

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba
Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés



جامعة باجي مختار – عنابة
كلية علوم الهندسة
قسم هندسة الطرائق

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés Chimiques et Biotechnologiques

Par :

Mohammed GRABSI

Thème :

**Synthèse et Caractérisation de Polyoxométallates à
Structure de Dawson : Application à la Pollution des Eaux**

Thèse soutenue le 29/12/2020

Devant le jury composé de :

FERTIKH Nadia	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
ZABAT Nacéra	Prof	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
BOURANENE Saliha	Prof	Université M ^{ed} Ch.M – Souk Ahras	Examineur
ABIDI Abdenabi	MCA	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
MESSIKH Nabil	MCA	Université 20 Août 1955 - Skikda	Examineur

***Synthèse et Caractérisation de Polyoxométallates à
Structure de Dawson : Application à la Pollution des
Eaux***

Thèse de doctorat

Présenté par : Mohammed GRABSI

Licence en Génie des Procédés

Master en Ingénierie du Gaz Naturel

Année 2020

Remerciements

{Je remercie tout d'abord **ALLAH** tout puissant, pour la santé et la prospérité}

الحمد لله

Une thèse de Doctorat ne peut se faire sans l'aide, les encouragements et le soutien des personnes rencontrées au cours de la formation doctorale. Elle est le fruit de nombreuses rencontres, expériences, échanges et collaborations.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse **Mme Nacéra ZABAT**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour son encadrement, ses conseils, tous ses efforts, son aide et tout le temps qu'elle m'a consacré.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mme Nadia FERTIKH**, Professeur à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements au **Mr Abdenabi ABIDI** maître de conférence à l'Université de Badji Mokhtar-Annaba d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter des critiques constructives.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Melle Saliha BOURANENE**, Professeur à l'Université de Mohamed Chérif Messaadia, Souk-Ahras pour sa participation au jury de ma thèse et d'apporter ses remarques pertinentes.

Je remercie chaleureusement **Mr Nabil MESSIKH** maître de conférence à l'université de 20 Août 1955-Skikda, pour avoir bien voulu examiner ce travail et d'apporter ces conseils congruentes.

J'adresse ici mes sincères remerciements à Monsieur **Pr. Fadhel ISMAIL** le responsable de notre formation doctorale et toute l'équipe du comité de formation doctorale CFD.

Je voudrais remercier **Pr Abbes BOUKHARI** directeur de notre laboratoire de recherche en Synthèse Organique ; Modélisation et Optimisation des Procédés Chimiques (LOMOP) pour m'avoir accueilli et intégré au sein du laboratoire durant ma formation doctorale.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur **Abdelhak GHEID** professeur à l'université de Souk-Ahras de m'avoir accueilli afin d'effectuer des analyses au sein de Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau et Environnement (LSTEE), sans oublier de remercier monsieur **Ladjel SEGNI** professeur à l'université de Ouargla de m'avoir accueilli aussi au niveau de Laboratoire de Génie des Procédés (LGP) pour la même raison.

Il est difficile de décrire en quelques mots, le soutien et l'amour que nos parents et nos familles ont su nous apporter. On préfère simplement leur dire un immense merci.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse consiste concrètement à la dégradation de deux colorants toxiques à structure différente (l'indigo carmin et le méthyle orange) qui peuvent provenir des rejets textiles. Cette dégradation est effectuée par un procédé d'oxydation via deux nouveaux systèmes catalytiques homogènes ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$) et ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$).

La caractérisation de ce catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ par les moyens d'analyses spectroscopiques (FT-IR, UV-vis, DRX et MEB-EDX) a montré que les polyoxométallates obtenus par la synthèse sont des solides purs de structure de Dawson désirée.

Les essais de dégradation sont effectués à température ambiante (25°C), dans un réacteur discontinu. Le catalyseur synthétisé $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ a montré absolument une meilleure activité catalytique dans les conditions acides (pH=3).

Pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$), les résultats des essais menés au cours de cette étude ont montré un effet important de ce catalyseur sur la production des radicaux OH^\bullet ; par conséquent une augmentation de l'efficacité de dégradation. La dégradation maximale atteinte était de 81,95 % et 94,31 % pour IC et MO respectivement dans les conditions optimales suivantes : une concentration de 0.154M en H_2O_2 , une concentration de 0.3mM en $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ et une concentration de 5 mg/L en colorant.

Pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$), il a montré aussi une forte réactivité et rapidité d'oxydation de KMnO_4 vis-à-vis de ces colorants. D'où, une dégradation de 75,40 % et 66,10 % pour IC et MO respectivement a été obtenue dans les conditions optimales suivantes : une concentration initiale de 0,02mM en KMnO_4 , une concentration de 0,2mM en $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ et une concentration de 5 mg/L en colorant.

L'augmentation de la température n'a pas présenté un effet significatif sur l'oxydation pour les deux systèmes. Par comparaison avec des autres X-POMs de type Dawson, notre catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ a prouvé la meilleure efficacité catalytique pour les deux systèmes.

La présence des ions chlorures a inhibé la dégradation des deux systèmes, alors que les ions sulfates ont ralenti la cinétique de réaction pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$) et ont inhibé la dégradation pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$). Le catalyseur récupéré $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ a confirmé sa stabilité et robustesse même après plusieurs cycles d'oxydation.

Mots-clés : Dégradation, Polyoxométallate de type Dawson, Indigo Carmin, Méthyle Orange, Catalyse homogène, H_2O_2 , KMnO_4 .

Abstract

The objective of this thesis work consists to specifically degrade the two dyes of different structure (Indigo Carmine and Methyl Orange) which can come from toxic textile waste. This degradation is carried out by an oxidation process via two new homogeneous catalytic systems ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$) and ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$).

The characterization of our catalyst $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ by means of spectroscopic analyzes (FT-IR, UV-vis, DRX and MEB-EDX) showed that the polyoxometalate obtained from synthesis are pure Dawson structural solids desired.

The degradation tests are carried out at ambient temperature (25 ° C), in a batch reactor. The catalyst absolutely showed better catalytic activity under acidic conditions (pH = 3).

For the system ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$), the results of the tests carried out during this study show a significant effect of the catalyst on the production of the OH^\bullet radicals, then an affect on the degradation efficiency. We reached a maximum degradation of 81.95% and 94.31% for IC and MO respectively under the following optimal conditions: a concentration of 0.154M in H_2O_2 , a concentration of 0.3mM in $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ and a concentration of 5 mg/L in dye.

For the system ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$), it also shows a strong reactivity and speed of oxidation of KMnO_4 vis-à-vis these dyes. We obtained a degradation of 75.40 % and 66.10 % for IC and MO respectively under the following optimal conditions: an initial concentration of 0.02mM in H_2O_2 , a concentration of 0.2mM in $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ and a concentration of 5 mg / L in dye.

The fact of the increase of temperature does not represent a significant effect on oxidation for the two systems. Compared with other Dawson type X-POM, our $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ catalyst has proven the best catalytic efficiency for both systems. The presence of chloride ions inhibits the degradation for two systems, while the sulfate ions slow the reaction kinetics for the system ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$) and inhibit the degradation for the system ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$). The catalyst $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ confirmed their stability and robustness even after several oxidation cycles.

Keywords: Degradation, Dawson-type polyoxometalate, Indigo Carmine, Methyl Orange, Catalysis, H_2O_2 , KMnO_4

ملخص

يتمثل هدف عمل هذه الأطروحة بشكل ملموس في تفكيك اثنين من الأصباغ من بنيتين مختلفتين (الكارمين النيلي IC و الميثيل البرتقالي MO) التي يمكن أن تأتي من النفايات النسيجية السامة. ويتم هذا التفكيك بواسطة عملية أكسدة عبر نظامين حفازين متجانسين جديدين ($\alpha_2P_2W_{17}Co/H_2O_2$) و ($\alpha_2P_2W_{17}Co/KMnO_4$)

أظهر تحليل المحفز $\alpha_2P_2W_{17}Co$ المستعمل في هذه الدراسة عن طريق التحليل الطيفي (FT-IR و UV-vis و DRX و MEB-EDX) أن المركبات من نوع Polyoxometallate التي تم الحصول عليها عن طريق التحضير المخبري عبارة عن مواد صلبة خالصة لبنية داوسون Dawson المرغوب فيه.

يتم إجراء اختبارات التفكيك عند درجة الحرارة السائدة (25 °C) في مفاعل غير مستمر. أظهر المحفز المستعمل $\alpha_2P_2W_{17}Co$ نشاط محفز أفضل في ظل الظروف الحمضية (pH=3).

بالنسبة للنظام التحفيزي ($\alpha_2P_2W_{17}Co/H_2O_2$) ، تظهر نتائج الاختبارات التي أجريت خلال هذه الدراسة تأثيراً مهماً للمحفز على إنتاج جذور الهيدروكسيل OH^\bullet ، والتي تؤثر بدورها على مردودية التفكيك . وصلنا إلى الحد الأقصى لازالة اللون بنسبة 81.95 % و 94.31 % لـ IC و MO على التوالي في ظل الظروف المثلى التالية: تركيز M 0.154 من تركيز H_2O_2 ، وتركيز 0.3 mM من تركيز $\alpha_2P_2W_{17}Co$ وتركيز 5mg/L من الصبغ.

بالنسبة للنظام التحفيزي ($\alpha_2P_2W_{17}Co/KMnO_4$) ، فإنه يظهر أيضاً تفاعل قوي وسرعة أكسدة المركب $KMnO_4$ تجاه هذه الأصباغ. حصلنا على نسب 75.40 % و 66.10 % من إزالة اللون لـ IC و MO على التوالي في ظل الظروف المثلى التالية: تركيز أولي من 0.02 mM من $KMnO_4$ ، وتركيز 0.2 mM من $\alpha_2P_2W_{17}Co$ وتركيز 5 mg/L من الصبغ.

لا تعكس الزيادة في درجة الحرارة تأثيراً كبيراً على أكسدة الصبغين بواسطة النظامين. مقارنة مع غيرها من أنواع داوسون Dawson من الشكل X-POM ، أثبت المحفز المستعمل $\alpha_2P_2W_{17}Co$ لدينا أفضل قدرة تحفيزية لكلا النظامين. يحول وجود أيونات الكلوريد في المحلول من عملية التفكيك بواسطة النظامين ، في حين أن أيونات الكبريتات تبطئ حركية التفاعل للنظام ($\alpha_2P_2W_{17}Co/H_2O_2$) وتثبط التفكيك بواسطة النظام ($\alpha_2P_2W_{17}Co/KMnO_4$) . أكد المحفز $\alpha_2P_2W_{17}Co$ استقراره وقوته البنوية حتى بعد عدة دورات من استعماله في الأكسدة.

الكلمات الدالة : تفكيك ، Polyoxometallate من نوع داوسون ، الكارمين النيلي ، الميثيل البرتقالي ، التحفيز $KMnO_4$ ، H_2O_2

Publication et communications liées à cette thèse

Cette thèse a donné lieu à une publication internationale et quatre communications listées ci-dessous :

Publication Internationale

Grabsi, M., Zabat, N., Khellaf., N. Ismail, F., (2019). Synthesis of an environmental nano-polyoxometalate ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{CoO}_{61}$)⁸⁻ as catalyst for dyes degradation: A comparative study oxidation of indigoid and azo dyes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12,100269.

Communications

Grabsi, M., Zabat, N. Elimination d'un colorant acide en milieu aqueux par un procédé d'oxydation chimique catalysée par un polyoxométallate de type Dawson. Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics And Pollution CIEMEAP', Constantine (Algerie), 30-31 Octobre 2016.

Zabat, N., **Grabsi, M.** Dépollution d'un colorant diazoïque par un procédé d'oxydation avancé. Le Premier Colloque International sur "Toxicologie et Santé" ICTH, Guelma (Algérie), 28-29 Novembre 2016.

Grabsi, M., Zabat, N. Modélisation de la cinétique d'oxydation catalytique appliquée au traitement des eaux usées. Séminaire nationale sur la simulation numérique dans les sciences appliquées 'SNSA' , Guelma (Algérie), 15 Décembre 2016.

Grabsi, M., Zabat, N. Traitement d'un effluent organique en milieu aqueux par un procédés d'oxydation catalytique., le premier séminaire national sur la chimie appliquée et la modélisation SNCAMM ,Guelma (Algerie) , 26 septembre 2019.

LISTE DES FIGURES

PARTIE I	p
Chapitre I	
LES POLYOXOMÉTALLATE	
Figure I.1. Synthèse de quelques polyoxotungstates	06
Figure I.2. A) Représentation polyédrique et B) Représentation éclatée du POM $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en jaune et les atomes d'oxygène en rouge	08
Figure I.3. A) Description de la structure de Dawson. B) Représentation des jonctions de type α et β	09
Figure I.4. Isomères α , β et γ du POM de type Dawson	10
Figure I.5. A) Isomères α_1 et α_2 du composé monovacant. B) Isomère α du composé trivacant	11
Figure I.6. A) Isomères α_1 - et α_2 - $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{7-}$. B) $[\text{V}_3\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{9-}$	11
Figure I.7. Description de la structure de Keggin	
Figure I.8. Isomères α , β , γ , δ et ε du POM de type Keggin	12
Figure I.9. A) Composé lacunaire α - $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$. B) Composé mixte α - $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^6$	13
Figure I.10. A) Couronne de type Anderson. B) Composé de type Anderson possédant un atome central	13
Figure I.11. Composé de type Lindqvist	14
Chapitre III	
PROCÉDÉS D'OXYDATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE	
Figure III.1 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone	41
Figure III.2 : Photo-excitation d'un semi-conducteur	44

PARTIE II

Chapitre IV

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYOXOMÉTALLATE DE TYPE DAWSON

Figure IV.1 : Structure de $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$	62
Figure IV.2 : Préparation de P_2W_{17}	63
Figure IV.3 : Structure de P_2W_{15}	63
Figure IV.4 : Structure de $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$	64
Figure IV.5 : Préparation de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}$	65
Figure IV.6 : Structure de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$	65
Figure IV.7 : Spectre UV-Visible des POMs synthétisé sous la forme poudre.....	66
Figure IV.8 : Spectre I.R des POMs synthétisé sous la forme poudre	69
Figure IV.9 : Diffraction rayon X des POMs synthétisé sous la forme poudre.....	71
Figure IV.10 : Images MEB de $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}.20\text{H}_2\text{O}$ à différent grossissement.....	74
Figure IV.11 : Images MEB de $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.19\text{H}_2\text{O}$ à différents grossissements	74
Figure IV.12 : Images MEB de $\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}.18\text{H}_2\text{O}$ à différents grossissements	74
Figure IV.13 : Spectrogrammes EDX des POMs synthétisé sous la forme poudre	76

Chapitre V

Figure V.1 : Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-6705)	84
Figure V.2 : Spectre UV-visible de l'indigo carmin	85
Figure V.3 : Spectre UV-visible du méthyle orange en milieu acide	86
Figure V.4 : Spectre UV-visible du méthyle orange en milieu naturel et basique.....	87
Figure V.5 : Spectre UV-visible du Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	87
Figure V.6 : Spectre UV-visible du permanganate de potassium KMnO_4	88
Figure V.7 : Courbe d'étalonnage de l'indigo carmin	89
Figure V.8 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange au milieu acide	89
Figure V.9 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange en milieu basique	89
Figure V.10 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange en milieu neutre	90

Figure V.11 : Protocole expérimental de l'oxydation catalytique	91
Figure V.12 : Étapes expérimentales de l'oxydation catalytique	92
Figure V.13 : Effet du pH initial sur l'oxydation d'IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions: V _R =100 mL, [colorant] ₀ =10mg/L, [Cat]=0.2 mM, [H ₂ O ₂]=0.077mM, T=25°C)	94
Figure V.14 : Effet de concentration initiale du H ₂ O ₂ sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions:V _R =100 mL, pH=3, [colorant] ₀ =10mg/L, [Cat]=0.2 mM, T=25°C)	96
Figure V.15 : Effet de concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [colorant] ₀ =10mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	97
Figure V.16 : Effet de concentration initiale du colorant sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	100
Figure V.17 : Effet de la température sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions: V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	101
Figure V.18 : Effet de la nature du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par X-POM. (Conditions:V _R =100 mL, pH=3,[Cat]=0.3 mM, [Colorant]=5 mg/L [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	102
Figure V.19 : Effet des ions chlorures sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	105
Figure V.20 : Effet des ions sulfates sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C)	106
Figure V.21 : Etude de l'évolution spectral de l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C	107
Figure V.22 : Produits d'oxydation de l'indigo carmin après 60 mn	108
Figure V.23 : Produits d'oxydation de méthyle orange après 60 mn	108
Figure V.24 : Etude l'effet du recyclage du ctalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions : V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.3 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.154 M, T=25°C).....	109

Figure V.25 : Spectres UV-Visible du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation	110
Figure V.26 : Spectres FT-IR du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation	111
Figure V.27 : Diffractogrammes du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation par H ₂ O ₂	112
Figure V.28 : Images MEB du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation de IC	113
Figure V.29 : Images MEB du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation de MO	113
Figure V.30 : Spectrogrammes du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation par H ₂ O ₂	114
Figure V.31 : Effet du pH initiale sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co (Conditions: V _R =100 mL, [colorant] ₀ = 10 mg/L, [Cat] = 0.2 mM, T = 25°C, [KMnO ₄] = 0.01mM)	115
Figure V.32 : Effet de la concentration initiale du KMnO ₄ sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co (Conditions: V _R =100 mL, pH = 3, [colorant] ₀ = 10 mg/L, [Cat] = 0.2mM, T = 25°C)	117
Figure V.33 : Effet de la concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co (Conditions: V _R =100 mL, pH = 3, [colorant] ₀ = 10 mg/L, [KMnO ₄] = 0.02 mM), T = 25°C)	118
Figure V.34 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co (Conditions: V _R =100 mL, pH = 3, [Cat] = 0.3mM, [KMnO ₄] = 0.02m M, T = 25°C).....	120
Figure V.35 : Effet de la température sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co (Conditions: V _R =100 mL, pH = 3, [colorant] = 5mg/L, [Cat] = 0.3mM , [KMnO ₄] = 0.02mM)	121
Figure V.36 : Effet de la nature du catalyseur sur la décoloration de IC et MO durant l'oxydation catalysée par X-POM (Conditions: V _R =100 mL, pH = 3, [colorant] = 5mg/L, [Cat] = 0.3mM, [KMnO ₄] = 0.02mM, T = 25°C)	122
Figure V.37 : Effet des ions chlorures sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P ₂ W ₁₇ Co. (Conditions: V _R =100 mL, pH=3, [Cat]=0.2 mM, [colorant]=5mg/L, [H ₂ O ₂]=0.02 mM, T=25°C)	123

Figure V.38 : Effet des ions sulfates sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$. (Conditions: $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0.2$ mM, $[colorant]=5$ mg/L, $[H_2O_2]=0.02$ mM, $T=25^\circ C$)	123
Figure V.39 : Spectres UV-vis de IC et MO avant et après 60 mn d'oxydation catalysée par $P_2W_{17}Co$ (Conditions: $V_R =100$ mL, $pH = 3$, $[colorant] = 5$ mg/L, $[Cat] = 0.3$ mM , $[KMnO_4] = 0.02$ m M, $T=25^\circ C$)	124
Figure V.40 : Etude l'effet du recyclage du ctalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$. (Conditions: $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0.3$ mM, $[colorant]=5$ mg/L, $[KMnO_4] = 0.02$ m M, $T=25^\circ C$)	125
Figure V.41 : Spectres UV-Visible du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation	126
Figure V.42 : Spectre FT-IR du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation	127
Figure V.43 : Diffractogrammes DRX du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation	128
Figure V.44 : Images MEB du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation de IC	129
Figure V.45 : Images MEB du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation de MO	129
Figure V.46 : Spectres EDX du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation par $KMnO_4$	130

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I	p
Chapitre II	
<i>LES COLORANTS</i>	
Tableau II.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante	23
Chapitre III	
<i>PROCÉDÉS D'OXYDATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE</i>	
Tableau III.1: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux	35
Tableau III.2 : Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles	37
Tableau III.3 : Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques	38
Tableau III.4 : Composés aromatiques monosubstitués et polysubstitués	38
Tableau III.5 : Exemples de composés organiques pouvant être photominéralisés par le TiO ₂	46
Tableau III.6 : Propriétés et valeurs du permanganate de potassium	50
Tableau III.7 : Consommation en KMnO ₄ de quelques eaux de surface et d'un acide humique	54
PARTIE II	
Chapitre IV	
<i>SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYOXOMÉTALLATES DE TYPE DAWSON</i>	
Tableau IV.1 : Principales fréquences de vibration en I.R des polyoxométallates étudiés.....	68

Chapitre V

OXYDATION CATALYTIQUE DES COLORANTS

Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmin.....	81
Tableau V.2 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange	82
Tableau V.3 : Efficacité de dégradation par rapport au catalyseur testé en utilisant H ₂ O ₂	103
Tableau V.4 : Fréquences des vibrations IR du catalyseur récupéré / H ₂ O ₂	111
Tableau V.5 : Efficacité de dégradation par rapport aux catalyseurs testés en utilisant KMnO ₄	121
Tableau V.6 : Fréquences des vibrations IR du catalyseur récupéré / KMnO ₄	127

LISTES DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

DMF	N,N-diméthylformamide
TBABr	Tetraméthylammonium bromide
Abs	Absorbance
C	Concentration
C_i	Concentration initiale
C_f	Concentration Finale
POM	Polyoxométallate
HPA	Hétéropolyanion
M	Masse molaire
pH	Potentiel d'hydrogène
P₂W₁₈	$\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$
P₂W₁₇	$\alpha_2\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$
P₂W₁₇Co	$\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
mg/L	Milligramme par litre
OH[•]	Radicaux hydroxyles
POA	Procédé d'Oxydation Avancé
tr.min⁻¹	Tour par minute
T	Température
SO₄[•]	Radical sulfate
R²	Coefficient de corrélation
λ_{max}	Longueur d'onde maximale
CI	Color Index
E⁰	Potentiel Redox
ED	Efficacité de décoloration
UV	Ultra-Violet
IC	Indigo carmin
MO	Methyle orange
t	Temps
V	Volume
ENH	Électrode normale à hydrogène
RSE	Résonnance de Spin électronique
pKa	Constante d'acidité
TCE	Trichloréthylène
COCV	Composés organochlorés volatils
TCLM	Transfert de charge ligand-métal
TCA	Temps de céphaline activée
PCE	Tétrachloroéthylène
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
kHz	Kilohertz
MHz	Mégahertz
Z	Nombre atomique

COT	Carbone organique totale
NTU	Unité de Turbidité Néphélométrique
IR-TF	Infrarouge a Transformé de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Dispersion d'énergie de rayons X
DRX	Diffraction des rayons X
ϵ	Coefficient d'extinction molaire
ppm	Partie par million
HO₂•	Radicaux hydroperoxyl
[Cat]	Concentration du catalyseur
eV	Electron volt

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

INTRODUCTION GÉNÉRALE01

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES04

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

LES POLYOXOMETALLATES

I.1.DEFINITION ET FORMATION 06

I.2.HISTORIQUE07

I.3.CLASSIFICATION ET STRUCTURE DES POLYOXOMETALLATES...08

I.3.1.Les composés de la famille des Dawson08

I.3.1.1.Description de la structure de Dawson et de ses isomères08

I.3.1.2.Composés lacunaires et dérivés10

I.3.2.Les composés de la famille des Keggin 11

I.3.2.1.Description de la structure de Keggin et de ses isomères11

I.3.2.2.Composés lacunaires et dérivés12

I.3.3.Les composés de la famille Anderson13

I.3.4.Les composés de la famille Lindqvist13

I.4.PROPRIETES DES POLYOXOMETALLATES14

I.4.1.Propriétés acido-basiques14

I.4.2.Propriétés d'oxydoréduction14

I.4.3.Propriétés photophysiques15

I.5.LES POLYOXOMETALLATES EN CATALYSE16

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES17

Chapitre II

LES COLORANTS

II.1.GENERALITES21

II.2.LES COLORANTS SYNTHETIQUES21

II.3.LES COLORANTS TEXTILES : DEFINITIONS ET STRUCTURES22
II.4.CLASSIFICATION DES COLORANTS23
II.4.1.CLASSIFICATION CHIMIQUE23
II.4.1.1.Les colorants azoïques 23
II.4.1.2.Les colorants indigoïdes 24
II.4.1.3.Les colorants du diphenylméthane 24
II.4.1.4.Les colorants anthraquinoniques 24
II.4.1.5.Les colorants xanthènes 24
II.4.1.6.Les phtalocyanines 25
II.4.1.7.Les colorants nitrés et nitrosés 25
II.4.2.CLASSIFICATION TINCTORIALE25
II.4.2.1. Les colorants solubles dans l'eau 25
II.4.2.2.Les colorants insolubles dans l'eau 26
II.5. DANGEROSE DES EFFLUENTS TEXTILES27
II.5.1.Les dangers évidents 27
II.5.2.Les dangers à long terme 28
II.5.3.Toxicité des colorants azoïques 29
II.5.4.Toxicité des colorants Indigoïdes 29
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES30

Chapitre III

PROCÉDÉS D'OXYDATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

III 1. RADICAUX HYDROXYLES34
III .2.1.Description et caractéristiques de OH• 34
III .2.2.Réactivité des radicaux hydroxyles 35
III .2.3.Cinétiques de réaction avec les composés organiques 37
III .2.4.Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres 38
III .2.5.Méthodes de détection des radicaux libres 39
III.2.PROCEDES GENERANTS DES RADICAUX OH•39
III.2.1.PROCEDES D'OXYDATION CHIMIQUE EN PHASE HOMOGENE	39
III.2.1.1.Réactif de Fenton : couplage H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 39
✓ Mécanisme réactionnel 39
III.2.1.2.Procédé de peroxonation H ₂ O ₂ /O ₃ 40

✓ Mécanisme réactionnel du système de peroxonation	40
III.2.2. PROCÉDES PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HOMOGENE	41
III.2.2.1. Couplage peroxyde/ultraviolet (H ₂ O ₂ /UV)	41
III.2.2.2. Couplage ozone/ultraviolet (O ₃ /UV)	42
III.2.2.3. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ /UV)	43
III.2.3. PROCÉDES PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HETEROGENE	43
III.2.3.1. Réactivité des procédés photocatalytiques	43
III.2.4. PROCÉDES D'OXYDATION SONOCHIMIQUE	47
III.2.4.1. Mécanisme réactionnel des ultrasons en milieu aqueux	47
III.2.5. PROCÉDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE	47
III.2.5.1. Oxydation anodique directe	47
III.2.5.2. Oxydation anodique indirecte	48
III.3. OXYDATION PAR KMnO₄	49
III.3.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU KMnO₄	49
III.3.2. PRINCIPES D'APPLICATION DU KMnO₄	51
III.3.2.1 Application du KMnO ₄ dans le traitement des eaux	51
III.3.2.2. Pratique de l'oxydation par le KMnO ₄	51
III.3.3. ACTION DU KMnO₄ SUR LA MATIERE ORGANIQUE DES	
EAUX DE SURFACE	52
III.3.3.1. Réactivité du KMnO ₄ sur les composés organiques simples.....	52
a) Composé aliphatiques	52
b) Composés aromatiques	53
III.3.3.2. Réactivité du KMnO ₄ sur les substances humiques	53
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYXOMETALLATES DE TYPE DAWSON

IV.1. INTRODUCTION	61
IV.2. SYNTHÈSE DES POLYXOMETALLATES	61
IV.2.1. Préparation de POM mère saturé α P ₂ W ₁₈	61

IV.2.2.Préparation de POMs lacunaires	62
IV.2.2.1.Préparation de POM monolacunaire $\alpha_2P_2W_{17}$	62
IV.2.2.2.Préparation de l'hétéropolyanion trilacunaire $\alpha_2P_2W_{15}$	63
IV.2.2.3.Préparation de $\alpha_2P_2W_{15}Mo_2$	64
IV.2.3.Préparation des monosubstitués $\alpha_2P_2W_{17}X$ ($X= Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$)	64
IV.2.4.Préparation de trisubstitué $\alpha_2P_2W_{15}Mo_2X$ ($X= Co^{2+}$)	65
IV.3.CARACTERISATION DES POLYOXOMETALLATES	65
IV.3.1. Spectroscopie UV-visible	65
IV.3.2. Spectrométrie infrarouge (FT-IR)	67
IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)	70
IV.3.4. Microscopie électronique à balayage MEB	73
IV.3.5. Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)	75
IV.4.CONCLUSION	76
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	78

Chapitre V

OXYDATION CATALYTIQUE DES COLORANTS

V.1.INTRODUCTION	80
V.2.METHODES ET MATERIELS	80
V.2.1.Réactifs utilisés	80
V.2.1.1.Substrat	80
V.2.1.2. Réactifs	82
V.2.2.Catalyseur	83
V.2.3. Appareillages et méthodes analytique	83
V.2.3.1. pH métrie	83
V.2.3.2. Spectrophotomètre UV-Visible	83
V.2.3.3.Dosage de peroxyde d'hydrogène	84
V.2.4. Étude spectrale	84
V.2.4.1. Les spectres UV-Vis des colorants	85
a) Le spectre UV-Vis de l'indigo carmin IC	85
b) Le spectre UV-Vis du méthyle orange MO	86
V.2.4.2. Les spectres UV-Vis des oxydants utilisés	87
a) Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2	87

b) Le permanganate de potassium KMnO_4	88
V.2.5. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage	88
V.3. PROTOCOLE EXPERIMENTALE	90
V.4.RESULTATS ET DISCUSSION	92
V.4.1.Effets des paramètres opératoires sur la dégradation du l'Indigo Carmin et du Méthyle Orange par le système homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) en milieu aqueux	93
V.4.1.1.Effet du pH	93
V.4.1.2.Effet de la concentration du H_2O_2	95
V.4.1.3.Effet de la concentration du catalyseur	97
V.4.1.4.Effet de la concentration du colorant	99
V.4.1.5.Effet de la température	101
V.4.1.6.Effet de la nature du catalyseur	102
V.4.1.7.Effet de la présence des ions inorganiques	103
✓ Effet des ions chlorures	104
✓ Effet des ions sulfates	105
V.4.1.8.Evolution spectrale et mécanisme de réaction	106
V.4.1.9.Activité et stabilité du catalyseur	108
✓ Spectroscopie UV-Visible	109
✓ Spectroscopie FT-IR	109
✓ Diffraction des rayons X (DRX)	110
✓ MEB-EDX	111
V.2.2.Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du l'indigo Carmin et du Méthyle Orange par le système ($\text{KMnO}_4/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) en milieu aqueux	113
V.2.2.1.Effet du pH initial	113
V.2.2.2.Effet de concentration initiale de KMnO_4	115
V.2.2.3.Effet de la concentration de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$	116
V.2.2.4.Effet de la concentration initial de IC et MO	118
V.2.2.5.Effet de la température	119
V.2.2.6.Effet de la nature du catalyseur	120
V.2.2.7.Effet de la présence des ions inorganiques	121

✓ Effet des ions chlorures	121
✓ Effet des ions sulfates	122
V.2.2.8. Evolution spectrale et mécanisme de réaction	123
V.2.2.9. Activité et stabilité du $P_2W_{17}Co$	124
✓ Spectroscopie UV-Visible	125
✓ Spectroscopie FT-IR	125
✓ Diffraction des rayons X (DRX)	126
✓ MEB- EDX	127
V.5.CONCLUSION	129
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131
CONCLUSION GÉNÉRALE	141

INTRODUCTION GENERALE

Un des grands problèmes qui se pose avec acuité de nos jours est la contamination des ressources en eau qui affecte considérablement la qualité de ces eaux. Il s'agit du résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. A titre d'exemple, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile [1,2] et dont une partie est rejetée dans la nature représentent un sérieux problème de contamination qu'il faut résoudre. Cette contamination, essentiellement due aux rejets dans les rivières peut nuire tant à la faune qu'à la flore.

Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, les rejets sont étroitement contrôlés, contingentés et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à sélectionner des techniques d'analyse et de dépollution adéquates. Parmi ces techniques de traitement, on trouve la floculation et la coagulation [3-5], l'osmose inverse [6], l'oxydation avancée [7-9], la dégradation photocatalytique [10,11], etc... . L'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre ». Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation, notamment les procédés d'oxydation catalytique par les hétéropolyanions (HPAs) appelés aussi polyoxométallates (POMs), Cette nouvelle nanotechnologie a déjà montré son potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques [12].

Les POMs peuvent être utilisés en catalyse homogène [13-15] aussi bien qu'en catalyse hétérogène [16]. Cependant, ils sont souvent utilisés comme catalyseurs homogènes en raison de leur bonne solubilité dans l'eau ou les solvants organiques. En général, les systèmes homogènes sont caractérisés par une efficacité élevée en raison de l'exposition plénière des sites actifs des catalyseurs sur les substrats et donc à une collision fréquente entre les sites actifs et les substrats. En catalyse homogène avec les POMs, les axes de recherche se focalisent sur la conception moléculaire de nouveaux catalyseurs pour régir leur propriétés inhérentes en introduisant des composants spécifiques dans les polyanions ou en changeant les modèles d'arrangement des polyanions [13-15]. L'utilisation des POMs en milieu homogène a prouvé son efficacité au sein de plusieurs réactions (oxydation, photocatalyse...), certains de ces procédés ont même vus le jour à l'échelle industrielle [17].

Le sujet de cette thèse répond à un réel besoin de traitement des effluents aqueux et de développer des procédés durables et respectueux de l'environnement. Le thème représente une

contribution au développement d'un polyoxométallate de type Dawson P_2W_{18} , pour obtenir des POMs mixtes substitués aux métaux de transitions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{2+}) afin d'améliorer leurs performances catalytiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la purification des eaux contenant des quantités de colorants largement utilisés dans l'industrie textile, à savoir un colorant indigoïde (l'Indigo Carmin) et un colorant azoïque (le Méthyle Orange). Ce traitement repose sur un procédé d'oxydation catalytique en utilisant deux agents oxydants différents (H_2O_2 et $KMnO_4$), et avec la présence de polyoxométallate de type Dawson ($P_2W_{17}Co$) comme catalyseur.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres, dont les trois premiers chapitres constituent la partie théorique, et les deux derniers chapitres représentent la partie expérimentale.

Le premier chapitre sera consacré à un rappel bibliographique portant sur les connaissances de base relatives à la compréhension de la chimie des polyoxométallates abordées tout au long de ce travail de recherche, notamment leurs classifications, propriétés, les méthodes de synthèse ainsi que leurs applications dans plusieurs domaines.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous présentons des données bibliographiques concernant les colorants textiles, leurs classifications, leurs structures et leurs constitutions chimiques ainsi leur nuisance, toxicité et impact environnemental engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels.

Le troisième chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur des principaux procédés d'oxydation chimique en phase homogène et hétérogène et leurs mécanismes réactionnels qui servent à l'élimination des effluents chargés en colorants ou des matières organique toxiques, en présentant l'intérêt et le mécanisme de fonctionnement pour chaque procédé.

Le quatrième chapitre du manuscrit décrit les méthodes de synthèses effectuées sur les polyoxométallates étudiés, les méthodes de caractérisation physico-chimique. L'étude s'est focalisée dans ce travail sur les différents tungstophosphates de la famille Dawson.

Le cinquième chapitre, expose les différents réactifs et matériel qui ont permis de mener cette étude, en l'occurrence, les composés organiques à dégrader (les colorants), les dispositifs expérimentaux ainsi que le moyen analytique employé. Nous présentons aussi les résultats de l'oxydation catalytique en solution aqueuse du colorant indigoïde (IC) et azoïque (MO) par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et le permanganate de potassium $KMnO_4$, en présence du catalyseur $P_2W_{17}Co$. Une étude paramétrique a été développée en suivant les influences d'un certain nombre de facteurs expérimentaux sur les réactions de dégradation. Le mécanisme de réaction d'inhibition par les ions sulfates et chlorures est aussi examiné. La performance du catalyseur utilisé dans notre étude $P_2W_{17}Co$ est comparé avec autres catalyseurs de type Dawson dans les conditions optimales obtenues, la stabilité de ce catalyseur a été vérifiée par les moyens d'analyse décrits précédemment après plusieurs cycles d'oxydation.

Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives de dépollution en utilisant ces deux systèmes ($P_2W_{17}Co/H_2O_2/colorant$) et ($P_2W_{17}Co/ KMnO_4/colorant$) ou bien autres systèmes innovants.

Références bibliographiques

- [1] Satuf, M.L., Pierrestegui, M.J., Rossini, L., Brandi, R.J., Alfano, O.M., (2011). Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO₂ suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation, *Catal. Today*. 161,121-126.
- [2] Fernández, J., Kiwi, J., Baeza, J., Freer J., Lizama, C., Mansilla, H.D., (2004). Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂, Effect of the pH and H₂O₂. *Appl Catal B Environ*. 48,205-211.
- [3] Lau, Y.Y., Wong, Y.S., Teng, T.T., Morad, N., Rafatullah, M., Ong, S.A., (2014). Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. *Chemical Engineering Journal*. 246, 383-390.
- [4] Lau, Y.Y., Wong, Y.S., Teng, T.T., Morad, N., Rafatullah, M., Ong, S.A. (2015). Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Advances*.5, 34206-34215.
- [5] Al-Ani, Y., Li, Y., (2012). Degradation of C.I. Reactive Blue 19 using combined iron scrap process and coagulation/flocculation by a novel Al(OH)³⁻ polyacrylamide hybrid polymer. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 43, 942-947.
- [6] Zhou, M., Tan, Q., Wang, Q., Jiao, Y., Oturan, N., Oturan, M. A., (2012). Degradation of organics in reverse osmosis concentrate by electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 215-216, 287-293.
- [7] Lundstedt, S., Persson Y., Oeberg, L., (2006). Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil, *Chemosphere*. 65,1288-1294.
- [8] Watts, R.J., Stanton, P.C., Howsawkung, J.A.P., Teel, A.L., (2002). Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Water Res*. 36, 4283-4292.
- [9] Rivas, F.J., (2006). Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments, *J. Hazard. Mater*.138, 234-251.
- [10] Nogueira, R.F.P., Jardim, W.F., (1998). Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications, *Quim. Nova*. 21, 69-72.
- [11] Higarashi, M.M., Jardim, W.J., (2002). Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, *Catal. Today*. 76,201-207.
- [12] Wang, W., Yang, S., (2010). Photocatalytic degradation of organic dye methyl orange with phosphotungstic acid. *J.Water Resour. Prot*. 2, 979-983

- [13] Zabat, N, Abbessi, M., (2015). Elimination of the methyl blue from wastewater by advanced oxidation process in the presence of an heteropolyanion of Dawson type as a catalyst. *Res Chem Intermed.*41, 1691-1702.
- [14] Zabat, N., (2018). Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic oxidation based on wells-dawson Polyoxometalate catalyst. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.*10, 10-16.
- [15] Zabat, N., (2019).Nickel-substituted polyoxometalate nanomaterial as a green and recyclable catalyst for dye decolorization. *Arab. J. Sci. Eng.*44, 227-236.
- [16] Zhai, Q., Zhang, L., Zhao, X., Chen, H., Yin, D., Li, J. A., (2016). Novel iron-containing polyoxometalate heterogeneous photocatalyst for efficient 4-chlorophenol degradation by H₂O₂ at neutral pH. *Applied Surface Science.*377, 17-22.
- [17] Misono, M., (1993). Catalytic chemistry of solid polyoxometalates and their industrial applications. *Molecular Engineering.*3, 193-203.

Partie I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

LES POLYOXOMETALLATES

Dans ce chapitre nous rappellerons les principales données de la littérature, particulièrement, l'élaboration et la caractérisation de matériaux basés sur les polyoxométallates de structure type Dawson et l'utilisation de ces nanomatériaux en catalyse d'oxydation.

I.1. Définition et formation

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

Différentes structures se forment en fonction du pH, de la température ou de la concentration. La nature des contre-ions peut également jouer un rôle, de même que le changement de solvant.

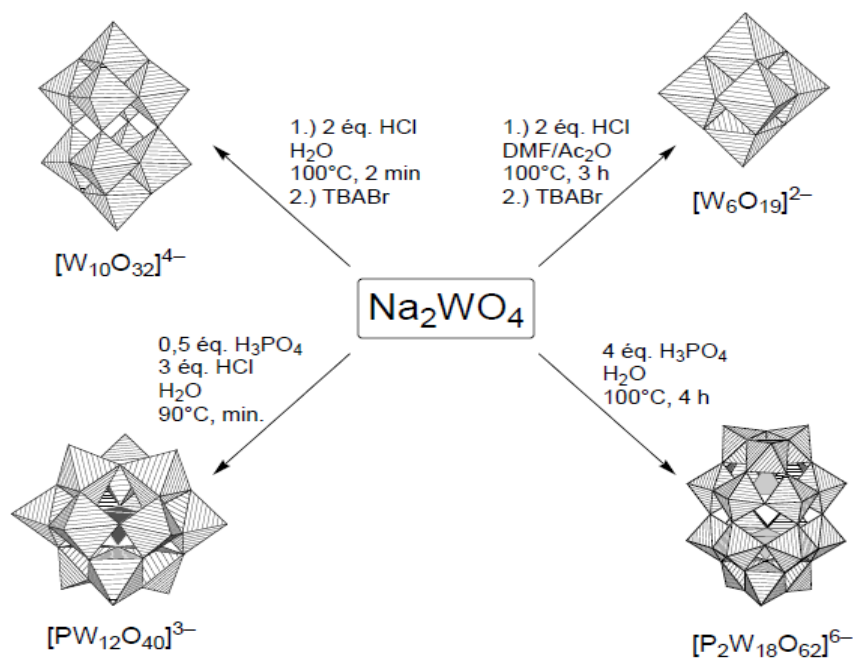


Figure I.1. Synthèse de quelques polyoxotungstates. Un ajustement plus fin des conditions réactionnelles permet d'obtenir divers composés à l'intérieur de chaque famille [3,4]

La diversité des produits formés est encore augmentée si on effectue la condensation en présence d'autres éléments. En fait, la majorité des éléments du tableau périodique peuvent être incorporés dans les POMs. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster virtuellement toutes les propriétés des POMs, que ce soient leur structure, leur charge, leur acidité, leur propriétés redox, photophysiques, magnétiques ou biologiques. Il résulte de cette diversité de propriétés une diversité d'applications de POMs envisagées ou réalisées qui couvrent des domaines aussi différents et multidisciplinaire notamment les sciences des matériaux ou la pharmacologie, la médecine, catalyse, analyse chimique et d'autres domaines qui sont trop vastes et approfondis.

I.2. Historique

Le premier polyoxométallate est connu depuis près de deux siècles. Il est synthétisé par Berzelius [5] en 1826. Il fut un précipité cristallin d'une couleur jaune tel que le phosphomolybdate d'ammonium $((\text{NH}_3)_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}])$. Une solution en $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ était plus tard utilisée par Svanberg et Struve [6] comme une base pour déterminer le phosphate en solution par méthode gravimétrique et volumétrique. Cependant, il serait presque 100 ans après, la structure d'un composé similaire de formule $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, fut résolue pour la première fois par Keggin en 1933 [7] dont il présenta leur structure par la formule générale $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$. Mais pendant de nombreuses années, ce composé ne restait encore plus que des curiosités de laboratoire.

C'est seulement à la fin des années 1970, des études catalytiques à travers le monde les ont mis en évidence [8,9]. Au milieu du XX^e siècle, une centaine de structures ont été isolées et identifiées, y compris la structure de Wells-Dawson, qui est le deuxième HPA très connu. Sa formule chimique $([\text{X}^{n+}]_2\text{M}_{18}\text{O}_{62})^{(16-2n)-}$ a été prédite par Wells en 1945 [10] puis résolue par Dawson en 1953 [11] dont il détermina la structure de l'isomère α - $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ensuite Strandberg [12] et D'Amour [13] confirmèrent cette structure, en basant leurs études sur les composés de molybdates $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$. En 1948, Evans [14] décrit la structure dite d'Anderson [15] de POM à base de molybdène $\text{K}_6[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ afin de généraliser la structure d'Anderson par $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$. En parallèle, Lindqvist en 1952 [16] représenta la formule générale de l'HPA par $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$. Enfin, la structure de $[\text{X}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$ a été déterminée par Preyssler [17] suite à la synthèse de l'anion $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$.

Bien que les POMs sont connus depuis près de deux siècles, ils attirent toujours beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés et leurs larges gammes d'applications. Un numéro spécial de Chemical Reviews en 1998 [18] a été consacré à l'étude de ces espèces.

Quelques années après Briand *et al.* [19] ont fait un état d'art sur les HPC de type Wells-Dawson et ils ont étudié leurs propriétés, leurs applications notamment catalytiques. Pope *et al* [20] ; Contant *et al* [21] ont orienté leurs travaux vers la synthèse et l'étude des propriétés de ces composés.

I.3. Classification et structure des polyoxométallates

Les POM peuvent être représentés sous deux formes. La première, dite polyédrique, consiste à représenter les éléments métalliques par des octaèdres et les hétéroatomes par des tétraèdres (**Figure I.2. A**). Au sommet de chacun de ces polyèdres se trouve un atome d'oxygène. Mais il est également possible d'effectuer une représentation dite éclatée des POM, qui fait apparaître les liaisons entre les atomes, ces derniers, quels qu'ils soient, étant représentés par des boules (**Figure I.2.B**). Cette représentation fait mieux apparaître l'alternance des atomes métalliques et des atomes d'oxygène au sein de la structure. Cependant, dans toute la suite de ce manuscrit, seule la représentation polyédrique sera utilisée.

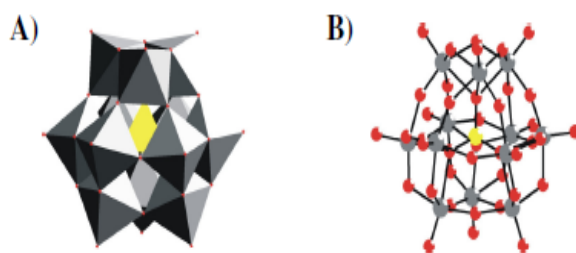


Figure I.2. **A)** Représentation polyédrique et **B)** Représentation éclatée du POM $[X_{12}M_{12}O_{40}]^{n-}$. Les éléments métalliques M sont représentés en gris, l'hétéroatome X en jaune et les atomes d'oxygène en rouge

Il existe un nombre important de types de POM parmi lesquels quatre grandes familles ont été plus particulièrement étudiées. Elles se distinguent par leur structure : les hétéropolyanions de types Dawson et Keggin, ainsi que les isopolyanions de types Anderson et Lindqvist. Ces quatre structures vont être présentées successivement dans la suite de ce chapitre.

I.3.1. Les composés de la famille des Dawson

I.3.1.1. Description de la structure de Dawson et de ses isomères

Cette structure, de formule $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, a été prédite par A. F. Wells en 1945 [22] puis résolue par B. Dawson en 1953. [11] Il s'agit d'un hétéropolyanion ayant un rapport M/X égal à 18/2. Ce composé est formé par la réunion de deux sous-unités XM_9O_{34} , la liaison

étant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène. Chacune de ces sous-unités est un édifice constitué d'un tétraèdre central XO_4 autour duquel sont assemblés un groupement polaire M_3O_{13} , appelé chapeau, et trois dimères M_2O_{10} formant la ceinture (**Figure I.3.A**).

Un dimère M_2O_{10} est formé de deux octaèdres possédant une arête commune tandis que la liaison entre deux groupements M_2O_{10} se fait par la mise en commun d'un sommet. (**Figure I.3**).

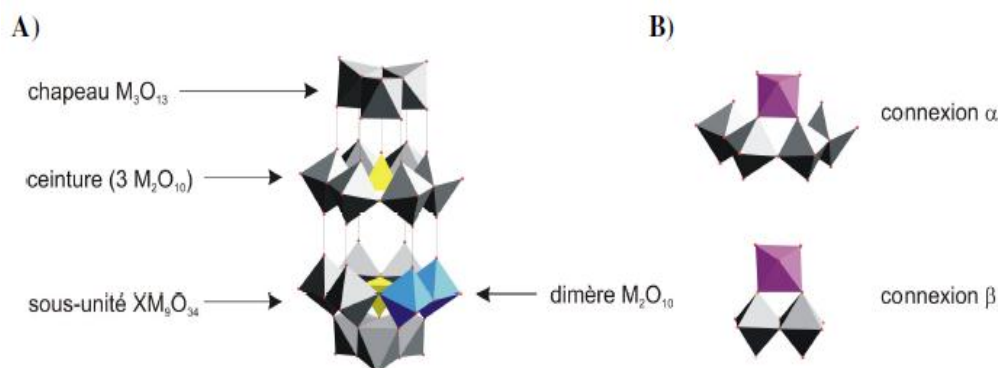


Figure I.3. A) Description de la structure de Dawson. B) Représentation des jonctions de type α et β

Il est possible de distinguer deux types de connexion entre les octaèdres du chapeau et ceux de la ceinture. Ainsi, lorsque chaque octaèdre d'un chapeau est lié à deux dimères M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type a, tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère M_2O_{10} de la ceinture, la connexion est de type b (**Figure I.3.B**). La structure de type Dawson peut donc exister sous la forme de trois isomères, qui diffèrent par la position de leurs chapeaux (**Figure I.4**).

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

L'isomère b dérive de l'isomère a par une rotation de l'un des chapeaux d'un angle de $\pi/3$ autour de l'axe d'ordre trois. Ainsi, un chapeau possède une connexion de type a, tandis que l'autre possède une connexion de type b. Par conséquent, la disparition du plan de symétrie entraîne un abaissement de la symétrie, et cet isomère appartient alors au groupe C_{3v} .

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



Figure I.4. Isomères α , β et γ du POM de type Dawson

La synthèse de $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ conduit initialement à un mélange des isomères α et β , l'isomère α étant majoritaire [23]. Il est ensuite possible de les séparer et de les obtenir de manière pure par des jeux de cristallisation. Il est à noter que l'isomère γ peut, quant à lui, être obtenu par traitement réactionnel à partir de l'isomère β [24].

Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement au composé $\alpha-[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, seul composé Dawson étudié au cours de ce travail.

I.3.1.2. Composés lacunaires et dérivés

Une des propriétés les plus importantes de ces hétéropolyanions de type Dawson est la capacité à perdre, par hydrolyse partielle, en augmentant le pH à une valeur appropriée, un ou plusieurs groupements oxométalliques, conduisant alors à des composés dits lacunaires [25].

Un composé monolacunaire, de formule $\alpha-[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, est obtenu lorsqu'un seul groupement oxométallique est éliminé. Il existe alors deux isomères qui se différencient par la position de leur lacune : l'isomère est noté α_1 si la lacune est située dans la ceinture, tandis qu'il est nommé α_2 lorsque la lacune se positionne à la place d'un octaèdre du chapeau (Figure I.5.A).

Par ailleurs, il est possible d'obtenir un composé trivacant, de formule $\alpha-[P_2W_{15}O_{56}]^{12-}$, qui résulte de l'élimination de l'un des deux chapeaux (Figure I.5.B).



Figure I.5. A) Isomères α_1 et α_2 du composé monovacant. B) Isomère a du composé trivacant

Un composé monolacunaire se comporte comme un ligand pentadentate où le site vacant est constitué de cinq groupements oxo-coordinants. Il est alors possible de combler cette lacune par insertion d'un cation métallique, comme par exemple un ion Fe³⁺, conduisant ainsi au composé α_1 -ou α_2 -[Fe(H₂O)P₂W₁₇O₆₁]⁷⁻ (**Figure I.6. A**) [26].

De même, il est possible de combler les trois sites vacants du composé α -[P₂W₁₅O₅₆]¹²⁻ par des métaux de nature différente, ce qui permet par exemple l'obtention du composé [V₃P₂W₁₅O₆₂]⁹⁻ (**Figure I.6.B**) [27].

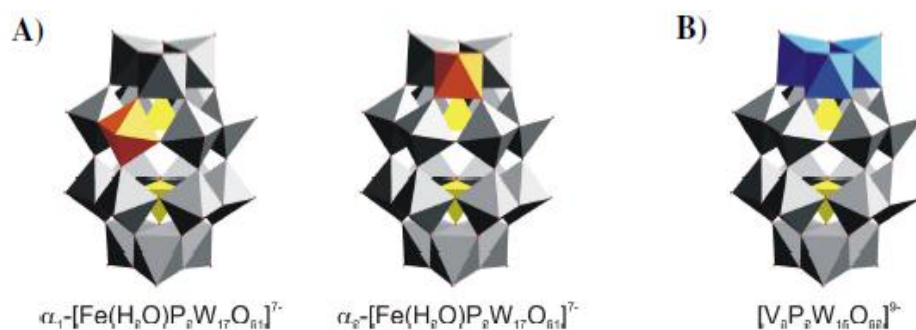


Figure I.6. A) Isomères α_1 - et α_2 -[Fe(H₂O)P₂W₁₇O₆₁]⁷⁻. B) [V₃P₂W₁₅O₆₂]⁹⁻

I.3.2. Les composés de la famille des Keggin

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

Le premier POM connu, synthétisé par J. Berzelius en 1826, fut un phosphomolybdate de formule [PMo₁₂O₄₀]³⁻. [5] Dans ces travaux, il décrit la formation d'un précipité jaune lors de l'ajout de molybdate d'ammonium à une solution d'acide phosphorique. La structure d'un composé similaire, de formule [PW₁₂O₄₀]³⁻, fut résolue pour la première fois par J. F. Keggin en 1933. [7] Ces composés, de formule générale [XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻, constituent ainsi la famille des Keggin. Il s'agit d'hétéropolyanions ayant un rapport M/X égal à 12/1. Ces composés sont constitués d'un tétraèdre central XO₄ autour duquel sont assemblés quatre groupements trimétalliques M₃O₁₃ (**Figure I.7**). Ces groupements trimétalliques

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



Figure I.7. Description de la structure de Keggin

La structure de type Keggin peut *a priori* exister sous la forme de cinq isomères (**Figure I.8**). L'isomère α correspond au composé caractérisé par J. F. Keggin. Il possède une symétrie T_d , et donc quatre axes de rotation d'ordre 3. Les isomères β , γ , δ et ϵ peuvent alors être obtenus par rotation d'un angle $\pi/3$ de respectivement un, deux, trois ou quatre groupements trimétalliques M_3O_{13} autour de ces axes. L'isomère β a été caractérisé pour la première fois par Y. Sasaki en 1975 [28]. L'isomère γ a été reporté par A. Tézé en 2001 [29]. Les isomères δ et ϵ n'ont, quant à eux, jamais été obtenus.

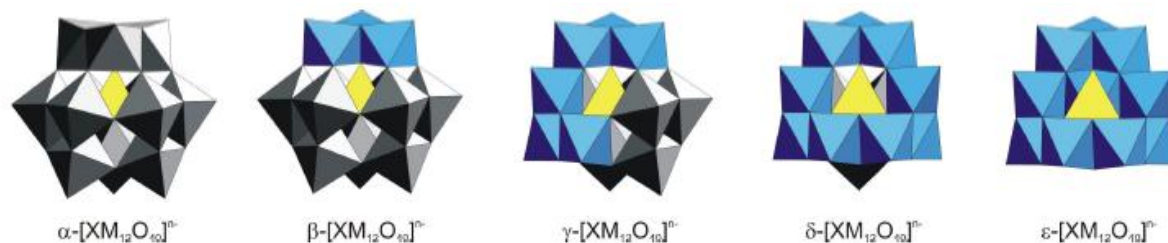


Figure I.8. Isomères α , β , γ , δ et ϵ du POM de type Keggin

I.3.2.2. Composés lacunaires et dérivés

À partir de ce composé précurseur, il est possible de synthétiser un dérivé lacunaire de formule $\alpha\text{-[SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, correspondant à la perte d'un tungstène (**Figure I.9.A**) [30]. Ce dérivé lacunaire se comporte alors comme un ligand pentadentate à partir duquel des composés mixtes peuvent être obtenus, résultant de l'incorporation d'un cation métallique M^{n+} . ($M^{n+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) dans cette lacune, et conduisant ainsi à des POM de formule $\alpha\text{-[M(H}_2\text{O)SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ (**Figure I.9.B**) [31].

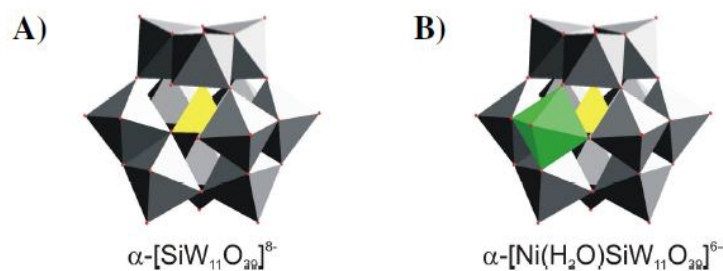


Figure I.9. **A)** Composé lacunaire $\alpha\text{-[SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$. **B)** Composé mixte $\alpha\text{-[Ni(H}_2\text{O)SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{6-}$

Tout comme pour les composés de la famille des Dawson, il est également possible d'obtenir des composés de type Keggin trivacants $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{n-}$ [32,33]. À partir de ceux-ci, des composés sandwichs de formule $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$ ont pu être synthétisés [34].

I.3.3. Les composés de la famille Anderson

Les composés de type Anderson sont des isopolyanions de formule $[\text{M}_6\text{O}_{24}]^{n-}$. Leur structure peut être décrite comme étant une couronne constituée de six octaèdres reliés entre eux au niveau des arêtes (**Figure I.10.A**) [15]. Le centre de la couronne est la plupart du temps occupé par un atome métallique, conduisant à des composés de formule $[\text{M}'\text{M}_6\text{O}_{24}]^{n-}$. Cet élément central se trouve alors dans un environnement octaédrique, et partage six atomes d'oxygène avec la couronne (**Figure I.10.B**). [14,35]

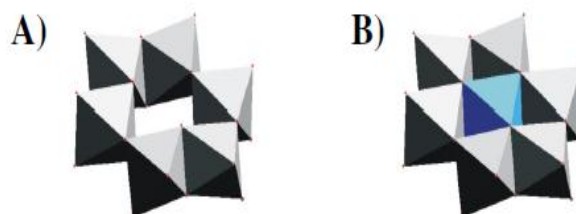


Figure I.10. **A)** Couronne de type Anderson. **B)** Composé de type Anderson possédant un atome central

I.3.4. Les composés de la famille Lindqvist

Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions de formule $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$. Ils résultent de la fusion de six octaèdres possédant un atome d'oxygène en commun (**Figure I.11**) [36].

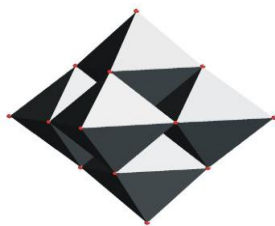


Figure I.11. Composé de type Lindqvist

I.4. Propriétés des polyoxométallates

I.4.1. Propriétés acido-basiques

Les formes protonées des polyoxométallates courants tels que les anions de Keggin et de Dawson sont obtenues le plus souvent par la méthode de *l'éthérate* qui fut développée en 1887 par Drechsel [37]. L'addition d'éther à une solution aqueuse fortement acide du POM donne une phase visqueuse et très dense qui se sépare des deux autres phases. *L'éthérate* est ensuite décomposé par l'eau et cristallisé. A ce propos, on peut noter que la première structure d'un POM résolue par diffraction de rayons X sur monocristal fut obtenue en 1933 par Keggin avec l'acide $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (corrigé en 6 H_2O plus tard).

