyl dye by the hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts. *Res. Chem. Intermed.* **39**, 2945–2954 (2012)
- Bechiri, O., Abbessi, M., Samar, ME.: The decolorization of the organic dye (NBB) using the Fe(III)P₂W₁₂Mo₅/H₂O₂ system. *desalination and water treatment.* **51**, 31–33(2013).
- Ciabrini, J.P.; Contant, R.; Fruchart, M.: Heteropolyblues relationship between the metal-oxygen-metal bridges and the reduction behaviour of the octadeca (molybdotungsto) diphosphate anions. *Polyhedron* **12**, 1229–1233 (1983)
- Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J.M.; Ciabrini, J.P.; Fournier, M.: ³¹P NMR studies on molybdc and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical Shift. *Inorg. Chem.* **16**, 2916–2921 (1977)
- Belghiche, R.; Contant, R.; Lu, W.; Keita, B.; Abbessi, M.; Nadjo, L.; Mahuteau, J.: The Synthesis and the characterisation of the Fe- or the Cu- substituted molybdenum—the enriched tungstodiphosphates. *Inorg. Chem.* **6**, 1410–1414 (2002)
- Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.: Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions α -XM₁₂O₄₀n– de structure de type Keggin (X = BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV et M = WVI et MoVI). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **32**, 587–597 (1976)
- Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R.: Vibrational studies of heteropolyanions related to α -P₂W₁₈O₆₂⁶⁻ I—infrared evidence of the structure of α_1 and α_2 -P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻. *Spectrosc. Lett.* **12**, 127–138 (1979)
- Tabai, A.; Bechiri, O.; Abbessi, M.: The degradation of the organic dye using a new homogeneous Fenton-like the system based on a hydrogen peroxide and a recyclable Dawson-type heteropolyanion. *Int. J. Ind. Chem.* **8**, 83–89 (2017)
- Yan, J.; Lei, M.; Zhu, L.; Anjum, M.N.; Zou, J.; Tang, H.: The Degradation of the sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as the heterogeneous activator of persulfate. *J. Hazard Mater.* **186**, 1398–1404 (2011)
- Liang, C.; Bruell, C.J.; Marley, M.C.; Sperry, K.L.: The persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. The activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple. *Chemosphere* **55**, 1213–1223 (2004)
- Zhou, L.; Zheng, W.; Ji, Y.; Zhang, J.; Zeng, C.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Yang, X.: The Ferrous-activated persulfate oxidation of the arsenic (III) and the diuron in an aquatic system. *J. Hazard Mater.* **263**, 422–430 (2013)
- Wang, C.-W.; Liang, C.: The oxidative degradation of the TMAH solution with the UV persulfate activation. *Chem. Eng. J.* **254**, 472–478 (2014)
- Vicente, F.; Santos, A.; Romero Rodriguez, A.S.: The Kinetic study of the diuron oxidation and mineralization by the persulfate: the effects of temperature, the oxidant concentration and the iron dosage method. *Chem. Eng. J.* **170**, 127–135 (2014)
- Xu, X.-R.; Li, X.-Z.: The degradation of the azo dye G in aqueous solutions by the persulfate with the ferrous ion. *Separ. Purif. Technol.* **72**, 105–111 (2010)
- Pulicharla, R.; Drouinaud, R.; Brar, S.K.; Drogui, P.; Proulx, F.; Verma, M.; Surampalli R.Y.: The activation of the persulfate by the homogeneous and the heterogeneous iron catalyst to degrade the chlortetracycline in an aqueous solution. *Chemosphere.* **207**, 543–551



31. Liang, C.; Wang, Z.-S.; Bruell, C.J.: Influence of the pH on the persulfate oxidation of the TCE at ambient temperatures. *Chemosphere* **66**, 106–113 (2007)
32. Liu, M.M.; Hou, L.A.; Li, Q.; Hu, X.J.; Yu, S.L.: The heterogeneous degradation of the tetracycline by the magnetic Ag/AgCl/modified zeolite X-persulfate system under visible light. *RSC Adv.* **6**, 35216–35227 (2016)
33. Hu, J.Y.; Tian, K.; Jiang, H.: The improvement of the phenol photodegradation efficiency by a combined g-C₃N₄/Fe (III)/persulfate system. *Chemosphere* **148**, 34–40 (2016)
34. Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B.: The Critical review of the constants rate for reactions of the hydrated electrons, the hydrogen atoms and the hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in an aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref.* **17**, 513–780 (1988)
35. Ma, Y.; Chen, F.; Yang, Q.; Zhong, Y.; Shu, X.; Yao, F.; Zeng, G.: The sulfate radical induced degradation of the Methyl Violet azo dye with CuFe layered double hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate. *J. Environ. Manage.* **227**, 406–414 (2018)
36. Lu, Y.; Xingxing, Y.; Lu, X.; Zhan, W.; Xu, Y.; Qian, G.: The sulfate radicals from Fe³⁺/persulfate system for Rhodamine B degradation. *Desalin. Water Treat.* **57**, 29411–29420 (2016)
37. Minisci, F.; Citterio, A.: The electron-transfer processes: The peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in an organic chemistry. *Acc. Chem. Res.* **16**, 27–32 (1983)
38. Li, W.; Wu, Y.; Yuanzhe, G.; Shengtao, X.: The Mechanism of the persulfate activation with the CuO for removing the cephalexin and the ofloxacin in water. *Res. Chem. Intermed.* p. 45