Les acides polyoxomolybdiques et polyoxotungstiques ont une très forte acidité, supérieure à celle des acides minéraux usuels comme H_2SO_4 , HCl et HNO_3 . Ils sont donc complètement déprotonés dans l'eau. Les sites de protonation ont été identifiés par diffraction de rayons X et de neutrons à l'état solide, et par RMN 170 en fonction du pH en solution. Les résultats montrent le plus souvent une protonation des ligands oxo pontants, mais avec beaucoup d'exceptions. En fait, les ligands oxo pontants sont plus basiques, mais moins accessibles. Par ailleurs, l'alkylation des ligands oxo par des alcools (estérification) procède de la même manière, et les ligands oxo terminaux sont très rarement alkylés, malgré leur plus grande accessibilité [38].

La faible densité de charge et la grande polarisabilité des polyoxoanions en font des bases très molles.

I.4.2. Propriétés d'oxydoréduction

Les ions métalliques dans les POMs sont en général dans leur plus haut degré d'oxydation. Ils ont alors une configuration électronique d^0 , et généralement ces complexes sont des oxydants. La stabilité de l'espèce réduite et donc la réversibilité de la réduction dépendent de la structure du POM [37,39]. On peut classer les POMs en deux types : type I avec seulement un ligand oxo terminal par ion métallique (fragments $\{MOL_5\}$), et type II avec deux ligands oxo terminaux (fragments $\{MO_2L_4\}$). D'une manière générale, les POMs de type I présentent au moins une première réduction réversible, alors que les POMs de type

II se décomposent lors de la réduction. Le diagramme d'orbitales moléculaires permet d'expliquer ce phénomène.

Le potentiel de réduction dépend évidemment de la structure et de l'ion métallique. Les analyses polarographiques précises et détaillées de Pierre Souchay et son école, dont est issue notre équipe, ont d'ailleurs permis l'élucidation des relations structurales d'un grand nombre de composés polyoxométalliques [40]. Quelques généralités peuvent être notées. A structure égale, les polyoxomolybdates sont plus facilement réduits que les polyoxotungstates.

Lorsqu'on remplace un centre tungstique par le vanadium dans un polyoxotungstate, la réduction est facilitée (l'électron est localisé sur le vanadium), alors qu'elle est plus difficile lors d'un remplacement par le niobium. Par ailleurs, la charge globale joue un rôle important, et une augmentation de la charge négative rend la réduction plus difficile. Dans une série isostructurale de tungstates à structure de Keggin, on trouve une relation linéaire (E_{red} diminue de 180 mV par unité de charge) entre la charge du POM et le premier potentiel de réduction.

La première réduction est le plus souvent à deux électrons, parfois à un seul électron. Le ou les électrons sont délocalisés sur les centres métalliques à température ambiante, mais localisés à basse température, ce qui range les POMs dans la classe II de la classification de Robin and Day. Ces composés réduits ont une coloration bleue typique et très intense (le *Bleu de molybdène*) qui résulte des transitions d-d et des transitions d'intervallence. A côté de ceux-là, il y a des POMs réduits qui appartiennent à la classe I de Robin and Day (centres W^{IV} localisés), et qui ont une coloration marron.

Les POMs peuvent incorporer la plupart des autres métaux, et l'oxydoréduction peut être localisée sur cet hétéroatome. Le potentiel de réduction du métal incorporé est habituellement plus bas que pour l'ion libre en solution. Le POM stabilise donc les hauts degrés d'oxydation d'un ion métallique, ce qui résulte des charges négatives qu'il apporte autour de cet ion.

I.4.3. Propriétés photophysiques

Les POMs oxydés (contenant seulement des ions métalliques de configuration d⁰) sont incolores ou jaunes, alors que les POMs réduits (contenant des centres d¹ ou d²) ont une coloration très intense, le plus souvent bleue. Cette coloration bleue est d'ailleurs utilisée dans l'analyse du phosphate par le molybdate, qui consiste à réduire le molybdophosphate d'ammonium (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀] (Keggin molybdate) par le benzidinium H₂N-C₆H₄-C₆H₄-NH₃⁺ [41]. Le changement de couleur induit par un changement du degré d'oxydation est à

la base des applications électrochromes [42]. La réduction et par conséquent la coloration bleue peuvent également être induites par une activation photochimique. Les applications technologiques développées actuellement utilisent en général des films de WO_3 [43, 44]. Mais l'importance de la structuration à l'échelle nanométrique étant reconnue, les POMs ont certainement leur place dans ces applications.

La complexation de lanthanides (surtout Eu) par des POMs lacunaires permet d'accéder à des composés fluorescents. Le POM joue un double rôle dans ce cas. Premièrement, il empêche la coordination de molécules d'eau sur le lanthanide, ce qui évite la relaxation non radiative. Deuxièmement, il y a un transfert d'énergie de l'absorption de la bande LMCT W-O vers le lanthanide, ce qui augmente l'excitation. Ces phénomènes sont le plus fréquemment observés à l'état solide, mais dans certains cas également en solution.

I.5. Les polyoxométallates en catalyse

Bien qu'il existe de nombreuses autres applications de POMs, la catalyse est loin la plus développée. En effet, plus de 80% des brevets sur les polyoxométallates concernent leur utilisation en catalyse [45].

A l'état solide, comme en phase liquide, les propriétés catalytiques des POMs dépendent de leur structure, de leurs propriétés acido-basiques et rédox. En effet, les polyoxométallates présentent dans leurs structures des groupements M-O qui leur confèrent des propriétés oxydantes. De plus certains POMs peuvent accepter jusqu'à 6 électrons sans se décomposer [46,47] permettant ainsi des transformations rédox multiélectronique réversible. Les hétéropolyacides ou (HPA) possèdent également une forte acidité de Bronsted [48-50], qui peut être mis à profit dans des processus de catalyse acide. Ces derniers sont utilisés en industrie, comme par exemple pour l'hydratation du propylène et du butène en phase liquide par l'acide hétéropolytungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [51]. Il a aussi été montré par le groupe Advanced Industrial Science and Technology (AIST) [51] que ce composé catalyse la décomposition des acides perfluorocarboxyliques en ions fluorures et en CO_2 . Ces acides sont en effet des polluants importants, non biodégradables des eaux usées.

De par leurs propriétés intéressantes, les polyoxométallates sont de plus en plus répandus pour la catalyse en chimie fine.

Références bibliographiques

- [1] Müller, A., Peters, F., Pope, M. T., Gatteschi, D., (1998). Polyoxometalates: very large clusters-nanoscale magnets. *Chem. Rev.* 98, 239-271.
- [2] Jeannin, Y. P., The nomenclature of polyoxometalates., (1998). How to connect a name and a structure. *Chem. Rev.* 98, 51-76.
- [3] Contant, R., Hervé, G., (2002). The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures. *Rev. Inorg. Chem.* 22, 63-111.
- [4] Klemperer, W. G., (1990). Early transition metal polyoxoanions. In *Inorganic Synthesis*. 27, 71-135.
- [5] Berzelius, J.J., (1826). Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybäns. *Poggend Annalen der Physik und Chemie*. 6, 369-392.
- [6] Svanberg. L., Struve, H., (1848). On the atomic weight of molybdenum and some of its compounds. *Philosophical Magazine and Journal of Science Third Series*. 33, 409-434.
- [7] Keggin, J. F., (1934). The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid Keggin. *Proceedings of the Royal Society of London A.* 144, 75-100.
- [8] Putaj, P., Lefebvre, F., (2011). Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms. *Coordination Chemistry Reviews*. 255, 642-1685.
- [9] Alişkan G. T. Synthèse et caractérisation de polyoxométallates organométalliques de molybdène et de tungstène en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France. 2011.
- [10] Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry.*, (1970). 4th edition, Oxford University Press, London, England, 434-438.
- [11] B. Dawson., (1953). The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$. *Acta Crystallographica.* 6, 113-126.
- [12] Strandberg, R., Multicomponent polyanions., (1974). On the crystal structure of $Na_3H_6Mo_9PO_3_4(H_2O)_x$, a compound containing protonized Enneamolybdomonophosphate. *Acta Chemica Scandinavica A.* 28, 217-225.
- [13] D'Amour, H., (1976). Comparison between heteropolyanions $[PMo_9O_3_1(H_2O)_3]^{3-}$, $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ and $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* 32, 729-740.
- [14] Evans, H.T., (1948). The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates. *Journal of the American Chemical Society.* 70, 1291-1292.
- [15] Anderson, J.S., (1937). Constitution of the polyacids, *Nature.* 140, 850-850.

- [16] Lindqvist, I., (1952). On the structure of the paratungstate ion. *Acta Crystallographica*, 5, 667-670.
- [17] Preyssler, C., (1970). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 30-36.
- [18] Hill, C., (1998). Special thematic issue on polyoxometalates. *Chemistry Reviews*. 98,1-390.
- [19] Briand, L.E., Baronelti, G.T., Thomas, H., (2003). The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds A review of their properties and applications. *Applied Catalysis A*. 256, 37-50.
- [20] Pope, M.T., Müller, A., *Polyoxometalates chemistry: from topology via self-assemble to applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 2001.
- [21] Contant, R., Klemperer, W.G.O. Yaghi., (2007). Potassium Octadecatungstodiphosphates (V) and Related Lacunary Compounds”, *Inorganic Synthesis*. 27, 104-111.
- [22] Baker, L.C. W., Glick, D.C., (1998). Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation. *Chem. Rev.* 98, 3-49.
- [23] Contant, R., Potassium octadecatungstodiphosphates(V) and related lacunary compounds. *Inorg. Synth.* 1990. 27, 104-109.
- [24] Contant, R., Thouvenot, R.,A., (1993). Reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X=PV, AsV). *Inorg. Chim. Acta*. 212, 41-50.
- [25] Ciabrini, J.P. Contribution à l'étude des 18-tungsto-2-phosphates et de leurs dérivés lacunaires. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris. 1987.
- [26] Contant, R., Abbessi, M., Canny, J., Belhouari, A., Keita, B., Nadjo, L., (1997) Iron-substituted Dawson-type tungstodiphosphates: synthesis, characterization, and single or multiple initial electronation due to the substituent nature or position. *Inorg. Chem.* 36, 4961-4967.
- [27] Finke, R. G., Rapko, B., Saxton, R. J., Domaille, P. J., (1986). Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogues. 3. Synthesis, characterization, ^{31}P , ^{29}Si , ^{51}V , and 1- and 2-D ^{183}W NMR, deprotonation, and H^+ mobility studies of organic solvent soluble forms of $\text{H}_x\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40}^{x-7}$ and $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}^{x-9}$. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2947-2960.
- [28] Matsumoto, K. Y., Kobayashi, A., Sasaki, Y., (1975). The crystal structure of $\beta\text{-K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, containing an isomer of the Keggin ion. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 3146-3151.
- [29] Tézé, A., Cadot, E., Béreau, V., Hervé, G., (2001). About the Keggin isomers: crystal structure of $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{-}\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, the γ -isomer of the Keggin ion. *Synthesis and*

183W NMR characterization of the mixed γ -[SiMo₂W₁₀O₄₀]ⁿ⁻ (n = 4 or 6). *Inorg. Chem.* 40, 2000-2004.

[30] Souchay, P., Tézé, A., Hervé, G., (1972). Isomérisation des 11- et 12-tungstosilicates et germanates. *C. R. Acad. Sc. Paris, série C.* 275, 1013-1016.

[31] Tézé, A. Contribution à l'étude des tungstosilicates isomères et de leurs dérivés avec les métaux de transition. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1973.

[32] Massart, R., Contant, R., Fruchart, J.M., Ciabrini, J.P., Fournier, M., (1977). 31P NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift. *Inorg. Chem.* 16, 2916-2921.

[33] Hervé, G., Tezé, A., (1977). Study of α - and β - enneatungstosilicates and -germanates. *Inorg. Chem.* 16, 2115-2117.

[34] Finke, R. G., Droege, M., (1981). Trivacant heteropolytungstate derivatives: the rational synthesis, characterization, and 183W NMR spectra of P₂W₁₈M₄(H₂O)₂O₆₈¹⁰⁻ (M = Co, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1587-1589.

[35] Evans Jr., H. T., (1974). The molecular structure of the hexamolybdotellurate ion in the crystal complex with telluric acid, (NH₄)₆[TeMo₆O₂₄].Te(OH)₆.7H₂O. *Acta. Cryst.* B30, 2095-2100.

[36] Lindqvist, I., (1952). The structure of the hexaniobate ion in 7Na₂O[6Nb₂O₅]32H₂O. *Ark Kemi*, 5, 247-250.

[37] Pope, M. T., (2003). Introduction to Polyoxometalate Chemistry. *Polyoxometalate Molecular Science.* 98, 3-31.

[38] Day, V. W., Klemperer, W. G., Schwartz, C. (1987). Synthesis, Characterization, and Interconversion of the Niobotungstic Acid [Nb₂W₄O₁₉H₃]⁻, Its Anhydride, and its Alkyl/Silyl Esters. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 6030-6044.

[39] Pope, M.T., 1983. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates.* Springer, Berlin.

[40] Souchay, P., *Polyanions et polycations.* Gauthiers-Villars: Paris, 1963, 248 p.

[41] Jander, G., Blasius, E., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie.* 12 éd.; S. Hirzel Verlag: Stuttgart, 1985.

[42] Yamase, T., (1998). Photo and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* 98,307-325.

[43] Lai, W., H., Shieh, J., Teoh, L. G., Hung, I. M., Liao, C. S., Hon, M. H., (2005). Effect of copolymer and additive concentrations on the behaviors of mesoporous tungsten oxide. *J. Alloys Compd.* 396, 295-301.

[44] Granqvist, C. G., Avendano, E., Azens, A., (2003). Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films.* 442, 201-211.

- [45] Katsoulis, D., (1998). A Survey of Applications of Polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 359-388.
- [46] Pope, M.T., Papaconstantinou, E., (1967). Heteropoly blues. II. Reduction of 2:18-tungstates. *Inorganic Chemistry*. 6, 1147–1152
- [47] Launay, J., Massart, R., Souchay, P., (1974). Gradual reduction of molybdosilicates and related compounds. *Journal of the Less Common Metals*.36, 139-150.
- [48]
Weakley, T.J.R., (1973). Some aspects of the heteropolymolybdates and heteropolytungstates. *Struct. Bonding*.18, 131-176.
- [49] Tsigdinos, G.A., (1977) Heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Topics in Current Chem* .64p.
- [50] Kozhevnikov, IV, Matveev, KI., (1983). Homogeneous catalysts based on heteropoly acids. *Appl. Catal*.5, 135-150.
- [51] Hori, H., Hayakawa, E., Einaga, H., Kustuna, S., Koike K., Ibusuki, T., Kiatagawa, H., Anakawa, R., (2004). Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanoic Acid in Water by Photochemical Approaches .*Environ. Sci. Technol*.38, 6118-6124.

Chapitre II

LES COLORANTS

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants textiles, nous allons donner un aperçu général sur leur origine, classification ainsi leur dangerosité et impact environnemental sur l'écosystème et la vie de l'être humain.

II.1.Généralités

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux [1].

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression.

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile [2,3], le papier [4], le cuir [5], les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc... On les utilise également dans l'industrie alimentaire [6,7]. De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche [8], afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques.

II.2.Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^e siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en

Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin und Soda Fabrick : BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants.

II.3. Les colorants textiles : Définitions et Structures

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [9]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le **(Tableau II.1)**). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) 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 ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [1]. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [10-13].

II.4. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine [11], d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [14].

Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

II.4.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [15]. (Tableau II.1).

Tableau II.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [15]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

II.4.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [16] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux

groupements alkyles ou aryles. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N=N-). Ce dernier peut être répété dans une même molécule : On a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques.

Ces colorants sont caractérisés par des groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les groupes (-OH, -NH, -SH) des fibres naturelles [17], tels que le coton, la laine et la soie. Les colorants azoïques sont surtout utilisés pour les couleurs : Jaune, orange et rouge [12]. Ils sont utilisés également comme indicateurs colorés.

II.4.1.2. Les colorants indigoïdes

Cette famille de matière colorante est appelée au nom de son représentant le plus anciennement connu : L'indigo. A part les dérivés sulfonés de l'indigo comme l'indigotine N (Carmin d'indigo), les colorants indigoïdes sont insolubles dans l'eau et sont employés comme colorants de cuve pour les fibres cellulosiques ou protéiniques. Solides à la lumière et au lavage leur résistance au chlore est améliorée par halogénéation [18-21].

II.4.1.3. Les colorants du diphenylméthane

Ils constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importante que les colorants azoïques ou anthraquinoniques. Le diphenylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes tels que le fuschisme, le vert malachite, cristal violet, etc.

II.4.1.4. Les colorants anthraquinoniques

Ils constituent la deuxième classe la plus importante des colorants textiles après les colorants azoïque [22]. Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles [23]. Leur formule générale dérivée de l'anthracène dont le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. La gamme d'application de ces colorants est extrêmement étendue. Ils sont communément utilisés pour les couleurs : Violet, bleu et gris [10,24].

II.4.1.5. Les colorants xanthènes,

Dérivant du xanthène, ils comprennent des dérivés hydroxylés et aminés et sont dotés d'une intense fluorescence. Les composés les plus connus sont le phénophtaléine, la fluorescéine, l'éosine et la rhodamine B [18].

Outre leur utilisation restreinte en tant que colorants, leur utilité est très sollicitée dans d'autres domaines tels que celui relevant de la navigation maritime comme marqueurs de

zone lors d'accident, ou en géologie comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [15].

II.4.1.6. Les phtalocyanines

Le premier terme de cette famille fut le pigment : la phtalocyanine de cuivre lancé en 1931 sous le nom de Bleu Monastral Solide B. Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre et présentent des analogies avec des pigments naturels tels que la chlorophylle et l'hémine du sang [18,15]. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif [22].

II.4.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorant très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Les colorants nitrosés doivent leur nom à la présence dans leurs molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂) [18].

II.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du types ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

II.4.2.1. Les colorants solubles dans l'eau

Ils sont généralement utilisés dans leur exclusivité pour la teinture et l'impression des fibres textiles. Ils comprennent :

- **Les colorants acides ou anioniques**

Ce sont des sulfonates ou des carboxylates alcalins, 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 groupes amino des fibres textiles.

Ils sont aussi utilisés dans une certaine mesure pour le papier, le cuir, l'impression à jet d'encre et la cosmétique [25].

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques (chlorhydrates, nitrates, oxalates, sulfates, etc) [26], ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [15]. Ces colorants sont presque exclusivement utilisés pour teindre de la laine et de la soie en milieu légèrement neutre ou basique, et du coton préalablement mordancé en tanin et en sel antimoine [18].

- **Les colorants directs**

Appelés également colorants substantifs. Ils contiennent toujours des groupes de solubilisation (principalement des groupes acides sulfoniques, mais également des groupes hydroxyles) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils teignent les fibres cellulosiques et plus particulièrement le coton en bain neutre ou alcalin, en présence de sels neutres (chlorures ou sulfates de sodium) [26].

- **Les colorants réactifs**

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine [15, 27]. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres [28]. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

II.4.2.2. Les colorants insolubles dans l'eau

- **Les colorants de cuve**

De constitution chimique différente (ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'anthraquinone) [25,29]. Ils sont solubles en milieu réducteur. Ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau. On les appelle ainsi car, en terme de métier, la solution réductrice est appelée cuve.

Le textile à teindre est plongé dans cette solution puis oxydé à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

- **Les colorants à mordants**

Ils 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.

- **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou 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. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintes en modifiant le procédé [29].

- **Les colorants dispersés ou plastosolubles**

Ils 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]. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

- **Les colorants au soufre**

Ces colorants sont appelés sulfureux parce qu'ils contiennent du soufre, qui forme généralement une chaîne (Ar-S-S-Ar' ou Ar-S-S-S-Ar') et peut facilement s'oxyder jusqu'à se transformer en acide sulfurique. Ils sont de constitution chimique très complexe et souvent peu connu, étant préparés en chauffant une variété de molécules organiques avec du soufre, de sulfures ou de polysulfures alcalins [28,30]. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.

II.5. Dangerosité des effluents textiles

II.5.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation** : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement [31] ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants [32].

Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

• **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Dans la littérature [33], ils estiment que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

• **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Dans la littérature [34] ils ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.5.2. Les dangers à long terme

• **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [9]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

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

• **Sous-produits de chloration (SPD)** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [35] dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [35,36].

• **Mutagénicité / Carcinogénicité**

Une étude, effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et

tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [37].

II.5.3. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [38].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [39-44].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [45] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [40]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [40,45].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl).

Selon l'EPA [45], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

II.5.4. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [46].

On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [47]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [48,49]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [50,51]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [52] et une toxicité à court terme chez le porc [53].

Références bibliographiques

- [1] Capon, M., Courilleau, V., Valette, C., Cachan, E.N.S., (1993). Chimie des Couleurs et des odeurs, Cultures et Techniques, Nantes, France.255 p.
- [2] Gupta, G.S., Shukla, S.P., Prasad G., Singh, V.N. (1992). China clay as an adsorbent for dye house wastewaters, Environ. Technol. 13, 925-36.
- [3] Sokolowska-Gajda, J., Freeman, H.S., Reife, A., (1996). Synthetic dyes based on environmental considerations: 2. Iron complexed formazan dyes, Dyes Pigm.30, 1-20.
- [4] Ivanov, K., Gruber, E., Shempp, W., Kirov, D., (1996). Possibilities of using zeolite as filler and carrier for dyestuffs in paper, Das Paper. 50, 456-60.
- [5] Tunay, O., Kabdasli, I., Ohron, D., Cansever, G., (1999). Use and mineralization of water in leather tanning processes, Water Sci. Technol.40, 237-44.
- [6] Bhat, R.V., Mathur, P., (1998), Changing scenario of food colours in India, Curr. Sci. 74, 198-202.
- [7] Slampova, A., Smela D., Vondrackova, A., Jancarova, I., Kuban, V., (2001). Determination of synthetic colorants in foodstuffs, Chem. Listy. 95, 163-8.
- [8] Cook, S.M.F., Linden, D.R., (1997). Use of rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine samples in short-term transport studies, J. Environ. Qual. 26, 1438-1440.
- [9] Pagga, U., Brown, D., (1986). The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere. 15, 479-491.
- [10] Christie R., (2001). Colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- [11] Seyewetz, A., Sisley, P., (1896). Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Editeur), Paris Masson, France.
- [12] Welham, A., (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116, 140-143.
- [13] Zhenwang L., Zhenlu, C., Jian yan, L., (2000). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. Dans: 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 octobre 2000, Rome, Italie.
- [14] Ven kataraman, K., (1901). The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- [15] Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne la-Vallée, France.2004.

- [16] Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A., (2001). Photo-oxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140, 87-92.
- [17] Dos Santos, A.B., Cervantes, F. J., Van Lier, J.B., (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology.* 98, 2369-2385.
- [18] Myebeck, J., (1963). *Les colorants*, Presse universitaire de France, Paris. 110, 56-102.
- [19] Stolte, M., Vieth M., (2001). Fondement histopathologique des modifications de la muqueuse oesophagienne. Ce que l'endoscopiste peut (et doit) voir. *Acta Endosc.* 31, 125-130.
- [20] Jabs, C. F. I., Drutz, H. P., (2001). The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery. *American Journal of Obstetrics and Gynecology*, 185, 1368-1373.
- [21] Moncada, S., Palmer, R.M., Higgs, E.A., Nitric oxide : Physiology, pathophysiology and pharmacology., (1991). *Pharmacol. Rev.* 43, 109-142.
- [22] Crepy, M.N., (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants. *Doc Méd Trav.* 100, 565-576.
- [23] Baughman, G.L., Weber, E.J., (1994). Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. *Environ. Sci. Technol.* 28, 267-276.
- [24] Fontenot, E.J., Lee, Y.H., Matthews, R.D., Zhu, G., Pavlostathis, S.G., (2003). Reductive decolorization of a textile reactive dye bath under methanogenic conditions. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109, 207-225.
- [25] Hunguer, K., (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Ed. Wiley-VC, Cambridge, 1-6.
- [26] Wahl, H., (1957). *Précis des matières colorantes synthétiques*, Tome 2. Presse universitaires de France, Paris, 51-55.
- [27] Kacha, S., Ouali, M. S., Elmaleh, S., (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et les sels d'aluminium. *Rev.Sci.Eau.* 2, 233-248.
- [28] Laing, D.K., Dudley, R.J., Hartshorne, A.W., Home, J.M., Rickard, R.A., Bennett, D.C., (1991). The extraction and classification of dyes cotton and viscose fibres, *Forensic Science International*, Eilsevier Scientific Publishers Ireland Ltd. 50, 23-35.
- [29] CAR/PP (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre). (2002). Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, 97-102.
- [30] Perrin, R., Scharff, J.P., (1999). *Chimie Industrielle*, Ed. Dunod, Paris, 661- 678.

- [31] Yuseuf, R.O., J.A. Sonibare., (2004). Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest Int. J.* 6, 212-221.
- [32] Kaushi, k.G., M. Gopal., Tha kur, I.S., (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor. *Bioresour. Technol.* 101, 4296-4305.
- [33] Manahan, S.E., (1994). *Environmental chemistry*. Lewis publishing, 6e edition, Atlanta, GA, USA.
- [34] Willmott, N.J., Gutherie, J.T., Nelson G., (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *J. Soc. Dyers Colour.* 114, 38-41.
- [35] Santé Canada., (1999). Chloration de l'eau, votre santé et vous. [://www.hcsc.gc.ca/français/vsv/environnement/chloration.htm](http://www.hcsc.gc.ca/français/vsv/environnement/chloration.htm).
- [36] Mills C., Bull, R.J., Cantor K.P., (1998). Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie Chron. Canada*, 19, 3.
- [37] Zollinger, H., (1987). *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA.
- [38] Rehn, L., (1895). Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*50, 588-600.
- [39] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- [40] IARC., (1982). World Health Organization, International Agency for research on Cancer. Dans: Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs, Lyon, France,29 p.
- [41] Combes, R.D., Haveland- Smith, R.B., (1982). A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthenes dyes. *Mutation Res. Rev. Genetic Toxicol.* 198, 101-243.
- [42] Brown M.A., Devito, S.C., (1993). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 12, 405-414.
- [43] Tsuda S., N. Matsusa ka, H. Madarame , S.Uen o, N. Susa , K. Ishida , N. Kawamura , K. Sekihashi., Sasaki, Y.F., (2000). The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Res.* 465, 11-26.
- [44] Medvedev, Z.A., Crowne H.M., Medvedeva, M.N., (1988). Age related variations of hepatocarcinogenic effect of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. *Mech. Ageing Develop.* 46, 159-174.
- [45] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- [46] Jenkins, C.L., (1978).Textile dyes are potential hazards.*Arch. Environ. Health.*40, 7-12.

- [47] Yoshida, O., Harada, T., Miyagawa, M., Kato, T., Igaku, No., Bladder cancer in workers of the dyeing industry (1971). *Ayumi*.79, 421-422.
- [48] Jeffords, D.L., Lance, P.H., Dewolf, W.C., (1977). Severe hypertensive reaction to indigo carmine. *Urology* .9, 180-181.
- [49] Erickson J.C., Widmer, B.A., (1968). The vasopressor effect of indigo carmine. *Anesthesiology*.29, 188-189.
- [50] Ng, TY., Datta, T.D., Kirimli, B.I., (1976). Reaction to indigo carmine. *J.Urol*. 116,132-133.
- [51] Ikeda, K., Sannohe, Y., Araki, S., Inutsuka, S., (1982). Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy*.14, 119-123.
- [52] Hooson, J., Gaunt, I.F., Kiss, I.S., Grasso, P., Butterworth, K.R., (1975). Long-term toxicity of indigo carmine in mice. *Food Cosmet. Toxicol*.13, 167-176.
- [53] Gaunt, I.F., Grasso, P., Kiss, I.S., Gangolli, S.D., (1969). Short-term toxicity study on indigo carmine in the pig. *Food Cosmet. Toxicol*.7, 17-24.

Chapitre III

PROCÉDÉS D'OXYDATION DE LA MATIERE ORGANIQUE

L'objectif de ce chapitre est de faire une synthèse sur l'application des procédés d'oxydation avancée (POA), ainsi le procédés d'oxydation par le permanganate de potassium dans le traitement des eaux et des effluents pour l'élimination des polluants organique dans un contexte où les normes environnementales deviennent de plus en plus sévères. De manière plus spécifique, les objectifs sont : i) Comprendre les mécanismes réactionnels des POA, ii) fournir une base de données sur le potentiel d'oxydation de ces technologies tout en indiquant les avantages, les inconvénients et leurs limites dans le traitement des eaux et iii) mettre en évidence l'application du permanganate de potassium $KMnO_4$ dans le traitement des eaux usées et leur réactivité vis-à-vis les matières organique des eaux de surface.

III.1.Radicaux hydroxyles

III.1.1.Description et caractéristiques des radicaux hydroxyles OH^\bullet

Le radical hydroxyle (OH^\bullet) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [1,2]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [3,4]. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (**Tableau III.1**).

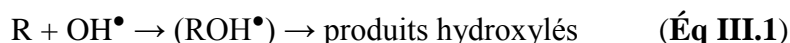
Tableau III.1: Comparaison des potentiels normaux d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisés dans le domaine du traitement des eaux [5]

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1,36
Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1,06
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	0,53
OH [•] /H ₂ O	OH [•] + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O	2,81
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2,07
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1,51
HClO/Cl ⁻	HClO + H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ⁻ + H ₂ O	1,49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + e ⁻ → ClO ₂ ⁻	0,95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻ → SO ₄ ²⁻	2,05

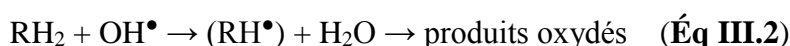
III.1.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [5]. Les équations (Éq III.1) et (Éq III.2) ont été proposées dans la littérature [6], pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

1er cas : addition du radical OH[•] sur le composé organique R



2e cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation).

L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex. HO₂[•], O₂²⁻, O[•], etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [7]. Ces réactions en chaîne sont clairement présentées dans les sections 3, 4, 5

et 6 où nous décrivons quelques mécanismes réactionnels des POA. Il faut cependant noter que certains composés organiques possédant des groupements attracteurs d'électrons susceptibles d'appauvrir la densité électronique au point de valence libre, inhibent la propagation de la chaîne d'oxydation induite par les radicaux hydroxyles. Les composés qui satisfont à ce type d'inhibition sont principalement les alcools tertiaires et les esters. MERTZ et WATERS (1949) [8] ont établi une liste des principaux composés aliphatiques, capables ou non d'initier des réactions en chaîne, et définissent un autre groupe de composés réfractaires à l'oxydation par les radicaux OH^\bullet à température ambiante (**Tableau III.2**). En effet, le radical OH^\bullet ayant un caractère électrophile marqué, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés ortho ou para hydroxylés. DORE (1989) [5] a montré clairement cette différence de réactivité des noyaux aromatiques porteurs d'un groupement donneurs d'électrons (ex. OH, NH_2 , etc.) comme le phénol et l'aniline par rapport aux cycles porteurs d'un groupement attracteurs d'électrons ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, etc.) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque.

En particulier, avec le phénol, qui a été le plus étudié, on observe la formation de pyrocathécol ou hydroquinone. Ces produits di-hydroxylés sont à leur tour attaqués par les radicaux libres pour former des composés plus hydroxylés. La réaction subséquente conduit à l'ouverture du cycle aromatique. L'ouverture du cycle aromatique conduit à la formation des principaux produits tels que : l'aldéhyde formique, l'acide maléique, l'acide cétomalonique, l'acide oxalique et l'acide formique [5,9].

Tableau III.2: Oxydabilité des composés organiques par les radicaux hydroxyles [8].

Composés oxydables par un mécanisme en chaîne
Alcools primaires et secondaires : dérivés méthyl, éthyl, n-propyl, isopropyl Hydroxy-acides : acides glycolique, lactique, hydroxybutyrique, thioglycolique Éthers : diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofurane, tétrahydrofurane, tétra hydropyranne Aldéhydes : formol, acétaldéhydes Acides aminés : glycine, alanine
Composés oxydables par un mécanisme sans chaîne
Alcools tertiaires : butanol, alcoolamylique, pinacol, phényldiméthylcarbinol Esters : acétate de méthyl, acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle Acides carboxyliques : acide propionique, butyrique, valérique, succinique, adipique Amines : diéthylamines, triéthylamines, pyridine Glycols : éthylènes, butylène
Composés non oxydables par les radicaux OH•
Acides carboxyliques : acétique, malonique, maléique, fumarique Cétones : acétone, méthyl-éthylène-cétone Amides : urée, acétamides

III.1.3. Cinétiques de réaction avec les composés organiques

Ces espèces radicalaires sont peu sélectives vis-à-vis de l'oxydation des polluants, comparativement à la réaction d'oxydation de certains oxydants (ex. O₃ et H₂O₂). Ils réagissent sur les composés organiques avec des constantes cinétiques de réaction pouvant atteindre 10⁹ M⁻¹ sec⁻¹ [10].

Le **Tableau III.3** compare les constantes cinétiques de l'ozone et des radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques. Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules comme le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le trichloréthylène et le butanol avec une vitesse de dégradation largement supérieure à celle de l'ozone (109 fois plus élevée par rapport à l'ozone). BUXTON *et al.* (1988) [11] ont largement étudié la cinétique de réaction de OH• sur les composés organiques aromatiques (**Tableau III.4**). D'après les valeurs répertoriées, on peut en déduire que les radicaux hydroxyles réagissent plus vite avec les composés monosubstitués qu'avec les composés polysubstitués. En outre, les radicaux hydroxyles réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activants que ceux présentant des groupements désactivants.

Tableau III.3: Comparaison des constantes de vitesse pour l'ozone et les radicaux hydroxyles lors de l'oxydation de quelques molécules organiques [12]

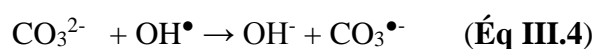
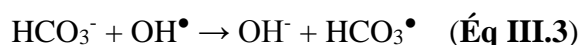
Composés organiques	Constantes cinétiques (M ⁻¹ sec ⁻¹)	
	O ₃	OH [•]
Benzène	2,0	7,8 x 10 ⁹
Toluène	14	7,8 x 10 ⁹
Chlorobenzène	0,75	4,0 x 10 ⁹
Trichloroéthylène	17	4,0 x 10 ⁹
Tétrachloroéthylène	<0,10	1,7 x 10 ⁹
n-Butanol	0,60	4,6 x 10 ⁹
t-Butanol	0,03	0,4 x 10 ⁹

Tableau III.4: Composés aromatiques monosubstitués [11] et polysubstitués [13]

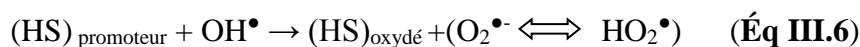
Composés aromatiques monosubstitués	Substituants	K _{HO} (x 10 ⁻⁹ M ⁻¹ sec ⁻¹)	Composés aromatiques polysubstitués	K _{HO} (x 10 ⁻⁹ M ⁻¹ sec ⁻¹)
Benzène	-H	7,8	Phtalates	4,0
Phénol	-OH	14	Trichlorobenzène	4,0
Aniline	-NH ₂	15	Dichlorobenzène	5,0
Anisole	-OCH ₃	5,4	BPCs	6,0
Toluène	-CH ₃	3,0	HAPs	1,0
Éthylbenzène	-CH ₂ CH ₃	7,5	Lindane	5,2
Acide benzoïque	-COOH	4,3	Atrazine	2,6
Ion benzoate	-COO-	5,9	Simazine	2,8
Benzaldéhyde	-CHO	4,4	Alschlor	4,0
Acétophénone	-C(O)CH ₃	5,9	Carbofurane	7,0
Nitrobenzène	-NO ₂	3,9	Pentachlorophénol	4,0
Benzamide	-CONH ₂	3,4	Dinoseb	4,0
Chlorobenzène	-Cl	5,5		
Fluorobenzène	-F	10		

III.1.4. Inhibiteurs et promoteurs de radicaux libres

En revanche certains éléments présents dans une eau à traiter pourraient limiter leur production ou leur action : ce sont les inhibiteurs de radicaux [14-16] qui réagissent avec les radicaux hydroxyles OH[•] sans toutefois générer le radical superoxyde. Dans les eaux naturelles, les principaux inhibiteurs rencontrés sont les carbonates, les bicarbonates et les hydrogénophosphates :



Il est également possible de rencontrer dans les eaux naturelles des espèces appelées promoteurs de radicaux libres (ions formiates, alcools et acides humiques) [17], qui génèrent un nouveau radical actif (ion radical superoxyde) en consommant un radical hydroxyle :



III.1.5. Méthodes de détection des radicaux libres

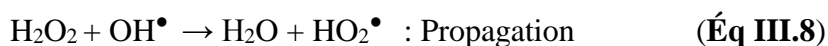
Si le dosage des oxydants moléculaires ne pose pas en général de problème, il n'en va de même pour les oxydants radicalaires (ex. OH^\bullet) qui sont très réactifs et dont la durée de vie est extrêmement courte (n'excédant pas le dixième de microseconde). La méthode très répandue de nos jours, mais également très coûteuse, permettant leur analyse directe est la Résonance de Spin électronique (RSE). Cette méthode est applicable lorsque les radicaux libres sont produits en quantités relativement élevées. En outre, elle présente des inconvénients comme, par exemple, le fait de devoir effectuer les analyses *in situ*. Cependant, une autre méthode indirecte de détection des radicaux peut être utilisée. Le principe consiste à piéger le radical étudié par une substance susceptible (ex : p-nitrosodiméthylaniline) de former un adduit stable, lequel sera par la suite isolé et ensuite analysé par une technique de RSE (Résonance de Spin Electronique) [18,19].

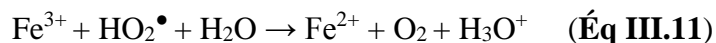
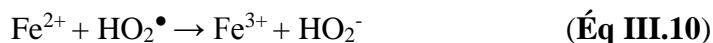
III.2. Procèdes d'oxydation chimique en phase homogène

III.2.1. Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

✓ Mécanisme réactionnel

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH^\bullet , HO_2^\bullet , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [20]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de H_2O_2 par les ions ferreux a été initialement proposée par [21]. La réaction est du type radicalaire :

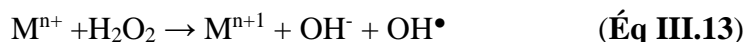




Pour de faibles rapports $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et en milieu suffisamment acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (7) et de terminaison (9) sont prédominantes. L'augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ favorise, par contre, la réaction de propagation (8) et la formation de radical hydroperoxyde HO_2^\bullet capable de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle de décomposition [22]. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène [3,23].



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium [24].

III.2.2. Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxydes.

✓ Mécanisme réactionnel du système de peroxonation

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^- ; $\text{pK}_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH^\bullet , HO_2^\bullet) selon la réaction suivante [25] :



Une fois libérés lors de la réaction de HO_2^- avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène (**Figure III.1**). Ces réactions ont été mises en oeuvre de manière optimale par PAILLARD *et al.* (1988) [25]. Le pH est alors de 7,7 et le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ est égal à 0,5.

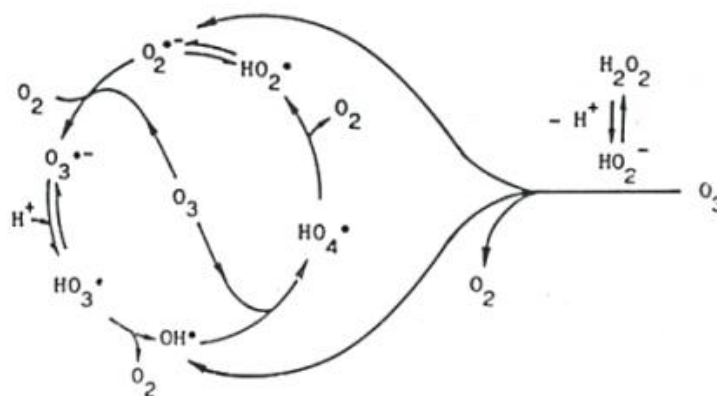


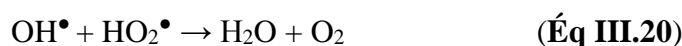
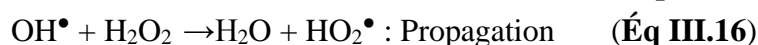
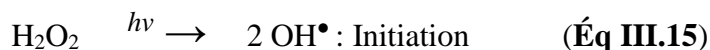
Figure III.1 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [5].

III.2.2.Procèdes photocatalytique en phase homogène

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes : i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader, ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 et iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

III.2.2.1.Couplage peroxyde/ultraviolet (H_2O_2 /UV)

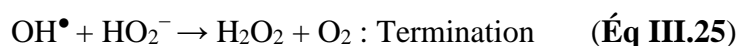
La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H_2O_2 et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [11,26] :



La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs [26] dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité). La réaction est plus rapide en milieu basique. Pour des pH inférieurs à 10, les vitesses sont faibles. Ce phénomène s'explique par une plus grande absorption de la radiation UV par l'anion hydroperoxyde. Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines [27], pour l'élimination des cyanures présents dans les nappes phréatiques, et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, benzène etc. [5]. Cette association permet également d'assurer un effet rémanent dans le cas d'une décontamination bactérienne.

III.2.2.2. Couplage ozone/ultraviolet (O₃/UV)

L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm [28]. Cette réaction conduit à la production de radicaux libres qui sont des espèces oxydantes très réactives et efficaces pour éliminer les polluants organiques et bactériens.

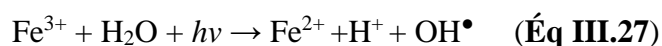


Ce type de couplage a pour la plupart été employé pour l'élimination des composés organochlorés volatils (COCV). BHOWMICK et SEMMENS (1994) [29] ont étudié la performance du couplage O₃/UV pour l'oxydation de plusieurs COCV (CHCl₃, CCl₄, TCE, PCE, 1, 1,2-TCA etc.). Ils constatèrent que l'ozonation directe contribuait à l'oxydation des CHCl₃, alors que la réaction par les radicaux hydroxyles (OH[•]) contribuait à l'oxydation de CHCl₃, 1,1,2-TCA et, dans une moindre mesure, à l'élimination des TCE. Cependant, ni l'ozone ni les radicaux hydroxyles n'étaient à même de fournir des résultats satisfaisants concernant l'élimination de CCl₄. Par ailleurs, STRIEBIG *et al.* (1996) [30] ont étudié également le couplage UV/O₃ à l'aide d'un réacteur pilote hybride comportant un système de contrôle de la pollution de l'air. Ils observèrent une dégradation significative de TCE, alors que très peu ou aucun effet n'avait été observé sur les composés non chlorés organiques volatils. Par ailleurs, ce couplage (O₃/UV) a également été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que pesticides

[31,32], perturbateurs endocriniens [33,34], composés pharmaceutiques [35], surfactants [36], colorants [37-40], nitrobenzène [41], antibiotiques [42].

III.2.2.3. Couplage réactif de Fenton/ultraviolet ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (*cf.*, système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [43].

III.2.3. Procédés photocatalytiques en phase hétérogènes

III.2.3.1. Réactivité des procédés photocatalytiques

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la (Figure III.2).

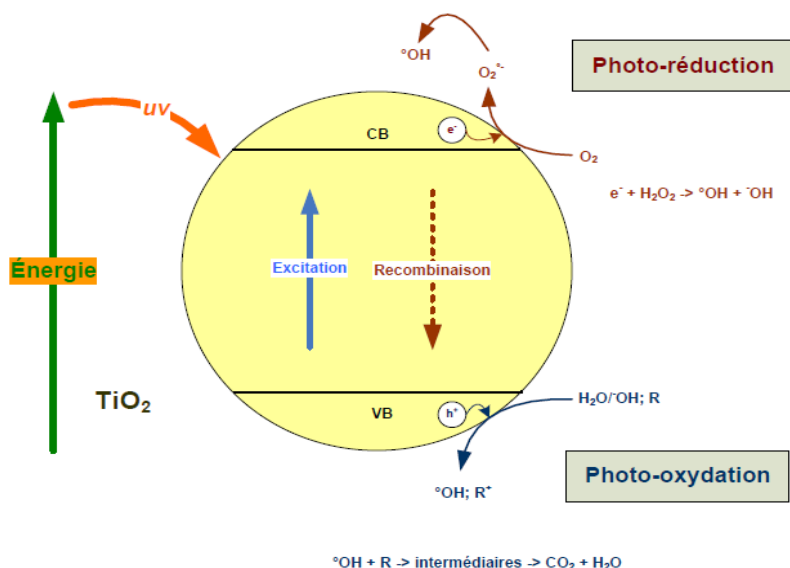


Figure III.2: Photo-excitation d'un semi-conducteur

Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique.

De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{gap}}\text{TiO}_2 = 3,2 - 3,0 \text{ V}$), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0 % ($\text{UV} < 380 \text{ nm}$). Suite à l'irradiation du semi-conducteur, les photo-trous formés peuvent oxyder directement le contaminant adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface de TiO_2 (Ti^{4+}OH) pour former des radicaux hydroxyles ($\text{Ti}^{4+}\text{OH}^+\bullet$). La dégradation de polluants contenus dans les eaux usées peut ainsi s'effectuer directement à la surface du semi-conducteur ou indirectement en interagissant avec des radicaux hydroxyles. L'oxydation indirecte par les radicaux libres reste la voie de dégradation prédominante. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles.

L'utilisation du catalyseur lors du processus photocatalytique peut s'effectuer de deux manières différentes, soit sous une forme dispersée, ou soit sous une forme fixe (support catalytique). L'avantage du catalyseur sous forme dispersée réside dans sa simplicité d'utilisation et sa surface spécifique importante.

De plus, une aération peut être couplée au processus pour limiter la recombinaison des

paires électrons-trous et favoriser la dispersion du catalyseur. Cependant, les performances du réacteur peuvent être affectées à cause d'une faible efficacité d'irradiation liée à l'opacité de la « boue » catalytique, ainsi qu'à l'encrassement de la source lumineuse. Les réacteurs utilisant un catalyseur fixe n'ont pas ce genre de contraintes et n'exigent pas de séparation des fines particules catalytiques en fin du procédé, mais sont soumis à la nécessité d'obtenir une couche catalytique stable et active. La quantité et le type de catalyseur dépendent de la source d'irradiation, du type et de la concentration du polluant, ainsi que du réacteur. Le réacteur doit être conçu de telle sorte que l'irradiation soit uniforme sur la surface entière du catalyseur. De plus, pour la conception de réacteurs à grande échelle, l'élimination de la résistance liée au transfert de masse doit être prise en compte. Le pH optimal du milieu dépend fortement du type de polluant. Ainsi, pour des polluants faiblement acides, le rendement photocatalytique augmente en faisant baisser le pH car cela diminue sa polarité et ainsi facilite son adsorption sur le catalyseur, et inversement pour des polluants faiblement basiques. Il est à noter par ailleurs que lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Par exemple, le polluant organique (R) est d'abord photo-excité (Éq III.28), lequel pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau (Éq III.29) et conduire à la formation de sous-produits (Éq III.30).

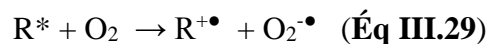


Tableau III.5: Exemples de composés organiques pouvant être photominéralisés par le TiO₂ [44].

Classes	Exemples
Alcanes	Méthane, isobutane, heptane, cyclohexane, paraffine
Haloalcanes	Mono-, di-, tri-, tétrachlorométhane, tribromoéthane
Alcools	Méthanol, iso-propyl alcool, glucose, sucrose
Acides carboxyliques	Formique, éthanoïque, diméthyléthanoïque, oxalique
Alcènes	Propène, cyclohexène
Haloalcènes	Perchloroéthène, dichloroéthène, 1,1,2-trichloroéthène
Aromatiques	Benzène, naphthalène
Haloaromatiques	(Di)-chlorobenzène, bromobenzène
Nitrohaloaromatiques	3,4-dichloronitrobenzène
Phénols	Phénol, hydroquinone, catéchol, méthylcatéchol, crésol
Halophénols	Pentachlorophénol, fluorophénol, difluorophénol
Acides carboxyliques aromatiques	Benzoïque, aminobenzoïque, phtalique, salicylique, hydroxybenzoïque, chlorohydroxybenzoïque
Polymères	Polyéthylène, PVC
Surfactants	Polyéthylène, PVC
Herbicides	Méthyl viologen, atrazine, simazine, prometon, propetryne et bentazon
Pesticides	DDT, parathion, lindane
Colorants	Bleu de méthylène, rhodamine B, orange de méthyle, fluoresceïne

III.2.4. Procédés d'oxydation sonochimique

III.2.4.1. Mécanisme réactionnel des ultrasons en milieu aqueux

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO•, HO₂• et O•) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène [45-47]. Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration [48]. L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels. En effet, les ultrasons génèrent des bulles de cavitation, créant ainsi des micro-jets de liquide et des forces de cisaillement très puissants lors de leur implosion, lesquels sont favorables à une meilleure homogénéisation du milieu réactionnel. Aussi, les ultrasons peuvent avoir dans

l'eau des effets biocides induits par ces phénomènes de cavitation qui brisent les cellules bactériennes [49]. Lorsqu'une bulle de cavitation s'effondre (implosion), cela entraîne une élévation locale de température de plusieurs milliers de degrés (2 000 à 5 000 °C) et une pression de plusieurs centaines d'atmosphère (500 atm). Dans ces conditions extrêmes, des radicaux issus de la sonolyse de l'eau sont alors éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec les composés en solution. Les bulles de cavitation agissent alors comme des microréacteurs. En effet, lors du phénomène de cavitation, la destruction/oxydation des polluants peut se faire de deux manières différentes, soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse. Les mécanismes contrôlant la destruction dépendent de la nature du polluant, mais aussi de l'intensité de la cavitation, soumise elle-même aux conditions opératoires du réacteur sonochimique. Le processus de cavitation utilisé en traitement des eaux est réalisé en utilisant des ondes sonores de fréquences variant entre 16 kHz et 3 MHz.

III.2.5.Procédés d'oxydation électrochimique

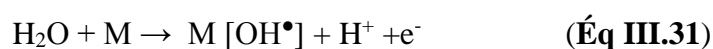
L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte.

III.2.5.1.Oxydation anodique directe

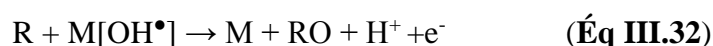
Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂; Ti/RuO₂; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées [50,51]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation

anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [52]. Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates, etc. [52,53]. Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables [4]. Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydées par voie électrochimique directe [54]. Plusieurs auteurs [52,55] ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes :

1ère étape : Décharge anodique de l'eau : production de radicaux sur l'électrode M :



2^{ème} étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux OH[•] :

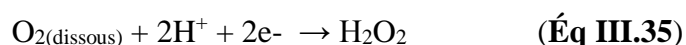
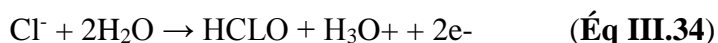
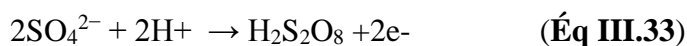


Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Une étude réalisée par GARNERONE (1979) [56] indiquait qu'une électrolyse de suspensions concentrées d'*Escherichia coli*, sur des électrodes poreuses en charbon actif aggloméré, entraînait une désactivation des bactéries.

Le champ électrique peut aussi avoir une action bactéricide. En effet, de part et d'autre des membranes bactériennes, il existe un champ électrique qui, vu la faible épaisseur de ces membranes, est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre. Lorsqu'une solution contaminée est soumise à un champ électrique supérieur au champ existant au niveau de la membrane bactérienne, un effet bactéricide est observé [57].

III.2.5.2. Oxydation anodique indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I³⁻ ou H₂O₂ [58,59].



L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux. L'efficacité bactéricide de ces oxydants dépend de leur capacité à traverser la membrane bactérienne. Les membranes bactériennes seraient plus perméables aux formes moléculaires qu'aux formes ioniques [60]. Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO⁻ et BrO⁻. Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique, deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées [61]. Ces oxydants bactéricides (notamment HClO), permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H₂S, CN⁻, Cr(VI), etc.) contenues dans les eaux usées.

III.3.Oxydation par KMnO₄

III.3.1. Propriétés physico-chimiques du KMnO₄

Le permanganate de potassium est un produit puissant aux propriétés corrosives. Il est principalement utilisé dans le cadre de la purification de l'eau potable pour précipiter le fer et le manganèse ainsi que pour atténuer certains goûts et odeurs désagréables [5].

L'ion permanganate (MnO₄⁻) est certainement le composé du manganèse le plus utilisé dans les applications technologiques, dont le traitement et l'exploitation des eaux.

Le permanganate de potassium se présente sous forme solide. La solution de permanganate doit être préparée sur place. Sa solubilité est relativement faible, elle varie selon la température (**Tableau III.6**).

Tableau III.6 : Propriétés et valeurs du permanganate de potassium [5]

Propriété	Valeur
Nom	permanganate de potassium
Formule chimique	KMnO ₄
Masse molaire	158,034 g/mol
Apparence	Violacé en solution
Odeur	Inodore
Densité	2,703 g/cm ³
Point de fusion	240 °C (464 °F; 513 K)
Solubilité dans l'eau	63,8 g/L (20 °C), 250 g/L (65 °C), 500 g/L (100 °C)
Solubilité	Se décompose dans l'alcool et les dissolvants organiques
Structure en cristal	Orthorhombic
Capacité de chaleur spécifique (c)	119,2 J/mol K

Il donne une teinte violet à l'eau à une concentration de 0.20 à 0.30 mg/L et produit une teinte opaque à partir de 1 mg/l. Un surdosage prolongé de permanganate de potassium donnera donc à l'eau traitée une teinte rosée alors qu'un sous dosage se traduira par une augmentation graduelle du manganèse dans l'eau traitée [62,63].

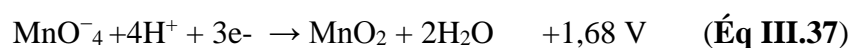
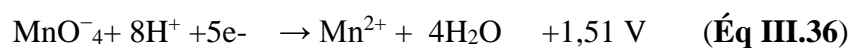
Il est nécessaire de signaler que le pH des solutions de permanganate est d'environ 8 à cause des traces de soude contenues dans le produit technique [5].

Avec l'oxygène, le manganèse (Z= 25) est capable de se combiner et former différents types de molécules. Les oxydes correspondant aux degrés +4 et +7, représentés par le bioxyde de manganèse MnO₂ et l'ion permanganate MnO₄⁻ sont les plus connus. Ces deux composés jouent un rôle très important dans le domaine du traitement des eaux [5].

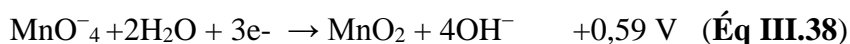
En effet, c'est surtout le bioxyde de manganèse (MnO₂) qui représente le produit de réaction principal de l'utilisation du permanganate en traitement d'eau [64].

La teinte de l'ion MnO₄⁻ violette ou rose suivant la dilution, reste visible même à très faible concentration. Le permanganate de potassium peut subir une légère décoloration induite par la lumière [5].

Toutes les réactions sont exothermiques. Dans un milieu acide les deux demi-réactions d'oxydation sont [65] :



Dans un milieu alcalin, la demi-réaction est :



Signalons que les deux réactions d'oxydoréduction principales du permanganate (1) et (3) dans le traitement des eaux engagent un transfert de trois électrons [63].

La conclusion commune par les deux réactions est que le produit principal de réaction est le dioxyde de manganèse, insoluble à une valeur de pH supérieur à 3.50 [5].

Notons que les vitesses de réaction pour l'oxydation des constituants trouvés dans les eaux naturelles sont relativement rapides et dépendent de la température, du pH et du dosage du permanganate de potassium [66].

III.3.2. Principes d'application du permanganate de potassium

III.3.2.1. Application du permanganate de potassium dans le traitement des eaux

Dans le traitement des eaux, l'utilisation bien connue de permanganate est [63] :

- ✓ l'élimination du fer et du manganèse en solution.
- ✓ l'élimination des couleurs, goûts et odeurs.
- ✓ un effet algicide dans les filières de traitement des eaux, de même dans les réservoirs d'eaux brutes stockées avant traitement.
- ✓ l'élimination des traces de métaux lourds par ses propriétés d'échange ionique (dioxyde de manganèse).
- ✓ adsorption dans les filtres à sable.
- ✓ contribution à l'élimination de sulfures et des cyanures selon Diaz De Durana et al, citée par [63].
- ✓ L'élimination des composés organiques à l'état de traces, notamment des phénols et d'oléfines et des aldéhydes.

Signalons que le permanganate de potassium est un oxydant bien connu mais on ne le considère pas comme un désinfectant de choix, parce qu'il ne possède pas de pouvoir rémanent. Par contre, il a un bon effet sur le développement d'une stratégie de la désinfection en servant d'alternative à la pré-chloration [66].

III.3.2.2. Pratique de l'oxydation par le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium à lui seul n'est souvent pas entièrement suffisant comme désinfectant complet des eaux potables en voie de traitement. En règle générale, une post désinfection reste requise [63,67].

Le permanganate de potassium peut être appliqué selon deux méthodes, le dosage ponctuel dans les eaux brutes à l'entrée des stations de traitement conventionnel ou bien dans les réservoirs de stockage des eaux brutes.

Selon l'expérience pratique, après une pré-oxydation par le permanganate de potassium, les doses d'autres oxydants désinfectants sont généralement diminuées. Ce qui induit une réduction dans les potentiels de formation de THM et TOX des eaux [68].

III.3.3.Action du permanganate de potassium sur la matière organique des eaux de surface

Très peu d'études ont été réalisées sur l'oxydation de la matière organique par le permanganate de potassium, en particulier en milieu aqueux très dilué et dans des conditions de pH voisin de la neutralité.

Cependant, les réactions d'oxydation entre la matière organique et le permanganate de potassium peuvent être dues à l'un ou plusieurs des processus suivants [5].

- ✓ Arrachement d'électrons de la molécule oxydable par le réactif oxydant [69].
- ✓ Extraction d'un atome d'hydrogène au composé organique pour donner un radical.
L'enlèvement de l'atome d'hydrogène peut être réalisé par un oxyanion ou un radical (OH^- , $\text{H}_2\text{O}\dots$) de l'oxydant avec le solvant.
- ✓ Transfert d'un atome d'oxygène qui peut se faire quand un état de transition cyclique bien défini peut exister.

Notons que le permanganate de potassium (KMnO_4) fait intervenir le plus souvent l'ensemble de ces processus dans les différentes étapes de la réaction d'oxydation. C'est pour cette raison que les réactions d'oxydation de la matière organique par le KMnO_4 sont plus complexes. De plus, la formation du bioxyde de manganèse hydraté précipite dans le milieu et rend le mécanisme plus compliqué.

Il y a la superposition des réactions en phase homogène et en phase hétérogène à la surface du précipité et il devient impossible de séparer les mécanismes moléculaires des mécanismes radicalaires.

III.3.3.1.Réactivité du permanganate de potassium sur les composés organiques simples

a) Composé aliphatiques

Parmi ces composés aliphatiques, les alcools primaires et secondaires sont oxydés rapidement par le permanganate de potassium en milieu basique. La réaction est beaucoup plus lente en milieu neutre ou faiblement acide [5].

D'après Vella (1996) [70], les alcènes forment des alcools, les alcools aboutissent à des acides carboxyliques, les aldéhydes donnent des acides carboxyliques et les composés sulfurés organiques forment des sulfonates.

En ce qui concerne les oléfines, ils sont attaqués par le permanganate de potassium.

De même, le permanganate de potassium réagit avec les diols formés pour donner des cétones ou des acides carboxyliques et il est difficile d'arrêter la réaction au stade du diol [71,72].

Les amines aliphatiques sont oxydées par le permanganate de potassium et les produits de réaction résultent d'une coupure de liaison carbone- azote. La diéthylamine est oxydée en mélange de produits comportant de l'acide acétique et de l'ammoniaque [5,73].

b) Composés aromatiques

L'oxydation des composés aromatiques simples et en particulier les composés phénoliques entraîne la disparition de l'aromaticité et la formation d'un certain nombre de produits aliphatiques saturés et insaturés [74].

L'étude effectuée par Cunningham et citée par Masschelein (1997) [63] sur l'oxydation des phénols par le permanganate de potassium a établi que l'étape initiale donne lieu à la formation d'un radical phénoxy et ensuite à une molécule de structure quinonique suivie d'une rupture de cycle conduisant à des acides carboxyliques (tartrique, oxalique), ce qui nécessite des dosages en permanganate de potassium importants.

Les travaux de Legube (1996) [68] montrent que la disparition des phénols est rapide, la consommation réelle en oxydant est toujours inférieure à celle nécessaire à la stoechiométrie de la réaction totale de dégradation.

Notons que l'oxydation est fonction de plusieurs paramètres tels que le rapport des réactions $\text{KMnO}_4/\text{phénol}$, le pH et la présence des phosphates et du calcium [63,68,73,75].

III.3.3.2. Réactivité du permanganate de potassium sur les substances humiques

Jusqu'à cette dernière décennie, le permanganate de potassium a été principalement utilisé dans la détermination de structure des substances complexes, réalisée par la dégradation oxydative par le permanganate de potassium dans des conditions sévères (pH élevé, température supérieure à 60°C) [76].

Très peu d'études ont été réalisées sur les cinétiques et produits d'oxydation des molécules complexes par les composés peroxygénés. Cependant, depuis quelques années, dans le

cadre de la recherche d'une alternative à la pré-chloration, un certain nombre de travaux a été réalisé avec le permanganate de potassium sur des acides fulviques et humiques et sur des eaux naturelles. Les principaux résultats obtenus avec les acides fulviques et humiques peuvent être résumés de la façon suivante [77,78] montrent que l'abattement du carbone organique total est négligeable sauf si l'excès d'oxydant est très élevé. De même, sur le (Tableau III.7), les résultats montrent que la consommation du KMnO_4 à pH voisin de la neutralité est considérable pour des valeurs élevées de COT. En milieu alcalin, cette consommation devient encore plus importante.

Toutefois, le KMnO_4 semble être plus réactif avec l'acide humique qu'avec l'eau de surface.

Tableau III.7 : Consommation en KMnO_4 de quelques eaux de surface et d'un acide humique [79]

	KMnO₄ Appliqué (mg/L)	pH	Temps (min)	COT (mg/L)	KMnO₄ Consommé (mg/L)	T (°C)	Références
Eau de surface	10,0	6,5	120	8,9	6,7	20	[64]
Acide humique	8,0	7,0	120	8,5	8	20	[77]
Eau de surface Turbidité=46-110 NTU	2-5	6,5- 10,3	1-4	2,9	2-5	-	[79]
Eau de surface coagulée ou floculée Turbidité=6.40 NTU	2-5	6.5- 10,3	1-4	2,9	1,3-1,8	-	[79]

On peut remarquer que la consommation en KMnO_4 est plus importante pour les eaux très turbides [79], et ils ont également montré que la différence dans les demandes en permanganate de potassium est attribuée à la qualité de l'eau des échantillons et que le permanganate de potassium est plus réactif à des pH plus élevés. Ils indiquent aussi que la concentration en COT reste la même avant et après oxydation par le permanganate de potassium. Parallèlement à ces observations, les travaux de Zertal (1994) [80] sur l'oxydation des eaux de barrage de Hammam Ghrouz (Constantine) par le permanganate de potassium montrent aussi que l'oxydation par le KMnO_4 n'a presque aucun effet sur l'évolution du COT. Ces résultats indiquent aussi que le KMnO_4 est très loin de conduire à une oxydation totale de la matière organique jusqu'au stade de CO_2 . Cette hypothèse est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature [79].

Références bibliographiques

- [1] Millet, M., (1992). L'oxygène et les radicaux libres (1^{re} partie). Bios, 23, 67-70.
- [2] Millet, M., (1992). L'oxygène et les radicaux libres (2^e partie). Bios, 23, 45-50.
- [3] Maestre, P. Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, Toulouse, France.1991.
- [4] Pulgarin, C., Adler N., Peringer, P., Comninellis C., (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water Res., 28, 887-893.
- [5] Dore, M., (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Editeur), Paris, France, 505 p.
- [6] Striolo, P., (1992). Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France.
- [7] Bielski B.H.J., D.E. Cabelli, R.J. Arudi et A.B. Ross., (1985). Reactivity of HO₂/O²⁻ radical in aqueous solution. J. Phys. Ref. Data.14, 1041-1100.
- [8] Mertz, J., Waters, W., (1949). Some oxidation involving the free hydroxyl radical. J. Chem. Soc.15, 515-525.
- [9] Karpel Vel Leitner, N. et Dore, M., (1997). Mécanisme d'action des radicaux OH° sur les acides glycolique, glyoxylique, acétique et oxalique en solution aqueuse : Incidence sur la consommation de peroxyde d'hydrogène dans les systèmes H₂O₂/UV et O₃/H₂O₂. Water Res.31, 1383-1397.
- [10] Karam, L.R., Bergtolds, D.S., et SIMIC, M.G., (1991). Biomarkers of HO radicals damage in-vivo. Free Radical. Res. 12, 11-16.
- [11] Buxton G.U., Greenstock, C.L., W.C Helman., et Ross A.B., (1988). Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data. 17, 513-759.
- [12] Parsons, S., (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre. 356 p.
- [13] Haag, W., et Yao C.C.D., (1992). Rate constant for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Environ. Sci. Technol.. 26, 1005-1013.
- [14] Aguiar, A. (1992). Dégradation de quelques pesticides en milieux aqueux lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par le peroxyde d'hydrogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Poitiers, France.
- [15] Aguiar A., Carbonniere, F, Paillard, H., et Legube, B., (1993). Oxydation des pesticides et coagulation des substances humiques par le peroxyde d'hydrogène à faibles doses et le fer ferreux. Water Supply.11, 129-138.

- [16] Staehelin, S., Hoigne, J., (1985). Decomposition of ozone in water rate of initiation by hydroxide and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, 676-681.
- [17] Xiong, F., (1990). Contribution à l'étude d'ozonisation des acides fulviques aquatiques. Thèse de 3e cycle, Université de Poitiers, Poitiers, France.
- [18] Feng C., N. Sugiura, Shimada, S., Maekawa, T., (2003). Development of high performance electrochemical wastewater treatment system. *J. Hazard. Mater.* 103, 65-78.
- [19] Schaller, V. (1996). Oxydation électrochimique du phénol sur des électrodes du type métal support/dépôt conducteur. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Suisse.
- [20] Lin, S.H., Lo, C.C., (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Res.*, 31, 2050-2056.
- [21] Haber, P., Weiss, J., (1934). The catalytic decomposition of hydrogen by iron salts. *Proc. Royal Soc.*, A147, 332-351.
- [22] Deng, Y., Englehardt, J.D., (2006). Treatment of landfill leachate by Fenton process. *Water Res.* 40, 3683-3694.
- [23] Colobert, L., Montagnon, B., Nofre, C., (1962). Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur.* 102, 278-291.
- [24] Barb G., Baxendale, J., Hargrave, R., (1951). Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Trans. Faraday Soc.* 47, 462-500.
- [25] Paillard H., Brunet, R., Dore, M., (1988). Conditions optimales d'application du système oxidant ozone-peroxyde d'hydrogène. *Water Res.*, 22, 91-103.
- [26] Crissot, F. (1996). Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Ecole Supérieur d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France.
- [27] Eckenfelder, W., Bowers, A.R., Roth, J.A., (1992). Chemical Oxidation: Technology for the Nineties, Proceedings of the first international symposium, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, 20 au 22 février 1991, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA.
- [28] Van Craeynest, K., Van Langenhove, H., Stuetz R.M., (2004). AOPs for VOCs and odour treatment. Dans : *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. Parsons, S. (Editeur), IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 356 p.
- [29] Bhowmick, M., Semmens, M.J., (1994). Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. *Water Res.* 28, 2407-2415.
- [30] Striebig, B.A., Schneider, J.M., Spaeder, T.A., Mallery, M.R., Heinsohn, R.J., Cannon, F.S., (1996). Analysis of advanced oxidation process in a hybrid air pollution

control system. Dans: Chemical oxidation: Technology for the nineties, Proceedings of the International Chemical Oxidation Association Symposium, 14 au 17 avril, Nashville, TN.

[31] Ikehata, K., El-din, M.G., (2006). Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng. Sci.* 5, 81-135.

[32] Lafi, W.K., Al-qodah, Z., (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 137, 489-497.

[33] Irmak, S., Erbatur, O., Akgerman, A., (2005). Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *J. Hazard. Mater.* 126, 54-62.

[34] Lau, T.K., Chu, W., Graham, N., (2007). Degradation of the endocrine disruptor carbofuran by UV, O₃ and O₃/UV. *Water Sci. Technol.* 55, 275-280.

[35] Gebhardt, W., Schroeder H.F., (2007). Liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *J. Chromatography.* 1160, 34-43.

[36] Amat, A.M., Arques, A., M.A. Miranda, Vincente, R., Segui, S., (2007). Degradation of two commercial anionic surfactants by means of ozone and/or UV irradiation. *Environ. Eng. Sci.* 24, 790-794.

[37] Hsing, H.J., Chiang, P.C., Chang, E.E., Chen, M.Y., (2007). The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard. Mater.* 141, 8-16.

[38] Wu, C.H., Chang, C.L., (2006). Decolorization of reactive red 2 by advanced oxidation processes: comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems. *J. Hazard. Mater.* 128, 265-272.

[39] Yonar, T., Yonar, G.K., Kestioglu, K., Azbar, N., (2005). Decolorization of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color. Technol.* 121, 258-264.

[40] Shu, H.Y., Chang, M.C., (2004). Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes Pigm.* 65, 25-31.

[41] Tong, S.P., Chu, Y.Q., Ma, C.A., Liu, W.P., (2005). The degradation of acetic acid and nitrobenzene in water by O₃/UV. *Zhongguo Huanjing Kexue.* 25, 366-369.

[42] Akmehmet, B.I., Otker, M., (2004). Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV processes. *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 28, 325-331.

[43] Sun, Y., Pignatello, J.J., (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.* 27, 304-310.

- [44] Mills, A., Lehunte, S., (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108, 1-35.
- [45] Lorimer, J.P., Mason, T.J., (1987). Sonochemistry. Part1 – The physical aspects. *Chem. Soc. Rev.* 16, 239-274.
- [46] Riez, P., Berdahl, D., Christman, C.L., (1985). Free radical generation by ultrasound in aquaous and nonaquaous solutions. *Environ. Health Perspect.* 64, 233-252.
- [47] Trabelsi, F., Ait-lyazidi, H., Ratsimba, B., Wilhem, A.M., Delmas, H., Fabre, P-L., Berlan, J., (1996). Oxidation of phenol in wastewater by sonoelectrochemistry. *Chem. Eng. Sci.* 51, 1857-1865.
- [48] Naffrechoux, E., Combet, E., Fanget, B., Petrier, C., (2003). Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolys and ultraviolet irradiation. *Water Res.* 37, 1948-1952.
- [49] Hua, I., Hoffmann, M.R., (1997). Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2237-2243.
- [50] Gandini, D., Comninellis, C., Tahar, N.B., Savall, A., (1998). Electro dépollution : Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique.* 10, 68-73.
- [51] Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., (1997). Environmental electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement. Academic Press, Londres, Angleterre, 776 p.
- [52] Comninellis, C., (1992). Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 70, 219-224.
- [53] Calvin, P., Poon, C., (1997). Electroflotation for groundwater decontamination. *J. Hazard. Mater.* 55, 159-170.
- [54] Pillaud, J.L., Application de l'oxydation anodique au traitement de certains effluents industriels. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France.1987.
- [55] Bockris, J., Kaba, L., Hitchens, G., (1990). Electrochemical incineration of wastes. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1341-1345.
- [56] Garnerone, A. (1979). Contribution à l'étude des mécanismes d'action des agents antiseptiques dans les eaux : Application à la désinfection électrochimique indirecte. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.
- [57] Vernhes, M.C., Benichou, A., Pernin, P., (1999). Eradication des amibes libres par l'utilisation de champs électriques pulsés. Dans : Journée d'Electrochimie, 1 au 4 juin 1999, Toulouse, France.
- [58] Canizares, P., Martinez, C., Diaz M., Garcia Gomez, J., Rodrigo, M. A., (2002). Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 149, 118-124.

- [59] Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C.J., (2005). Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Res.* 39, 2687-2703.
- [60] Bunce, N.J., (1990). *Environmental Chemistry*. Wuerz Publishing, Winnipeg, Manitoba, Canada, 376 p.
- [61] Drogui, P., Elmaleh, S., Rumeau, M., Bernard, C., Rambaud, A., (2001). Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water Res.* 35, 3235-3241.
- [62] Hackspill, L., Besson, J., Hérold, A., (1964). *Chimie minérale*. Paris: Presses Universitaires de France.
- [63] Masschelein, W. J., (1997). Utilisation du permanganate de potassium dans le traitement des eaux, *Tribune de l'eau*. 589, 1-55.
- [64] Singer, P. C., (1991). Research needs for alternative oxidants and disinfectants, Presented at the annual AWWA Conference, Philadelphia, 23- 27.
- [65] CRC., (1990). *Handbook of chemistry and physics*, seventy-first edition. D. L. Lide (editor), CRC, Press, Boca Raton, FL.
- [66] EPA. (United States Environmental Protection Agency), (1999). *Alternative disinfectants and oxidants. Guidance manual*, Chapter 5, 1-15.
- [67] Ficek, K.J., Boll, J.E., (1980). Potassium permanganate: An alternative to prechlorination, *Aqua*. 7, 153-156.
- [68] Legube, B. (1996). *Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable*, Guide Technique, Agence de l'eau Loire-Bretagne, France.
- [69] Mathieu, J. and Panico, R., (1972). *Mécanismes réactionnels en chimie organique*. (Paris): Hermann.
- [70] Vella, P., (1996). Permanganate applications in wastewater treatment, Sixth International Symposium on Chemical oxidation at Vanderbilt University Nashville, 30-34.
- [71] Allinger, N., L., Cava, M. P., De Jongh, D. C., Johnson, C. R., Lebel, N. A., Stevens, C. L. (1971). *Organic chemistry*, Work publishers Inc., New York.
- [72] Hudlicky. M., (1990). *Oxidations in organic chemistry*; ACS Monograph 186: Washington, p 169.
- [73] Kolpin, D., Furlong, E., Meyer, M., Thurman, E., Zaugg, S., Barber, L. and Buxton, H., (2002). Response to Comment on "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36, 4007-4008.
- [74] Zhang, H., Huang, C. H., (2005). Reactivity and transformation of antibacterial N-oxides in the presence of manganese oxide, *Environ. Sci. Technol.* 39, 593-601.

- [75] Zhang, H., Huang, C.H., (2003). Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides, Environ. Sci. Technol. 37, 2421-2430.
- [76] Liu, D. and Huang, Z., (2001). Synthetic peptides and non-peptidic molecules as probes of structure and function of Bcl-2 family proteins and modulators of apoptosis. Apoptosis.6, 453-462.
- [77] Colthurst, J. and Singer, P., (1982). Removing trihalomethane precursors by permanganate oxidation and manganese dioxide adsorption. Journal - American Water Works Association.74,78-83.
- [78] Shaabani, A. and Lee, D., (2001). Solvent free permanganate oxidations. Tetrahedron Letters. 42, 5833-5836.
- [79] Young, J. and Singer, P., (1979). Chloroform Formation in Public Water Supplies: A Case Study. Journal - American Water Works Association. 71,87-95.
- [80] Zertal, A., (1994). Détermination du potentiel de formation des composés organochlorés da l'eau de la retenue de Hammam-Grouz. Mécanisme d'élimination des précurseurs de trihalométhanes (THM) par le permanganate de potassium. Thèse de Magister en Chimie, Université de Constantine, Algérie.

Partie II

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYXOMETALLATES DE TYPE DAWSON

Ce chapitre est dédié à la présentation des méthodes de préparation de différents polyoxométallates utilisés lors de cette étude, en particulier les sels de potassium et leurs formes substituées correspondantes, en se basant sur des méthodes décrites dans la littérature.

IV.1.Introduction

Dans le but de développer et d'améliorer les propriétés catalytiques des composés de Dawson, on combine leur caractère catalytique à celui des métaux de transition. Donc pour favoriser les interactions entre les éléments constituant la structure (P, W), le POM lacunaire obtenu se prête à une addition de cation métallique ($X = Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mo^{2+}$) afin d'obtenir des polyoxométallates substitué saturé POM-X plus stables et ayant des performances catalytiques meilleures que les polyoxométallates mère saturé et les polyoxométallates lacunaires insaturés. Les polyoxométallates obtenus sont tous caractérisés par la spectroscopie UV Visible, spectroscopie (IR-TF) diffraction des rayons X (DRX), microscope électronique à balayage (MEB), et l'analyses élémentaires par la spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

IV.2.Synthese des polyoxométallates

IV.2.1.Préparation de polyoxométallate mère saturé αP_2W_{18}

Le polyoxométallates mère de type Dawson $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ (**Figure IV.1**) a été préparé d'après la méthode décrite dans les littératures [1,2]. La façon la plus simple d'obtenir les POMs de Dawson est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions WO_4^{2-} en présence de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Généralement, la synthèse du précurseur $K_6P_2W_{18}O_{62}.nH_2O$ peut être schématisée de la manière suivante :



✓ Mode opératoire

1000g de $Na_2WO_4.2H_2O$ dissous dans 2000 ml d'eau et 850 ml de H_3PO_4 concentré (85%) sont maintenus à ébullition à reflux pendant 4 heures. La solution d'abord incolore, devient de plus en plus jaune au fur et à mesure que la réaction se fait. A la fin du temps de réaction, la solution est refroidie à température ambiante, le produit formé est précipité par 200g de

NH_4Cl solide, récupéré par filtration puis redissous dans 1000ml d'eau (en chauffant entre 40 et 50°C). La solution obtenue est abandonnée à température ambiante. Après 48 heures, l'isomère le moins soluble apparaît ; il s'agit de l'isomère β qui sera récupéré dans sa totalité au bout de cinq jours par filtration.

Au Filtrat sont ajoutés 150g KCl solide. Le précipité est redissous dans 1000 ml d'eau chaude. Lors du refroidissement, un sel blanc se dépose sous formes d'aiguilles ; il s'agit de $(\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110},n\text{H}_2\text{O})$ [3] qui sera éliminé par filtration. L'addition de 80g de KCl au filtrat permet d'obtenir l'isomère (α). Les quantités obtenues sont :

40g de $\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110},n\text{H}_2\text{O}$

75g de $\beta(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}.18\text{H}_2\text{O}$.

600g de $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}.14\text{H}_2\text{O}$

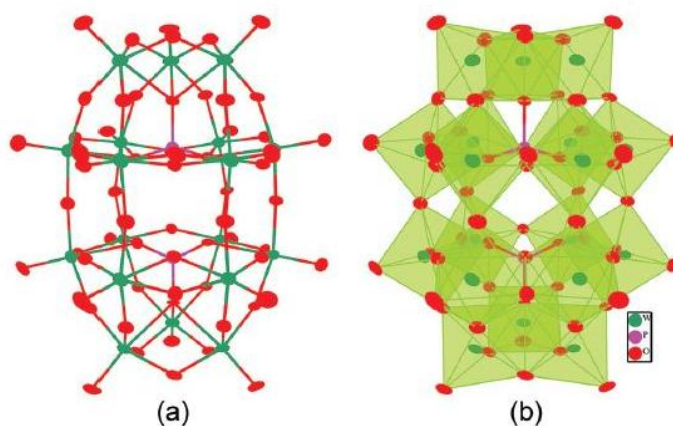


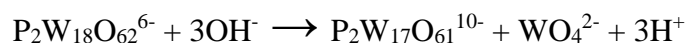
Figure IV.1 : Structure de $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$

IV.2.2.Préparation de POMs lacunaires

IV.2.2.1.Préparation de POM monolacunaire $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$

Depuis quelques années, le dérivé de Dawson monolacunaire $(\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{10-}$ est de plus en plus étudié [4,5]. La réaction contrôlée d'un polyoxométallate avec une base donne des structures lacunaires. Les lacunes peuvent être compensées par d'autres métaux (Co,Fe, Ni, Cu, Mo,V,...etc), donnant ainsi, de nouveaux polyoxométallates .

L'hydrolyse du précurseur de Dawson $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ par le bicarbonate de potassium va provoquer élimination d'un groupe oxométallique WO_4^{2-} de site (a), et donc donner le $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ (Figure IV.2). La synthèse du monolacunaire $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}.n\text{H}_2\text{O}$ peut être schématisée selon la réaction suivante.



✓ *Mode opératoire*

140g de sel potassium $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ dissous dans 700 ml d'eau sont traités par 300 ml de KHCO_3 (1M). Au bout de 30 min le monolacunaire $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ précipite sous forme de poudre blanche, qui est récupéré par filtration, lavé avec une solution au KCl saturé puis séché à l'éthanol, puis séché à l'air libre. A la fin, on obtient 100g du produit.

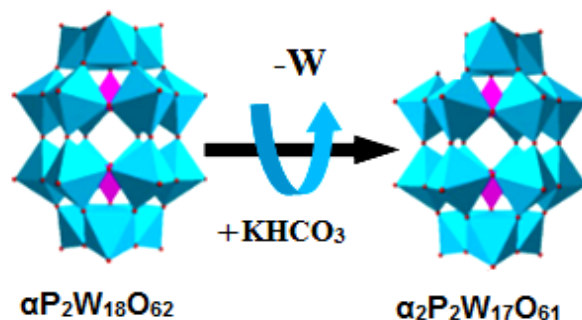


Figure IV.2 : Préparation de P_2W_{17}

IV.2.2.2. Préparation de polyoxométallates trilacunaire $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}$

Il est obtenu par l'hydrolyse de $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ en milieu alcalin. Un des deux groupements W_3O_{13} est éliminé pour obtenir ce complexe trivacant (Figure IV.3).

✓ *Mode opératoire :*

40g de $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ sont dissous dans 150ml d'eau. 30g de NaClO_4 solide sont ajoutés à cette solution (pour éliminer K^+). Après cinq minutes d'agitation, le KClO_4 formé est laissé décanter, Puis éliminé par filtration.

Le filtrat est traité par 200ml d'une solution molaire de Na_2CO_3 . P_2W_{15} précipite presque immédiatement sous forme laiteuse. Il est récupéré par filtration, lavé par 20 ml de NaCl 1M, puis séché à l'alcool [6].

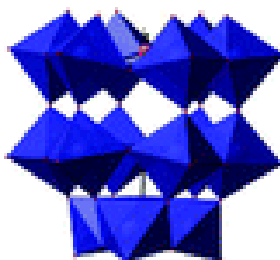


Figure IV.3 : Structure de P_2W_{15}

IV.2.2.3. Préparation de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$

Ce composé mixte monovacant résulte de l'addition de molybdène sur P_2W_{15} , à pH = 4 -5 suivant la réaction :



Les deux atomes de molybdène ne peuvent se fixer qu'en site a pour combler partiellement les sites vacants de P_2W_{15} . Le nouveau composé obtenu est par conséquent monovacant (**Figure IV.4**).

✓ *Mode opératoire*

18g de $\text{Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}, 22\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 200ml de LiCl [1M] et 4ml de HCl [1M]. A cette solution on ajoute simultanément 8ml de Li_2MoO_4 1M et 20ml de HCl [1M], le pH est alors égal à 4,5. Le produit formé est précipité par 80ml de KCl demi-saturé, filtré, lavé à l'alcool puis séché à l'air. On obtient 17g de $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}, 18\text{H}_2\text{O}$ [6].



Figure IV.4: Structure de $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2$

IV.2.3. Préparation des monosubstitués $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

La substitution est faite par échange ionique en solution avec le cation à substituer ($\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). La préparation est réalisée donc par addition de ces ions sur POM lacunaire $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$.

✓ *Mode opératoire*

A une solution de 10ml de nitrate $\text{X}(\text{NO}_3)_2$, tel que ($\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) de 0,1M et 30 ml d'eau, le POM lacunaire P_2W_{17} est ajouté peu à peu. Après 10min d'agitation le composé formé est précipité par 20ml de solution de KCl saturé (**Figure IV.5**). Le produit obtenu est récupéré par filtration sous vide, lavés à l'éthanol puis séché à l'air ambiant [6]. Le produit obtenu sous forme de poudre est de très bonne pureté.

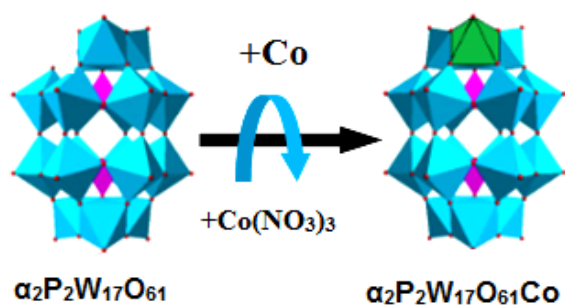


Figure IV.5 : Préparation de $\alpha_2P_2W_{17}Co$

IV.2.4. Préparation de POM trisubstitué $\alpha_2P_2W_{15}Mo_2X$ ($X = Co^{2+}$)

La préparation de ce polyoxométallate se fait par la même manière de la préparation précédente. On ajoute 10ml d'une solution de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ de 0,1M et 30ml d'eau, le POM lacunaire $P_2W_{15}Mo_2$ est ajouté progressivement. Le précipité formé est récupéré, lavés à l'éthanol puis séchés à l'air ambiant [6] (Figure IV.6).



Figure IV.6 : Structure de $\alpha_2P_2W_{15}Mo_2Co$

IV.3. Caractérisation des polyoxométallates

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées aux matériaux à différentes étapes de la préparation. L'identification des espèces formées est recherchée en combinant diverses techniques spectroscopiques telles que l'UV-Visible, spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier FT-IR, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage MEB.

L'analyse élémentaire est déterminée par la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) pour vérifier la présence de tous les éléments constituant les polyoxométallates.

IV.3.1. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Vis s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. Cette technique est largement utilisée puisqu'elle est

de mise en œuvre aisée et permet une analyse qualitative très rapide des différents échantillons.

L'absorption dans les régions ultraviolette (200-400 nm) et visible (400 -800 nm) sont largement utilisés pour obtenir des informations sur certaines transitions électroniques produites dans les polyoxométallates.

La spectroscopie UV-Vis a permis de caractériser les trois polyoxométallates grâce aux principales bandes d'absorption observées (**Figure IV.7**).

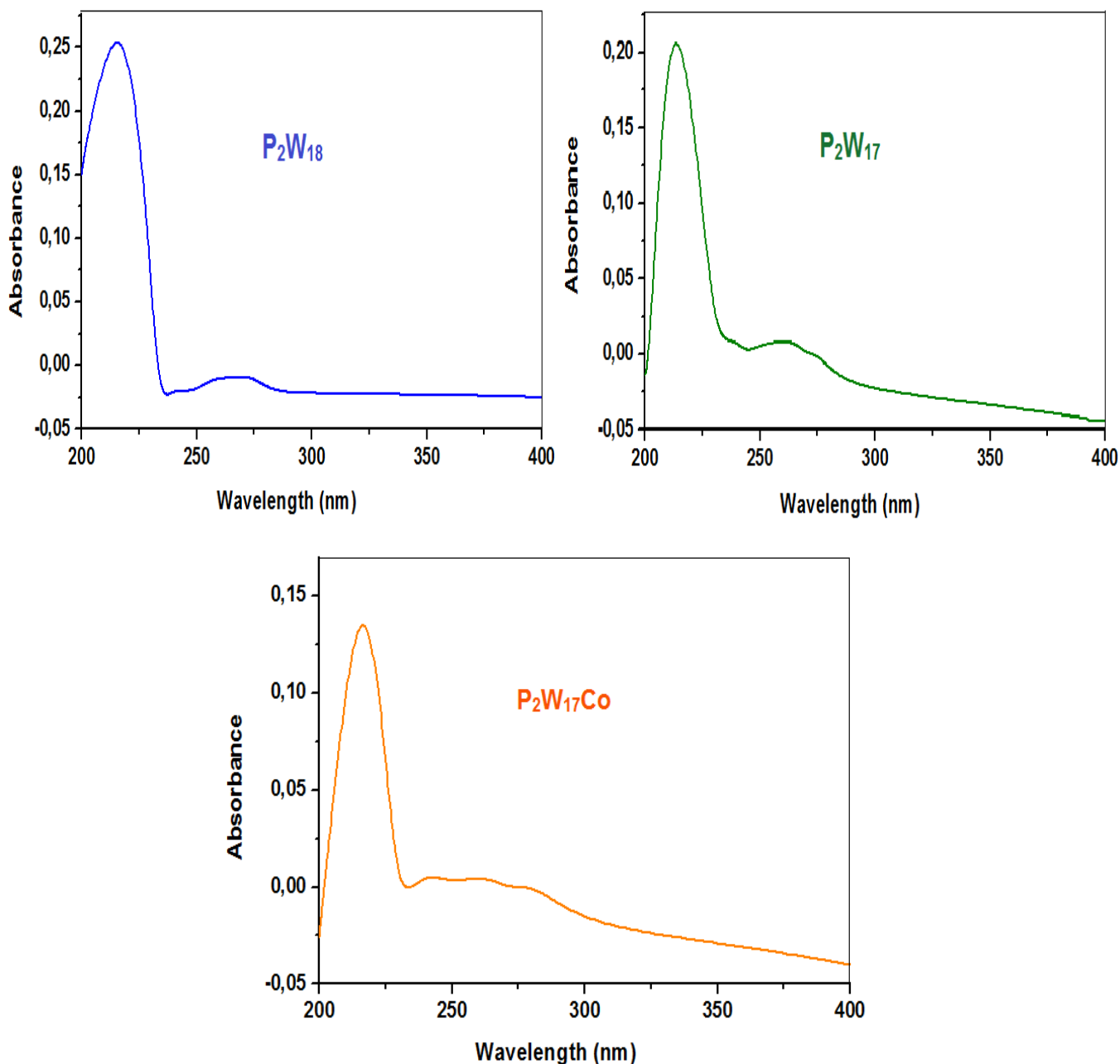


Figure IV.7 : Spectres UV-Visible des POMs synthétisés sous la forme poudre

Les spectres UV- Visible présentent des bandes d'absorption très intenses entre 200 et 300 nm dont les longueurs d'onde maximales sont 217, 210 et 220 nm pour les polyoxométallates P_2W_{18} , P_2W_{17} et $P_2W_{17}Co$ respectivement, ces bandes sont due au transfert de charge oxygène métal (TCLM) au sein du POM, ce qui correspondent donc à une transition électronique π -d de la bande ($O_d \rightarrow M$). Les bandes larges observées à environ de 263 nm, est assignée aux transitions électroniques π -d de la bande ($O_b/O_c \rightarrow M$) ($M = W, Co$) [7–10].

Donc le composé monosubstitué $P_2W_{17}Co$ et le composé mère P_2W_{18} présentent des caractéristiques similaires, seulement le pic principal de $P_2W_{17}Co$ se décale légèrement vers le visible (217 nm à 220 nm), mais il n'apparaît aucune absorbance dans le visible.

Aussi la détermination préalable du domaine d'absorption du catalyseur $P_2W_{17}Co$ est nécessaire pour éviter le problème d'interférence entre les longueurs d'ondes. Le polyoxométallate $P_2W_{17}Co$ absorbe dans le domaine de l'UV, avec une longueur maximale se situe à 220 nm. Comme l'indigo carmin et le méthyle orange absorbent dans le visible, et que le polyoxométallate n'absorbe pratiquement pas dans cette zone, tout risque d'interférence est par conséquent exclu.

IV.3.2. Spectrométrie infrarouge (FT-IR)

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer dans la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, L'énergie de rayonnement I.R est insuffisante pour exciter des transitions électroniques, mais induit des transitions vibrationnelles. Un spectre I.R est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transition entre les différents niveaux quantiques de vibrations. Cependant, dans les échantillons liquides ou solides, l'absorption I.R s'observe non seulement pour des molécules organiques mais aussi pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grandes longueurs d'ondes ; c'est le cas à titre indicatif, des POMs de type Dawson, où elle est considérée comme une méthode rapide et efficace pour déterminer les bandes caractéristique spécifiques de cette structure [11–15]. Pour ces derniers, l'interprétation des spectres nécessite la connaissance de quelques données générales sur leurs modes vibrationnels.

Pour notre étude, cette analyse a été menée en phase solide sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type K800A-MY14400002.

L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Pour discuter les résultats obtenus et interpréter les spectres caractéristiques des POMs, on se base sur les données infra rouges publiées par Rocchioli-Deltcheff et Thouvenot [12]. En rappelant que 8 types d'atomes d'oxygène sont répartis dans la structure de Dawson ; $2O_a$, $3O_b$, $2O_c$ et O_d (voir chapitre I), dont :

- ✓ O_{a1} et O_{a2} ; chacun est lié avec l'atome de phosphore et à trois octaèdres MO_6 d'un même groupement ;
- ✓ Atomes O_{b1} : assurent une liaison entre les groupements bimétalliques et trimétalliques;
- ✓ Atomes O_{b2} : assurent la liaison entre chaque deux groupement bimétallique ;
- ✓ Atomes O_{b3} : assurent la liaison entre les octaèdres de groupement bimétallique ;
- ✓ Atomes O_{c1} et O_{c2} : sont commun aux octaèdres de groupements trimétallique et bimétallique respectivement et sont liés aussi à O_{a1} et O_{a2} ;
- ✓ Atomes O_d : sont des oxygènes terminaux liés à chaque octaèdre.

Les spectres I.R des différents composés sont illustrés sur la (Figure IV.8) et les principales transitions de chaque complexe sont regroupées dans le tableau (Tableau IV.1).

L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Tableau IV.1: Principales fréquences de vibration en I.R des polyoxométallates étudiés

Composé POM	Fréquences I.R (cm^{-1})			
	P- O_a	M= O_d	M- O_b -M	M- O_c -M
P_2W_{18}	1086	952	900	718
P_2W_{17}	1077	937	880	704
$P_2W_{17}Co$	1079	956	908	751

En ce qui concerne l'espèce mère (espèce de référence) P_2W_{18} , les bandes situées à 960, 912 et 780 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations des bandes suivantes :

- ✓ Ion métallique et atomes d'oxygène terminaux (M= O_d).
- ✓ Ions métalliques via les atomes d'oxygène de jonction entre deux octaèdres d'un même groupement métallique (M- O_c -M).
- ✓ Ions métalliques via les atomes d'oxygène de jonction entre deux octaèdres de deux groupements trimétalliques différents (M- O_b -M) [12,14].

- ✓ La bande d'absorption située à 1092 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la liaison **P-O** du groupement **PO₄** [14,16].

On se base sur ces données pour analyser les spectres IR des polyoxométallates synthétisés.

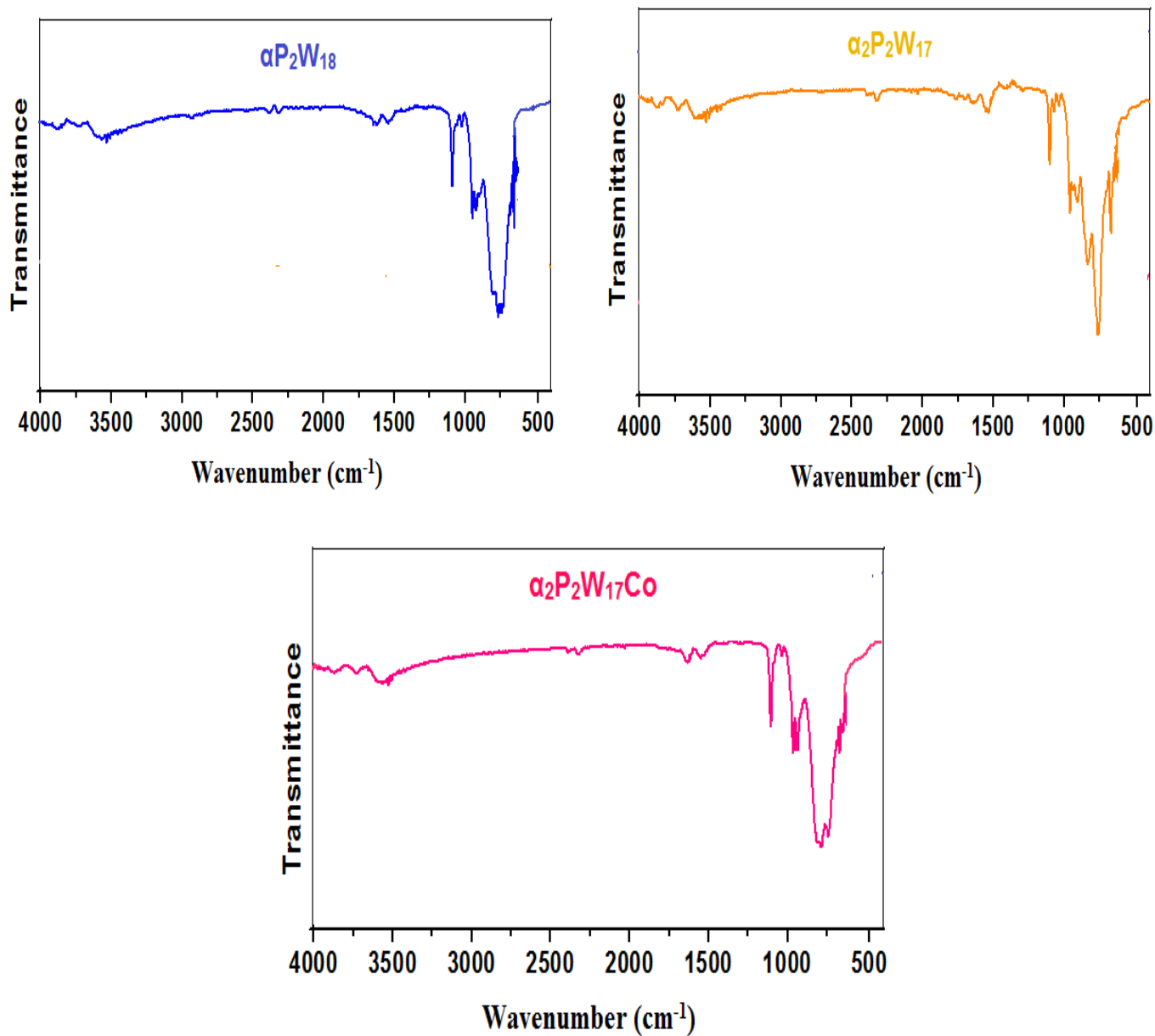


Figure IV.8 : Spectres I.R des POMs synthétisés sous la forme poudre

La (**Figure IV.8**) représente les spectres IR pour les trois heteropolyanions P_2W_{18} , P_2W_{17} et $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$. Les fréquences de vibration sont selon l'ordre décroissant suivant :

$\text{vas}(\text{P}-\text{Oa}) > \text{vas}(\text{M}-\text{Od}) > \text{vas}(\text{M}-\text{Ob}-\text{M}) > \text{vas}(\text{M}-\text{Oc}-\text{M})$, ($\text{M} = \text{W}, \text{Co}$).

Généralement le (**Tableau IV.1**) montre que toutes les bandes caractéristiques de la structure de Dawson apparaissent sur les spectres des trois POMs, qui situent dans la région 700–1100 cm^{-1} .

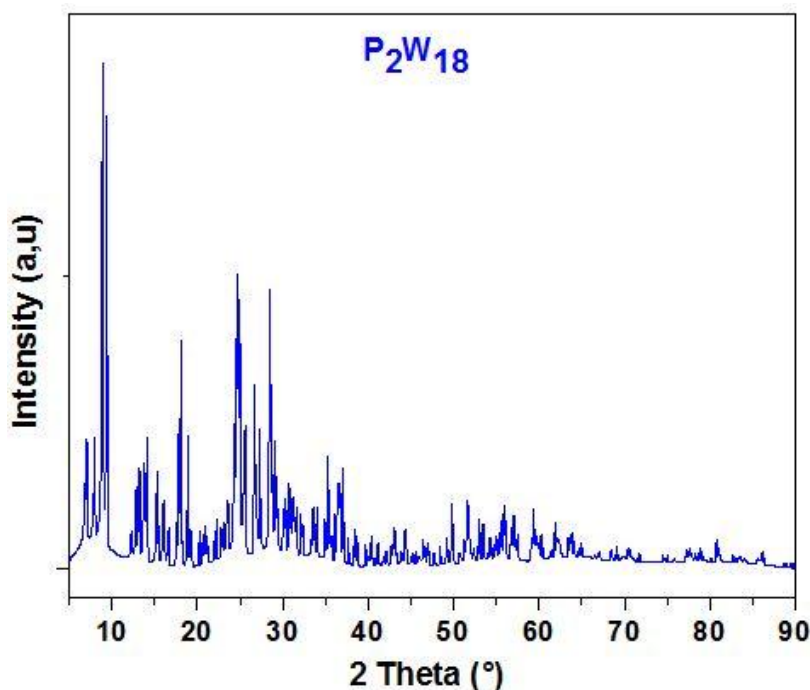
Concernant le spectre IR du composé monolacunaire P_2W_{17} , on remarque la présence d'une bande P-O supplémentaire, située à 1046 cm^{-1} , l'existence de cette bande correspondait à une perturbation importante dans une direction du tétraèdre PO_4 [12].

Cette bande disparaît pour le composé monosubstitué $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ après le remplacement du tungstène par l'ion de cobalte Co^{2+} au polyoxométallate lacunaire P_2W_{17} avec une légère déviation de la bande P-O_a (de 1090 à 1084 cm^{-1}) se trouvant dans le voisinage de la lacune. Enfin on obtient un spectre similaire à celui de P_2W_{18} . Ceci montre que la création de nouveau composé lacunaire ayant tendance à combler leur lacune par des éléments de substitution afin de former des POMs substitués saturés.

Les bandes apparues à l'environ de 3531 et 1612 cm^{-1} sont correspondues aux bandes vibrationnelles O–H et H–O–H respectivement.

IV.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure de notre polyoxométallates précédemment synthétisés. les diffractogrammes DRX des trois POMs : $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{K}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ et $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ sont représentés sur la (**Figure IV.9**).



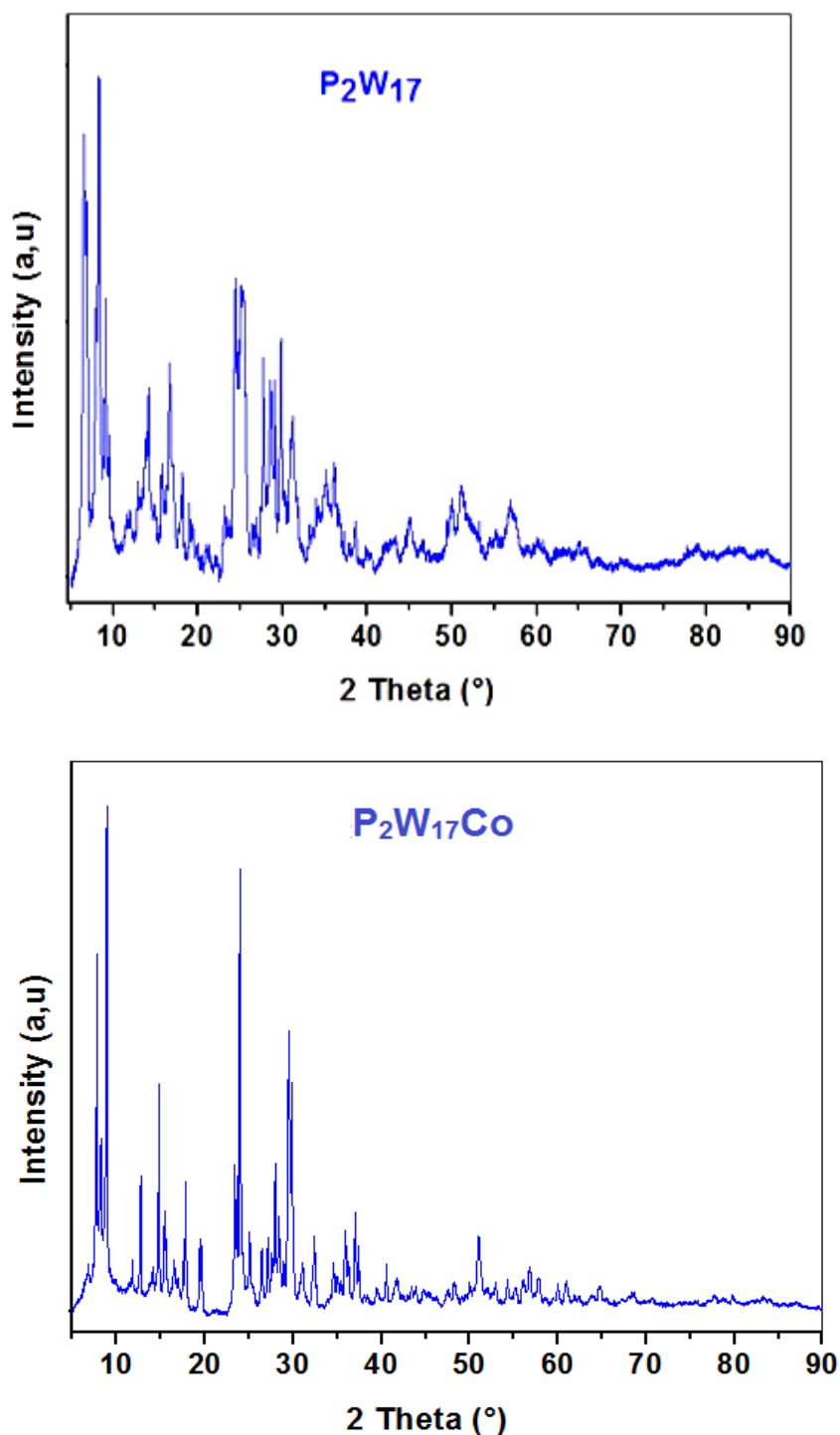


Figure IV.9 : Diffractogrammes DRX des POMs synthétisés sous la forme poudre

D'après cette figure les principaux angles de diffraction 2θ sont observés aux (7.1° , 8.0° , 9.3° , 12.8° , 15.0° , 18.1° , 24.7° , 24.9° , 25.5° , 26.6° , 28.8°), (6.5° , 8.2° , 9.1° , 13.7° , 14.2° , 18.2° , 24.3° , 24.5° , 25.2° , 27.6° , 29.8°) et (7.6° , 8.1° , 8.9° , 12.7° , 14.7° , 17.9° , 24.0° , 24.9° , 25.1° , 27.5° , 29.3°), Pour les POMs P_2W_{18} , P_2W_{17} et $P_2W_{17}Co$ respectivement.

Ces résultats sont similaires avec ceux rapportés dans les littératures [17,18] et qui présentent des pics caractéristiques de la structure de Dawson. Les autres pics apparus sur les diffractogrammes des trois POMs représentent les résidus de la synthèse.

Pour le polyoxométallates lacunaire P_2W_{17} , globalement, les pics semblent un petit peu élargis par rapport à ceux du P_2W_{18} à cause de l'élimination du groupe tungstique WO_4^{2-} , mais il garde toujours les pics caractérisant la structure de Dawson, ce petit changement a été disparu après le remplissage de lacune par la substitution du cation métallique Co^{2+} à l'espèce lacunaire P_2W_{17} . Finalement on obtient le polyoxométallate substitué saturé $P_2W_{17}Co$ qui a un diffractogrammes semblable à celui du P_2W_{18} .

Les signaux intenses observés à $2\theta < 10^\circ$ indiquent que les trois POMs contiennent seulement l'isomère α de la structure de Dawson [19].

Selon la littérature [20], les POMs $K_6P_2W_{18}O_{62}$ mère et $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ lacunaire pourraient en effet impliquer la formation des phases K/W/O et K/P/O (JCPDS-ICDD 31-1115) [21], où le réarrangement de la structure pourrait se produire par les réactions simplifiées selon la stœchiométrie suivante :

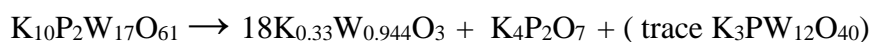


Où $K_{1.5-a}P_{1.5+a}O_{2+2a}$ peut être considérés comme un mélange de P_2O_5 , K_2O et de KPO_3 a une quantité relative en fonction de la valeur a . Puisque le spectre de XRD indique que $K_2W_6O_{19}$ est formé dans une quantité mineure, la valeur de a est probablement très basse, et dans ce cas la stœchiométrie de la décomposition tient compte de la Co-formation de $(0,5 + a)$ mole de KPO_3 et $(0,5 - a)$ mole de K_2O .

En fin, la stœchiométrie de la décomposition de $K_6P_2W_{18}O_{62}$ à $K_3PW_{12}O_{40}$ en effet pourrait impliquer la formation d'une phase de K/P/O et K/W/O selon la stœchiométrie suivante:

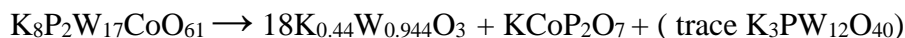


Pour le composé monolacunaire $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ le réarrangement de la structure pourrait se produire par la réaction simplifié selon la stœchiométrie suivante :



Les POMs monosubstitués de la structure $P_2W_{17}MO_{61}^{n-}$ avec ($M = Fe, Cu, Co, Mn$) prennent un comportement similaire, où le réarrangement se produit par la formation d'une quantité

majeure d'une phase K/W/O plus une phase résiduelle M/P/O/K et des traces de POM de type Keggin [20,22]. Donc le réarrangement de $K_8P_2W_{17}CoO_{61}$ pourrait se produire selon la stœchiométrie suivante :



Donc la nouvelle bande observée précédemment sur le spectre IR de $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ située à 1046 cm^{-1} traduit un nouveau réarrangement de la structure remarquée par l'apparition de nouvelles phases identifiées par l'analyse DRX, où l'élimination du groupe WO_4^{2-} entraîne une forte fragmentation de la structure en comparant avec celle obtenue pour $K_6P_2W_{18}O_{62}$. En correspondance avec la perte d'eau, on observe une amorphisation partielle de la structure du lacunaire $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ due à l'élimination du groupe tungstique WO_4^{2-} , produisant un "défaut ponctuel" sur la structure. Alors la structure du lacunaire $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ devient un mélange de phases (amorphe et cristalline), représentée par la présence des bosses élargies accompagnées par des pics superposés, alors que les diffractogrammes de $K_6P_2W_{18}O_{62}$ et $K_8P_2W_{17}CoO_{61}$ indiquent une structure ordonnée et définie avec une très bonne cristallinité, ce qui montre que le cobalt substitué Co^{2+} a comblé la lacune du $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$. Le petit décalage négligeable observé dans les angles 2θ entre le $K_6P_2W_{18}O_{62}$ et $K_8P_2W_{17}CoO_{61}$ est dû logiquement à caractéristiques différentes du groupe tungstique WO_4^{2-} éliminé et le métal de transition Co^{2+} substitué.

Finalement, l'élimination du groupe tungstique WO_4^{2-} , suivi par la substitution du Co^{2+} ne s'accompagne pas d'un changement de type de la structure, car les caractéristiques UV-Vis, FT-IR et DRX ne sont pas affectées et représentent toujours les caractéristiques de la structure de Dawson. Cette observation est en accord avec l'analyse FT-IR qui montre aussi que le remplissage de la lacune par le cation Co^{2+} n'est que partiel.

IV.3.4. Microscopie électronique à balayage MEB

Les propriétés morphologiques et la microstructure des trois polyoxométallates ont été clarifiées par des observations de la microscopie électronique à balayage MEB. Les images MEB sont indiquées dans les figures ci-dessus :

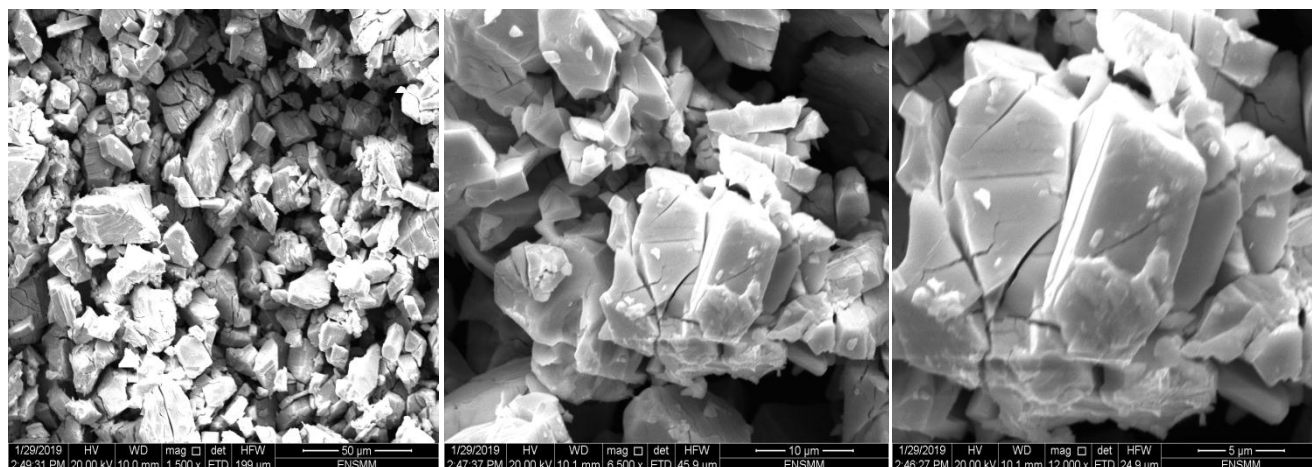


Figure IV.10 : Images MEB de $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ à différents grossissements

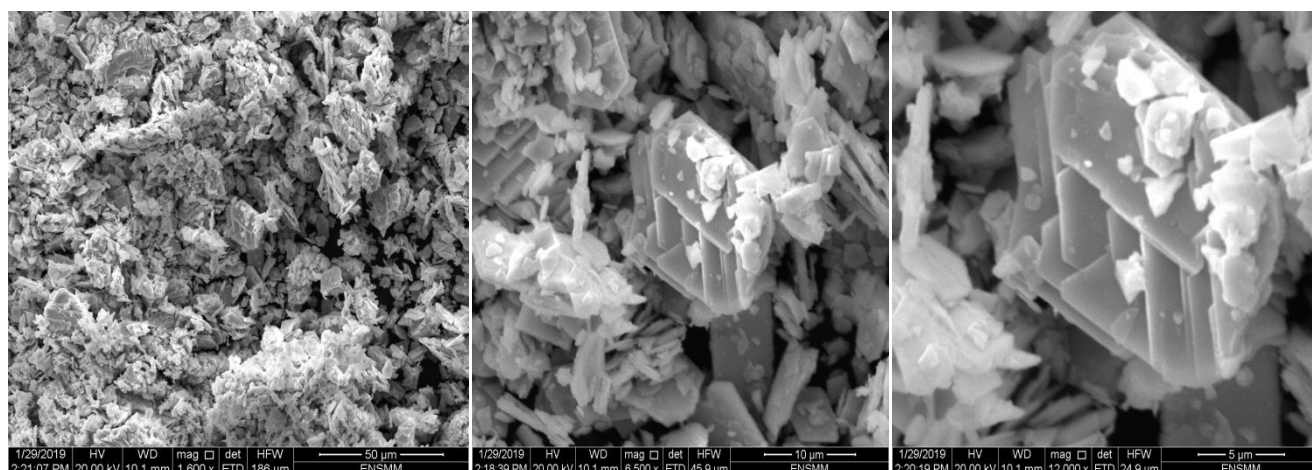


Figure IV.11 : Images MEB de $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$ à différents grossissements

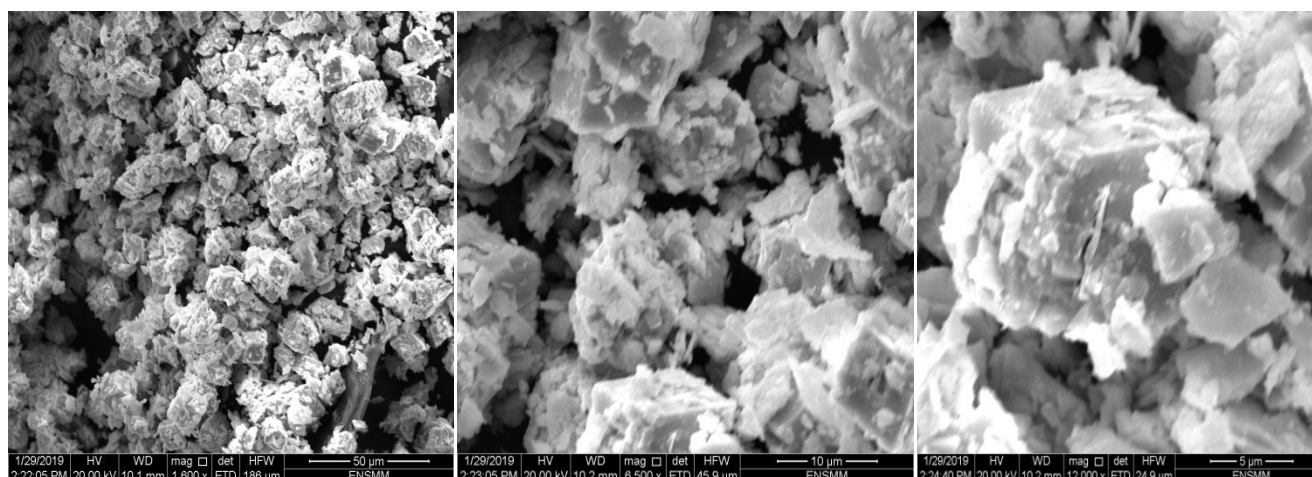


Figure IV.12 : Images MEB de $\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ à différents grossissements

Selon les images MEB représentés sur les figures, on prouve que les nanoparticules du polyoxométallate mère P_2W_{18} (Figure IV.10) et lacunaire P_2W_{17} (Figure IV.11) se distinguent par un agrégat de forme polyédrique irrégulière, mais sans remarquant un

changement sur la microstructure et la morphologie des nanoparticules de P_2W_{17} après l'élimination du groupe tungstique WO_4^{2-} .

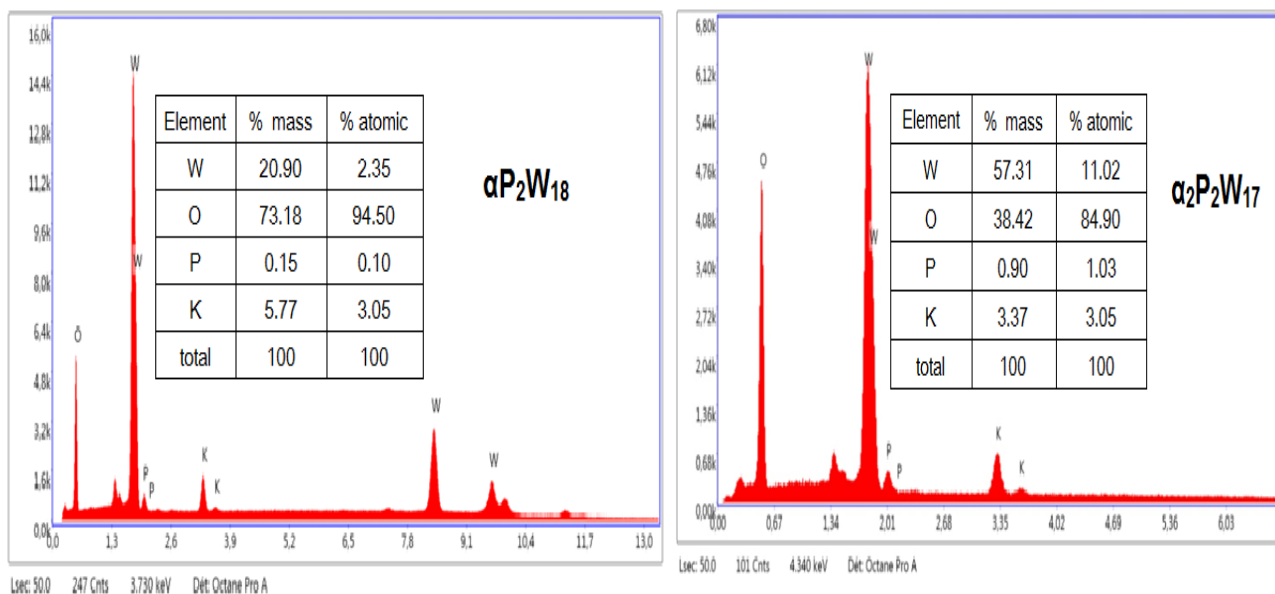
Pour le polyoxométallate monosubstitué $P_2W_{17}Co$ (**Figure IV.12**), et après l'incorporation du cation métallique Co^{2+} , on observe un changement considéré sur la microstructure et la morphologie des nanoparticules, et que la majorité des nanoparticules donne un agrégat à une forme semblable à la forme cubique.

La forme et les dimensions hétérogènes des nanoparticules de polyoxométallate monosubstitué $P_2W_{17}Co$ donne une porosité élevée apparue par un grand nombre de cavités, ce qui augmente logiquement la surface spécifique de ce catalyseur [23]. Donc il peut suggérer que la surface poreuse du $P_2W_{17}Co$ donne une caractéristique importante pour augmenter l'efficacité et l'activité catalytique.

Comme il est représenté sur la (**Figure IV.12**), la synthèse successive de polyoxométallates monosubstitué $P_2W_{17}Co$ ne conduit jamais à l'apparition d'une forme spécifique au niveau de la microstructure de ce nanomatériau.

IV.3.5. Spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX)

La (**Figure IV.13**) représente le spectrogramme EDX de l'analyse élémentaire des trois polyoxométallates synthétisés.



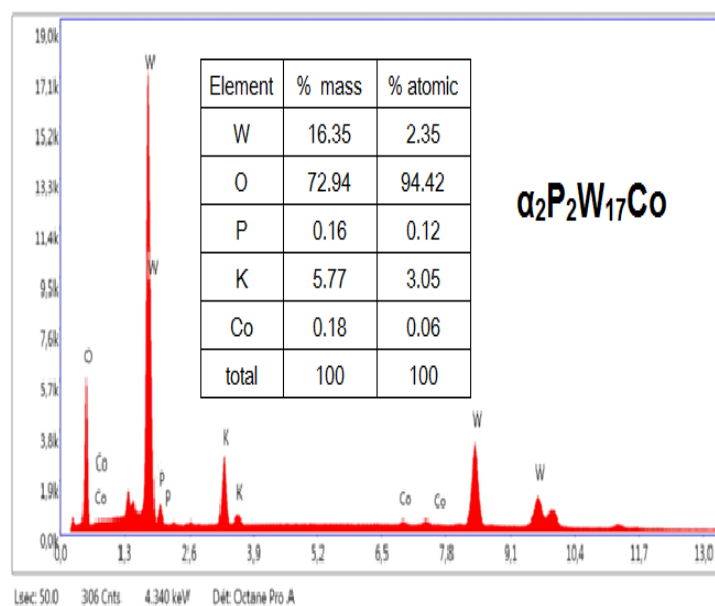


Figure IV.13 : Spectrogrammes EDX des POMs synthétisés sous la forme poudre

La présence des pics qui correspondent aux éléments P, O, K et W ont été prouvés dans la composition chimique des polyoxométallates P_2W_{18} et P_2W_{17} . Pour le polyoxométallate monosubstitué $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, on observe l'apparition des nouveaux pics correspondant au cobalt Co, cette apparition est logiquement due à la substitution de l'élément métallique Co^{2+} au composé monolacunaire P_2W_{17} . Il est clair que les proportions de tungstène W et d'oxygène O sont les plus élevées, ce qui correspond absolument à la structure de polyoxométallate à structure de Dawson.

On peut voir que les éléments chimiques apparus sur le spectrogramme EDX sont uniformément distribués sur ces trois matériaux polyoxométallate, confirmant l'homogénéité des échantillons étudiés.

Le spectrogramme EDX de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ ainsi confirme l'incorporation uniforme de l'élément de cobalt Co^{2+} dans le composé monolacunaire P_2W_{17} .

IV.4.Conclusion

Ce quatrième chapitre a été consacré à la synthèse et la caractérisation de différents catalyseurs à base de polyoxométallates (hétéropolyanions) de la famille Dawson tel que : P_2W_{18} , P_2W_{17} , $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Cu}$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$, $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$. Ces polyoxométallates ont été préparés et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (FT-IR, UV-visible, DRX, MEB et EDX).

Ces différentes méthodes de caractérisation des polyoxométallates préparés ont montré que :

- ✓ Les résultats obtenus par l'analyse spectroscopique UV-Vis et FT-IR ont montré que les polyoxométallates préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Dawson.
- ✓ L'analyse par DRX montre l'existence de signaux intenses caractéristiques confirme absolument la structure pure cristalline de l'isomère α du catalyseur $P_2W_{17}Co$, malgré les étapes successives de la synthèse et l'apparition d'une phase amorphe partielle dans la structure de P_2W_{17} .
- ✓ L'analyse par la microscopie électronique à balayage MEB a présenté les propriétés morphologiques et la microstructure différente des trois polyoxométallates.
- ✓ L'analyse élémentaire par la spectroscopie (EDX) a confirmé la composition chimique, avec le pourcentage de tous les éléments chimiques constitutifs des trois polyoxométallates.

Références bibliographiques

- [1] Massart R., Contant R., Fruchart J.M., Ciabrini J.P., Fournier M., (1977). ^{31}P NMR studies on molybdic and tungstic hétéropolyanions, correlation between structure and chemical shift. *J. Inorg. Chem.* 16, 2916-2921.
- [2] Contant R., Ciabrini J.P., (1977). Préparation et propriétés des solutions de quelques hétéropolyanions lacunaires dérivés des 18-tungsto-2-phosphates (isomères α et β). *J. Chem. Res.* 222, 2601-2609,
- [3] Preyssler C., (1970). Existence of 18-tungsto-3-phosphate. *Bull. J. Soc. Chim. Fr.* 1, 30-36,
- [4] Contant R., Thouvenot R., (1993). A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$). *J. Inorganica chimica acta.* 212, 41-50.
- [5] Kurashina T., Aoki S., Hirasawa R., Hasegawa T., Kasahara Y., Yoshida S., Nomiya K., (2009). Cyclic oligomer of oxide clusters through a siloxane bond. Synthesis and structure of reaction products of α 2-mono-lacunary Dawson polyoxometalate with tetrachlorosilane and tetraethoxysilane. *J. Dalton Transactions.* 28, 5542-5550.
- [6] Zabat, N., Complexation de métaux lourds par des hétéropolyanions lacunaires de type Dawson : extraction par membrane liquide émulsionnée. Thèse de doctorat, université de Annaba, Algérie. 2010.
- [7] Li L., Pengtao, M., Jingping, W., Jingyang, N., (2013). A new inorganic 2D network polyoxometalate constructed from Wells–Dawson phosphomolybdate linked through Cu (II) ions, *Inorg. Chem. Commun.* 34, 23-26.
- [8] Izzet, G., Ishow, E., Delaire, J., Afonso, C., Tabet, J.C., Proust, A., (2009). Photochemical activation of an azido manganese-monosubstituted Keggin polyoxometalate: On the road to a Mn (V)-nitrido derivative. *Inorg. Chem.* 48, 11865-11870.
- [9] Khenkin, A. M., Kumar, D., Shaik, S., Neumann, R., (2006). Characterization of manganese (V) oxo polyoxometalate intermediates and their properties in oxygen-transfer reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 15451-15460.
- [10] Yan, T., Li L., Li, G., Wang, Y., Hu, W., Guan, X., (2011). Porous SnIn_4S_8 microspheres dyes degradation under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.* 186, 272-279.
- [11] Pope, M. T., Papaconstantinou, E. (1967). Heteropoly blues. II. Reduction of 2: 18-tungstates. *J. Inorganic Chemistry.* 6, 1147-1152.
- [12] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Thouvenot, R., (1979). Vibrational studies of heteropolyanions related to $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ I-Infrared evidence of the structure of α_1 and $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication.* 12, 127-138.

- [13] Keita, B., Nadjo, L., Contant, R., (1998). New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions. *J. Electroanalytical Chemistry*.443, 168-174.
- [14] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Franck R., (1976). Spectres I.R. et Raman d'hétéropolyaions α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{n-}}$ de structure de type Keggin ($\text{X} = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ et $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ et Mo^{VI}), *Spectrochim. Acta Part A*.32, 587-597.
- [15] J.E. Sambeth, G.T. Baronetti, H.J. Thomas., (2003). A theoretical-experimental study of Wells–Dawson acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*.191, 35-43.
- [16] Dermeche, L., Salhi, N., Hocine, S., Thouvenot, R., Rabia, C., (2012).Effective Dawson type polyoxometallate catalysts for methanol oxidation. *J. Molec. Cataly. A: Chem.* 356, 29-35.
- [17] Briand, L. E., Valle, G. M., Thomas, H. J., (2002). Stability of the phospho-molybdic Dawson-type ion $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ in aqueous media. *J. Mater. Chem.* 12, 299-304.
- [18] Qian, X., He, Z., Wu, Q., Tong, X., Yan, W., Gong, J., (2011). Synthesis and conductivity of substituted heteropoly acid with Dawson structure $\text{H}_7[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. *Chinese Science Bulletin*.56, 2327-2330.
- [19] Dawson, B., (1953). 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 Cryst.* 6,113-126.
- [20] Cavani, F., Mezzogori, R., Trovarelli, A., (2003). The characterization and the catalytic activity of modified Wells–Dawson-type polyoxometalates in the oxidehydrogenation of isobutane to isobutene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 204-205, 599-607
- [21] Comuzzi, C., Primavera, A., Trovarelli, A., Bini, G., Cavani, F. (1996). Thermal stability and catalytic properties of the Wells-Dawson $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ heteropoly compound in the oxidative dehydrogenation of isobutane to isobutene. *Topics in Catalysis*. 3, 387-406
- [22] Cavani, F., Comuzzi, C., Dolcetti, G., Etienne, E., Finke, R.G., Selleri, G., Trifirò, F., Trovarelli, A., (1996). Oxidative Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene: Dawson-Type Heteropolyoxoanions as Stable and Selective Heterogeneous Catalysts. *J. Catal.*160, 317-321.
- [23] Jarrah, A., Farhadi, S., (2019). Dawson-Type Polyoxometalate Incorporated into Nanoporous MIL-101(Cr): Preparation, Characterization and Application for Ultrafast Removal of Organic Dyes. *Acta Chim. Slov.*66, 85-102.

Chapitre V

DEGRADATION CATALYTIQUE DE L'INDIGO CARMIN ET DU METHYLE ORANGE PAR LES SYSTEMES HOMOGENES (P₂W₁₇Co/H₂O₂) ET (P₂W₁₇Co/KMnO₄) EN MILIEU AQUEUX

V.1.Introduction

Dans les précédents chapitres, nous avons introduit l'oxydation chimique comme un procédé faisant partie plus généralement des « Procédés d'oxydation avancés » et « Procédés d'oxydation catalytique classique » (notamment en utilisant le permanganate de potassium KMnO₄). Dans ce chapitre nous nous intéressons à mettre en œuvre, également développer ces procédés d'oxydation dans le cadre de traitement des effluents en milieu aqueux.

Ce travail est principalement appuyé sur l'application d'un nouveau catalyseur synthétisé à partir de l'espèce de Dawson (P₂W₁₇Co), et en l'utilisant dans l'oxydation des polluants organiques par les deux agents oxydants différents. Cette application nous a permis de mettre en évidence l'efficacité appréciable de ce catalyseur et de montrer l'intérêt de ces différents systèmes catalytiques utilisés.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation de l'indigo carmin et le méthyle orange, par deux systèmes différents (H₂O₂/P₂W₁₇Co) et (KMnO₄/P₂W₁₇Co), en montrant l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le rendement de la dégradation et de présenter généralement l'efficacité de ces deux nouveaux systèmes sur la dégradation des deux colorants. Nous exposons aussi les réactifs, le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, appropriés de chaque système pour l'élimination de ces colorants en phase liquide pendant le temps nécessaire.

V.2.Méthodes et matériels

V.2.1.Réactifs utilisés

Les différents réactifs employés au cours de cette étude, ont été utilisés sans purification préalable.

V.2.1.1.substrat

Le choix des colorants étudiés doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau.
- ✓ Tension de vapeur faible.
- ✓ Modèle de structure : anionique.
- ✓ Analyse simple par spectrophotométrie UV-Visible.

Les propriétés physico-chimiques de l'indigo carmin et le méthyle orange sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmin

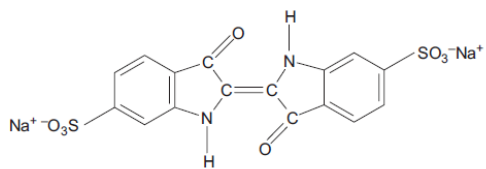
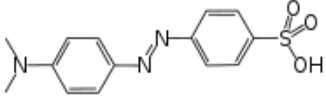
Structure moléculaire	
Formule moléculaire	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Poids Moléculaire (g/mole)	466.35
Point de fusion °C	>300 °C (572 °F)
solubilité dans l'eau (g/l)	10 g/L à 25 °C
Synonymes	Food Blue No. 2 or Indigotine, C.I. Acid Blue 74; C.I. Food Blue 1; C.I. Natural Blue 2, C.I. 73015, C.I. 75781
Absorption maximale	611 nm
Odeur	Inodore
Densité	1,06 g/mL à 20 °C

Tableau V.2 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids Moléculaire (g/mole)	327. 334
Point de fusion °C	> 300 °C (572 °F; 573 K)
solubilité dans l'eau (g/l)	0,5 g/100 mL (20 °C)
Synonymes	Acid Orange 52, helianthine B, Orange III, Gold orange, Tropaeolin D, C.I. 13025 acide <i>p</i> -diméthylamino-azobenzène-sulfonique
Absorption maximale	506 nm
Odeur	Inodore
Densité	1,28 g/mL à 20 °C

V.2.1.2. Réactifs :

Toutes les solutions ont été préparées dans l'eau distillée et les différents réactifs employés au cours de cette étude sont des réactifs purs de qualité analytique.

Les expériences menées dans le cadre de cette étude et dans divers conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

- ✓ **Peroxyde d'hydrogène** (pureté 30%, formule moléculaire : H_2O_2 ; poids moléculaire : 34 g/mole) ; produit de Merck.
- ✓ **Permanganant de potassium** (pureté 99%, formule moléculaire : $KMnO_4$; poids moléculaire : 158,03 g/mol) ; produit de Merck.
- ✓ **Acide sulfurique** (pureté 96-98 % ; formule moléculaire : H_2SO_4 ; poids moléculaire : 98 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- ✓ **Hydroxyde de sodium** (pureté 96% ; formule moléculaire : $NaOH$; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Prolabo.
- ✓ **Iodure de potassium** (pureté 99 % ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mole) : produit de Riedel de Haën.
- ✓ **Ammonium heptamolybdate tétrahydraté** (pureté 99% ; formule moléculaire : $(NH_4)_6Mo_7 \cdot 4H_2O$; poids moléculaire : 1235,86 g/mole) ; produit d'Aldrich.

V.2.2. Catalyseur

Le catalyseur utilisé dans cette étude est un hétéropolyanion de type Dawson incorporé au cobalt ($P_2W_{17}Co$), c'est un composé stable en milieux neutre, acides et basique, son mode de synthèse et ses caractéristiques sont représentés dans le chapitre IV (partie IV.2.3). Ce nanomatériau absorbe dans le domaine spectral ultraviolet UV (200-400nm) à une longueur d'onde maximale environ de $\lambda = 220$ nm.

V.2.3. Appareillages et méthodes analytique

V.2.3.1. pH métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type (HANNA, HI 2210). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1M) et la soude NaOH (0,1M).

V.2.3.2. spectrophotomètre UV-Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad (\text{Eq V.1})$$

Avec :

A : densité optique

ϵ : coefficient d'extinction spécifique ($L.mole^{-1}.cm^{-1}$)

L : épaisseur de la cellule optique, dans notre cas $L = 1$ cm

C : concentration du soluté ($mg.L^{-1}$)

I_0 : l'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : l'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement l'absorbance. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-6705. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

Avant de mesurer l'absorbance des solutions, pour chaque longueur d'onde, faire le "blanc" (c'est-à-dire mémoriser le spectre d'absorption de la lumière blanche comme ligne de référence). Ensuite, verser la solution diluée à analyser dans la cuve du compartiment gauche, pour lire l'absorbance de celui-ci par rapport au blanc. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage.



Figure V.1: Spectrophotomètre UV-visible (Shimadzu UV-6705).

V.2.3.3. Dosage de peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène utilisé au cours de la réaction de dégradation a été déterminée par la méthode iodométrique [1-3]. L'ion I^- réagit avec le H_2O_2 pour former l'ion I^{3-} qui absorbe fortement à 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'analyse de H_2O_2 a été réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz, 200 μL d'une solution de peroxyde d'hydrogène avec 1 mL d'iodure de potassium KI (0,1M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance.

V.2.4. Étude spectrale

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes. Dans la plupart des cas, les spectrophotomètres permettent également d'enregistrer les variations du facteur de transmission, du coefficient d'absorption molaire ou de son logarithme, ces différentes grandeurs comme la densité optique sont des mesures de l'intensité d'absorption. Remarquons que seul le coefficient d'absorption molaire est indépendant de la concentration de la substance dans le milieu. Mais il est caractérisé par une longueur d'onde maximale (λ_{max}).

Les figures : (Figure V.2), (Figure V.3) et (Figure V.4) représentent les spectres d'adsorption UV-visible de l'indigo carmin et le méthyle orange en solution aqueuse.

D'après ces figures, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant présente un maximum d'absorption. Nous remarquons que les spectres UV-Vis de IC et MO présentent un maximum d'absorption à $\lambda = 611 \text{ nm}$ pour l'indigo carmin (qui est stable dans l'intervalle de notre étude) et $\lambda = 465 \text{ nm}$ (à pH naturel et basique) et $\lambda = 506 \text{ nm}$ (à pH acide) pour le méthyle orange. La longueur d'onde de la lumière visible était dans la région 400 - 800 nm, alors que la région UV était 200 - 400 nm. La cellule de quartz a été employée pour cette analyse. Elle vaut la peine de mentionner que la cuve de verre a montré certaine interférence dans l'absorbance d'échantillon à la région UV.

V.2.4.1. Les spectres UV-Vis des colorants

a) Le spectre UV-Vis de l'indigo carmin IC

Le spectre d'une faible concentration en l'indigo carmin est représenté sur la (**Figure V.2**) Selon le spectre UV-vis, on peut observer que les pics correspondent aux caractéristiques structurales de l'indigo carmin. Bien qu'il soit évident, il est important de mentionner que le pic responsable de la coloration bleu originale de la solution de l'indigo carmin a un signal maximal à 611 nm qui correspond au groupement chromophore (C=C) dans la région visible. En outre, les trois pics observés à la région UV correspondent aux caractéristiques structurales de la molécule organique. Le pic observé à 290 nm est lié au groupe animo (-NH₂). Le signal à 250 nm est attribué au groupe carbonyle (C=O), alors que le pic observé à 210 nm correspond à la résonance du cycle aromatique [4-6].

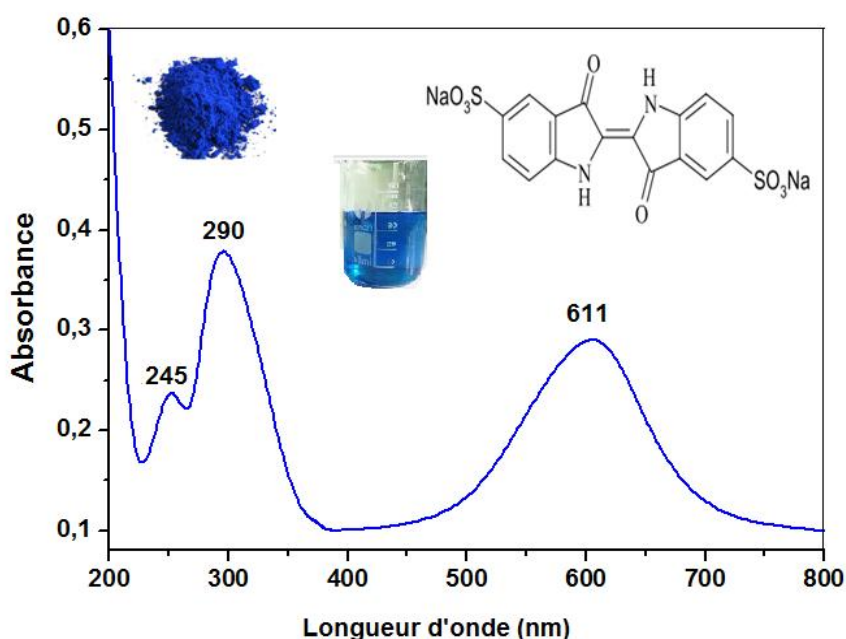


Figure V.2 : Spectre UV-visible de l'indigo carmin

b) Le spectre UV-Vis du méthyle orange MO

Le méthyle orange est un indicateur coloré, sa couleur change selon la nature acido-basique de la solution. La longueur d'onde maximale d'absorbance dépend donc du pH de la solution. La couleur du méthyle orange lui permet d'absorber de la lumière dans le domaine visible.

Au milieu acide, la couleur du méthyle orange est rouge brique. L'espèce acide du couple acido-basique du méthyle orange ($C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH$) absorbe à partir de 600 nm jusqu'à un maximum vers 500 nm, puis elle descend pour un minimum observé vers 400 nm.

Au milieu neutre et basique, la couleur de la solution change (jaune claire). L'espèce basique du couple acido-basique du méthyle orange ($C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$) porte une charge négative. L'absorbance dans le domaine visible subit une translation vers des longueurs d'ondes plus faibles. L'absorbance commence à partir de 580 nm, augmente jusqu'à un maximum vers 460 nm puis elle diminue au minimum [7].

Les spectres expérimentaux UV-Visible de méthyle Orange (**Figure V.3**) et (**Figure V.4**), montre qu'il est constitué de 2 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 250-300nm dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des substances aromatiques, et une très importante bande à 465 nm (pour le milieu naturel et basique) et 506nm (pour le milieu acide) relative à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des groupes chromophores ($N=N$) [8,9].

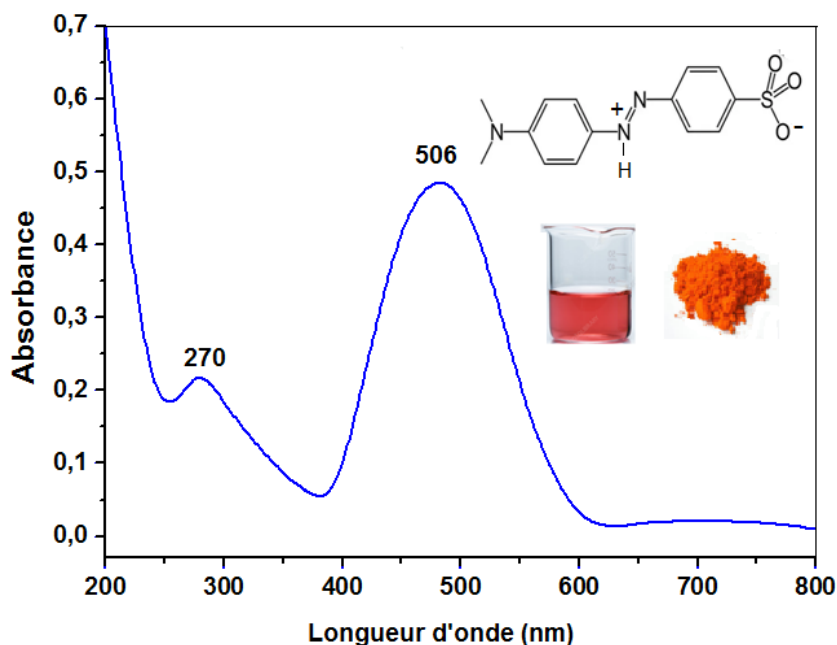


Figure V.3: Spectre UV-visible du méthyle orange en milieu acide

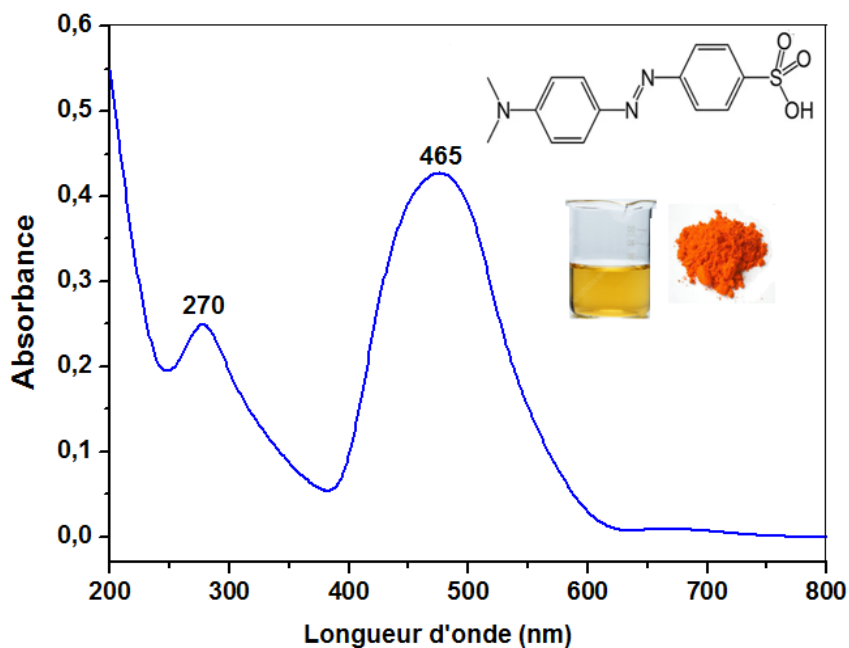


Figure V.4: Spectre UV-visible du méthyle orange en milieu naturel et basique

V.2.4.2. Les spectres UV-Vis des oxydants utilisés

a) Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Le spectre du peroxyde d'hydrogène (Figure V.5), montre, clairement, que ce produit absorbe dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 nm et 300 nm, et en particulier à 253 nm. A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène : $\epsilon = 28,7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

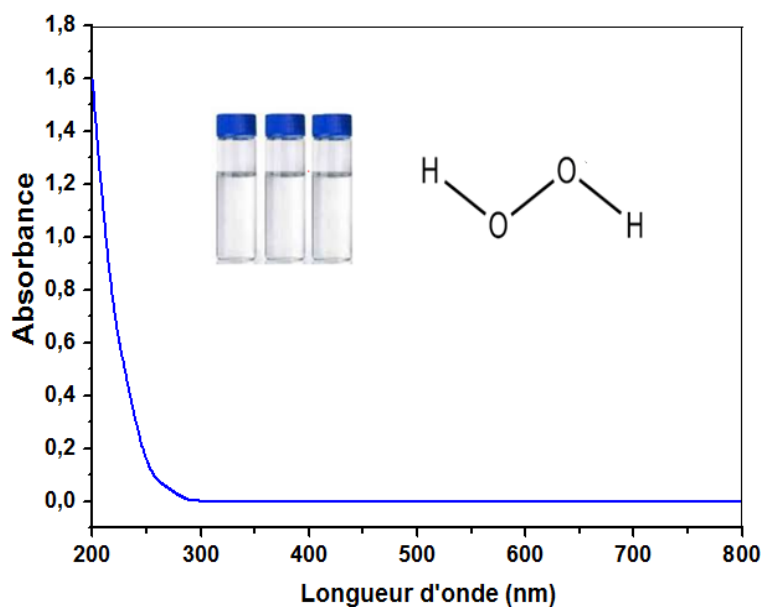


Figure V.5: Spectre UV-visible du Peroxyde d'hydrogène H_2O_2

b) Le permanganate de potassium KMnO_4

La solution du permanganate de potassium a été caractérisée par le spectrophotomètre UV-vis, et le spectre de l'absorbance a été enregistré ci-dessous sur la (**Figure V.6**).

Le spectre de l'absorbance montre l'absorption élevée avant 300 nm et deux larges pics autour de 320nm, et la bande du permanganate autour de 527 nm [10-12]. Ce matériau absorbe les rayonnements UV à moins que les longueurs d'onde entre 290-400 nm.

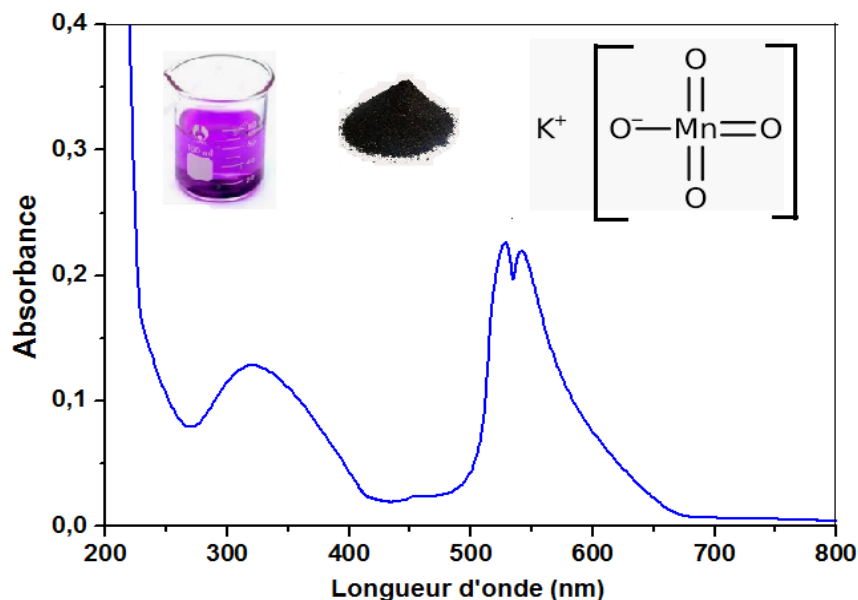


Figure V.6 : Spectre UV-visible du permanganate de potassium KMnO_4

V.2.5. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage

Les solutions aqueuses des colorants indigoïde et azoïque étudiés ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère (100ppm) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (30, 25, 20, 15, 10 et 5 ppm). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi, dans cette technique, la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm).

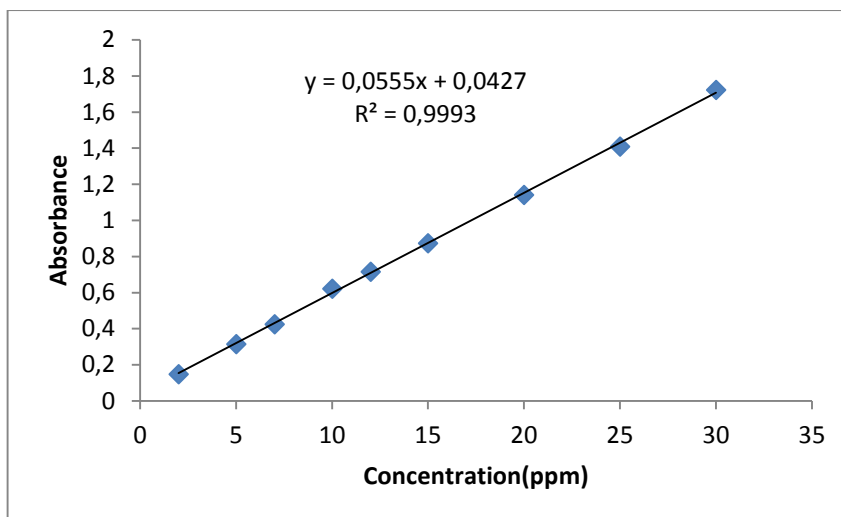


Figure V.7: Courbe d'étalonnage de l'indigo carmin

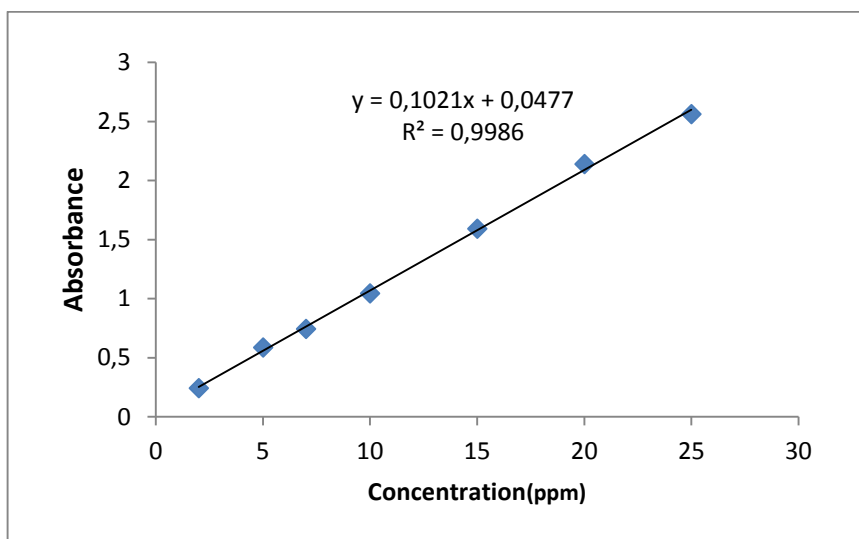


Figure V.8 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange au milieu acide

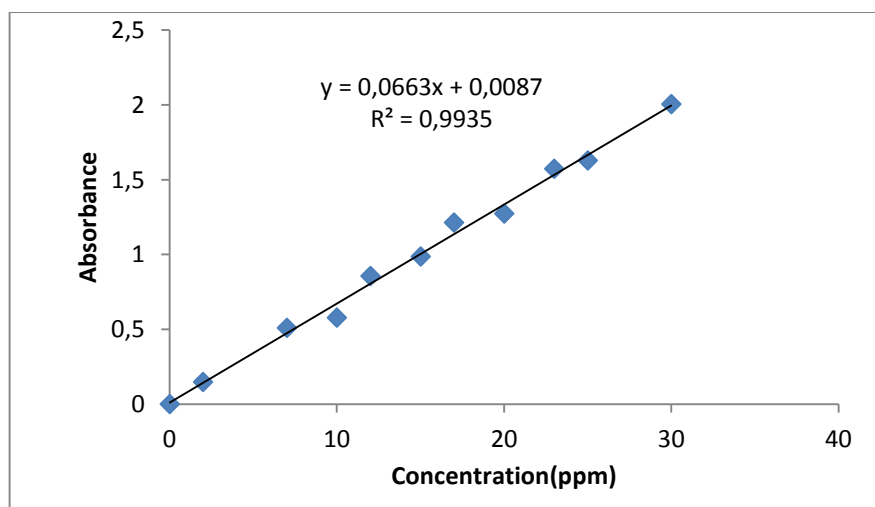


Figure V.9 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange en milieu basique

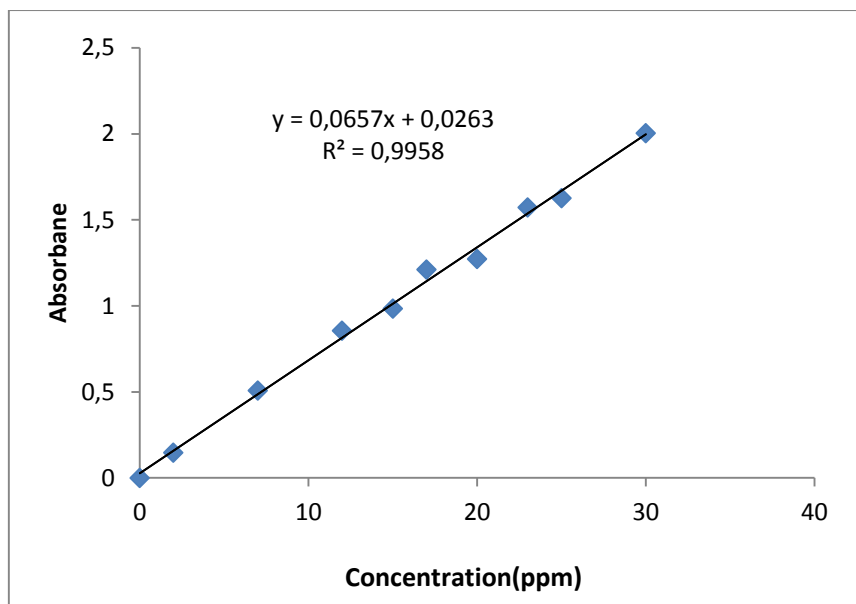


Figure V.10 : Courbe d'étalonnage du méthyle orange en milieu neutre

V.3. Protocole expérimental

Les diverses expériences réalisées dans cette étude pour l'oxydation catalytique de l'indigo carmin et le méthyle orange par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le permanganate de potassium ($KMnO_4$) en présence d'un catalyseur de type Dawson ($P_2W_{17}Co$) sont effectuées dans un réacteur discontinu, parfaitement agité et thermostaté. Le dispositif expérimental est constitué de :

- ✓ un réacteur de 250 ml de capacité.
- ✓ un agitateur magnétique permettant de régler la rotation des barreaux entre 100 et 800 $tr.min^{-1}$.
- ✓ Un barreau magnétique.
- ✓ Un bain marie.
- ✓ un thermomètre pour mesurer la température.

Le protocole expérimental de l'oxydation catalytique est représenté sur la (Figure V.11) ci-dessous :

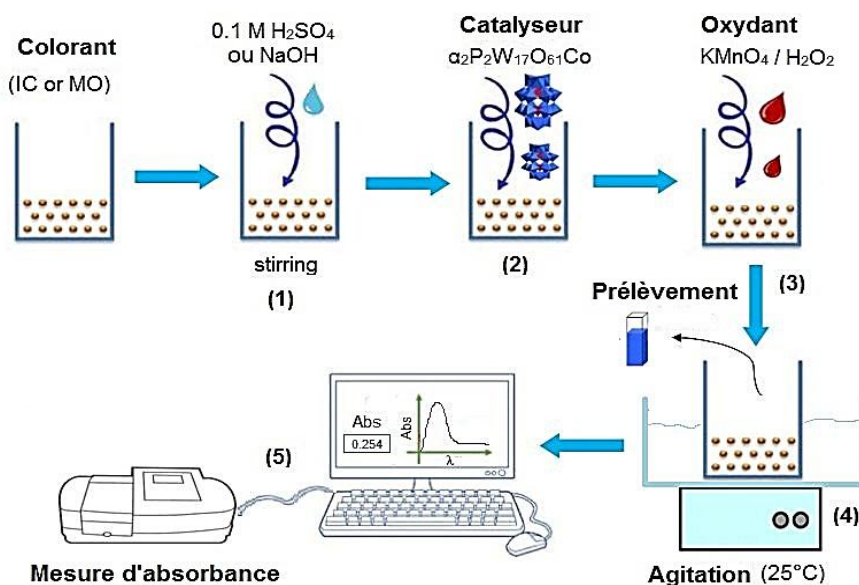


Figure V.11 : Protocole expérimental de l'oxydation catalytique

La procédure expérimentale adaptée pour l'oxydation catalytique (**Figure V.11**) est divisée en trois parties, elle reste identique pour les deux colorants à dégrader :

Partie (1) : Préparation d'une solution de polluant test (IC ou MO) à une concentration initiale de 10 mg/L. Une mesure d'absorbance est effectuée (A_i), juste pour confirmer la bonne préparation de la concentration initiale de la solution de départ.

Partie (2) : La solution de colorant est mélangée avec une dispersion du catalyseur (100 mL de la solution de colorant avec 0.2mM de catalyseur). Le mélange est bien agité pendant quelques minutes. Une mesure d'absorbance est prise (A_0) juste après l'homogénéisation de la solution colorante avec le catalyseur. Cette valeur s'appelle l'absorbance à $t = 0$ avant l'oxydation catalytique. On remarque qu'il n'y a pas de différence entre A_i et A_0 , ce qui confirme qu'il y a pas d'adsorption du colorant à la surface du catalyseur dans la période d'agitation.

Partie (3) : L'oxydation catalytique où le mélange réactionnel est placé sur un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr.min⁻¹. L'expérience a été effectuée à température ambiante 25°C.

Comme la vitesse de réaction est rapide au début, des échantillons de 2 mL sont prélevés à l'aide d'une seringue jetable, à des intervalles de temps réguliers de 2 min pendant les premières 20 minutes, puis les prélèvements deviennent chaque 10 minutes pour le reste du temps. Ces échantillons prélevés sont analysés par la spectrophotométrie UV-visible grâce à un spectrophotomètre UV-visible de type SHIMADZU UV-6705, qui permet en outre de

déterminer la concentration restante en polluant de chaque colorant. La variation de la concentration de polluant en fonction du temps constitue finalement la courbe de l'efficacité de dégradation ou bien de la cinétique de la réaction. (Voir les résultats).

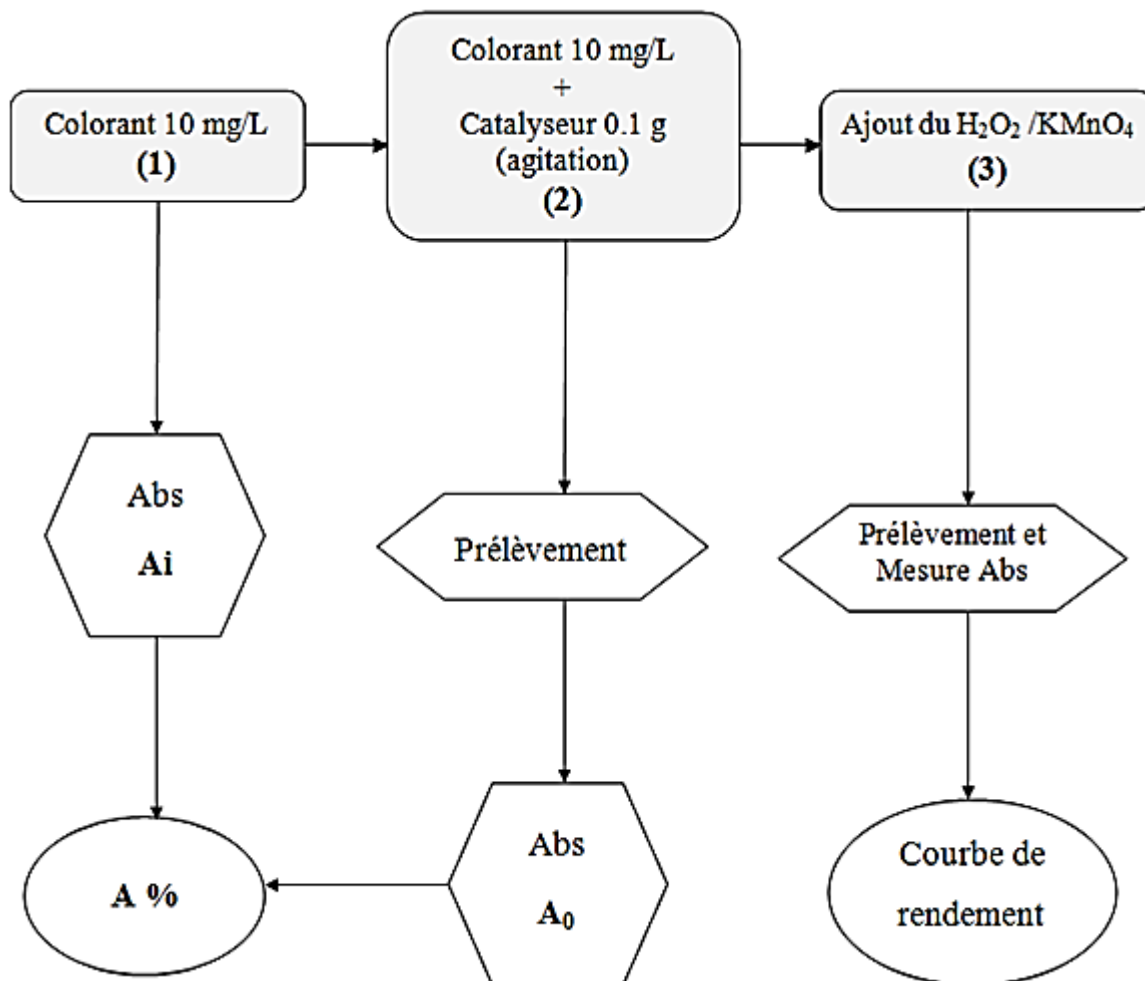


Figure V.12 : Étapes expérimentales de l'oxydation catalytique

V.4.Résultats et discussions

Le principal objectif de cette partie est de traiter deux colorants qui appartiennent à deux grandes familles des colorants textiles, l'un est indigoïde « Indigo Carmin » et l'autre est azoïque « Méthyle Orange » par un procédé d'oxydation en utilisant deux nouveaux systèmes catalytiques homogènes ($P_2W_{17}Co/H_2O_2$) et ($P_2W_{17}Co/KMnO_4$). Aucune étude à notre connaissance ne s'est intéressée à l'oxydation de ces deux colorants par ces systèmes catalytiques.

Cette partie, consiste à déterminer l'effet de différents paramètres réactionnels notamment le pH du milieu, la concentration d'oxydant, la concentration en colorant, la masse du catalyseur, la température du milieu et l'effet de la présence des ions inorganiques.

Afin d'améliorer le rendement de la dégradation, nous avons utilisé d'autres hétéropolyanions de type Dawson comme catalyseurs et les comparer avec notre catalyseur utilisé. La stabilité et l'activité du (P₂W₁₇Co) ont été vérifiées pendant quatre ou cinq cycles d'oxydation.

Les résultats expérimentaux figurant ultérieurement, seront exprimés à l'aide de formulation qui nous permettront de suivre la dégradation de ces deux colorants et d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le déroulement des expériences d'oxydation catalytique, elle s'écrit :

$$ED \% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (\text{Eq V.2})$$

ED : efficacité de dégradation

C_i : la concentration initiale du colorant exprimée en mg/L

C_t : la concentration en colorant à l'instant (t) exprimée en mg/L

V.4.1.Effets des paramètres opératoires sur la dégradation de l'Indigo Carmin et du Méthyle Orange par le système homogène (H₂O₂/P₂W₁₇Co) en milieu aqueux

Généralement, l'activité catalytique d'un catalyseur est influencée par les paramètres réactionnels. Ainsi, pour atteindre le meilleur rendement de dégradation de l'indigo carmin et du méthyle orange, nous avons étudié l'optimisation des conditions expérimentales de l'oxydation. Différents paramètres ont été examinés.

V.4.1.1.Effet du pH

Le pH du milieu est un facteur très important dans les systèmes d'oxydation catalytique. Il peut intervenir dans de nombreuses réactions de notre système de dégradation, car il joue un rôle majeur dans l'efficacité de la dégradation [13-16], et il a aussi une influence sur la stabilité et l'activité des catalyseurs en solution aqueuse.

La (Figure V.13) représente, l'efficacité de dégradation des deux solutions colorées l'indigo carmin et le méthyle orange en fonction de pH, dans une gamme variée de 3 à 9. La concentration initiale du colorant est de 10mg/L, la concentration du catalyseur est de 0,2 mM et la concentration en peroxyde d'hydrogène est de 0.077M. La température de la solution est maintenue à la température ambiante (25 °C), le pH initial des solutions est ajusté en utilisant des solutions de NaOH (0,1M) et de H₂SO₄ (0,1M).

Dans cette étude nous avons évité les valeurs de pH plus acides ($\text{pH} < 3$), pour éviter le risque de dimérisation du catalyseur ; tandis que pour les pH supérieurs à 10, le catalyseur est susceptible de se dégrader [17]. Les résultats sont illustrés ci-dessous :

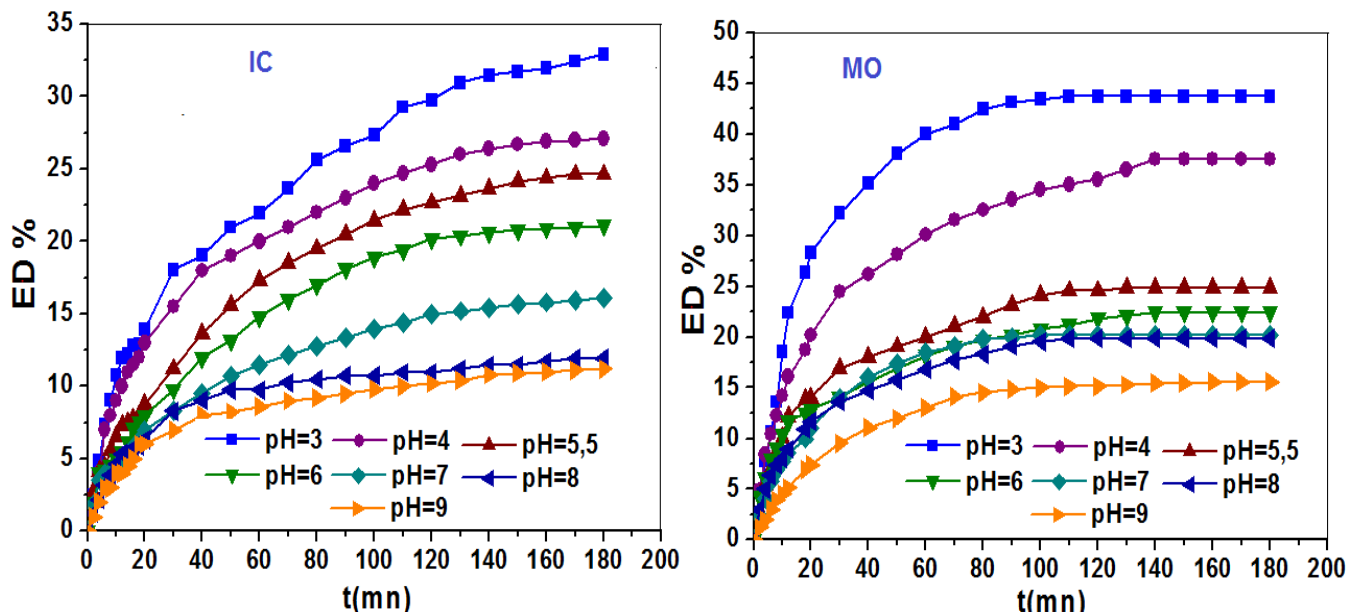


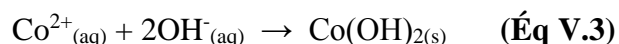
Figure V.13 : Effet du pH initial sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$. (Conditions: $V_R=100$ mL, $[\text{colorant}]_0=10\text{mg/L}$, $[\text{Cat}]=0,2$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,077\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)

Les résultats obtenus sur la (**Figure V.13**) montrent un effet important du pH du milieu sur l'efficacité de dégradation des deux colorants, en remarquant que l'efficacité de la dégradation des deux colorants augmente avec la diminution du pH.

La dégradation maximale des deux colorants a été observé à pH acide ($\text{pH}=3$), avec une efficacité de dégradation maximale $\text{ED}=32,93\%$ pour l'indigo carmin et $\text{ED}=43,74\%$ pour le méthyle orange. Ces résultats sont confirmés par plusieurs littératures [18-23], qui rapportent que cette valeur ($\text{pH}=3$) correspond à la vitesse optimale de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles OH^\bullet .

D'un autre côté, ces résultats peuvent s'expliquer aussi par la variation de comportement du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ en fonction du pH de milieu réactionnel. Le catalyseur est fortement stable à $\text{pH}=3$, parce qu'en solution aqueuse la majorité des hétéropolyanions de type Dawson sont uniquement stables en milieu acide [24,25]. Egalement n'oubliant pas que les hétéropolyanions possèdent une acidité de Brønsted pure et les protons H^+ jouent un rôle de sites catalytiques actifs efficaces, donc un déplacement vers le milieu naturel et basique peuvent perdre leurs propriétés acides par une diminution de l'accessibilité des protons H^+ , par conséquent la diminution de la force des sites acides [26-31].

La diminution de l'efficacité au milieu basique et due possiblement d'une désactivation de l'effet catalytique du métal de transition substitué (Co^{2+}), à cause de la précipitation des ions du cobalt sous forme d'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ selon la réaction suivante :



En outre, en milieu fortement basique le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est susceptible de se décomposer en H_2O et O_2 [26], ce qui conduit à un manque de la production des radicaux OH^\bullet pour la dégradation maximale de la matière organique.

V.4.1.2.Effet de la concentration du H_2O_2

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un paramètre important pour la dégradation des colorants par les procédés d'oxydations avancées pour les systèmes (catalyseur/colorant/ H_2O_2).

En effet, l'activation du peroxyde d'hydrogène par les catalyseurs homogènes a été attribuée à la formation des radicaux libres d'hydroxyle OH^\bullet fortement actifs [32], cela est effectué par une décomposition du peroxyde d'hydrogène par la coupure homolytique de la liaison O-O de la molécule de H_2O_2 et conduire à la formation de radicaux hydroxyles OH^\bullet qui peuvent réagir avec les molécules organiques [33].

Pour étudier l'effet de la concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de dégradation de l'indigo carmin et le méthyle orange, nous avons fait une oxydation des deux colorants dans les mêmes conditions opératoires précédentes, à des concentrations variées en H_2O_2 : 0,019; 0,037 ; 0,077 ; 0,115 ; 0,154; 0,302 et 0,462 M et en milieu acide (pH=3).

La (**Figure V.14**) représente l'efficacité de dégradation de l'indigo carmin et le méthyle orange pour les différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

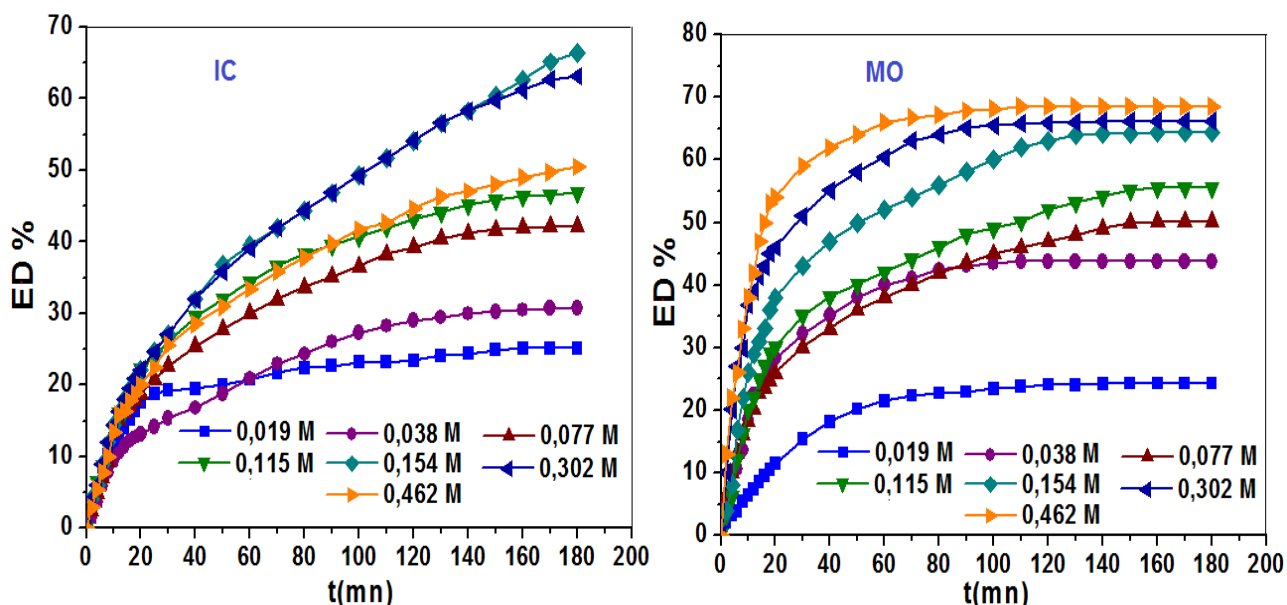
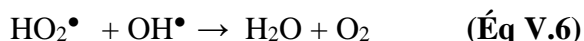
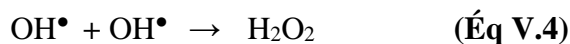


Figure V.14 : Effet de concentration initiale du H₂O₂ sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P₂W₁₇Co. (Conditions: V_R=100 mL, pH=3, [colorant]₀=10mg/L, [Cat]=0,2 mM, T=25°C)

D'une façon générale, l'efficacité de dégradation des composés organiques augmente quand la concentration en H₂O₂ augmente jusqu'à une concentration critique en H₂O₂ est égale à 0,154M pour l'indigo carmin et 0,302 M pour le méthyle orange, où l'efficacité de dégradation atteint son maximum qui est de 66,34% et 66,18 % pour IC et MO respectivement. Au-delà de cette concentration critique, l'efficacité de dégradation a diminué. Ce phénomène est largement rencontré dans les procédés d'oxydation par H₂O₂ qui s'appelle l'effet de piégeage des radicaux OH• [34,35]. Cette diminution de l'efficacité est due principalement à l'excès en H₂O₂ qui favorise des réactions indésirables, concurrent ainsi, la réaction de dégradation du colorant par la recombinaison entre les radicaux hydroxyles d'un côté (Éq V.4), et la réaction entre les radicaux OH• et H₂O₂ d'un autre coté (Éq V.5), produisant un effet inhibiteur sur la réaction d'oxydation selon les réactions suivantes [36-38].



La solution concentrée en H₂O₂ conduit l'extinction des radicaux hydroxyles OH•, par la formation des radicaux hydroperoxyl HO₂• et des radicaux O₂• (Éq V.6). Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles parce que leur potentiel d'oxydation est beaucoup inférieur à celui des radicaux OH• [39,40].

Pour les faibles concentrations en oxydant, le H_2O_2 ne peut pas produire suffisamment de radicaux OH^\bullet , donc l'efficacité de dégradation soit logiquement faible, de plus la majorité des radicaux libres produits sont directement consommés par la matière organique et seront insuffisants pour l'oxydation de toutes les molécules de colorant dans le milieu réactionnel. Plusieurs auteurs notent que le H_2O_2 peut devenir un extracteur de radicaux OH^\bullet à des concentrations élevées [41-43]. A cet effet, la concentration de 0,154 M en H_2O_2 est choisie comme une concentration optimale pour la suite de notre étude.

V.4.1.3. Effet de la concentration du catalyseur

La plupart des travaux publiés sont réalisés dans le domaine de la catalyse homogène par les hétéropolyanions, indiquent qu'il existe toujours une concentration optimale du catalyseur où l'efficacité d'oxydation atteint son maximum. Pour cela il faut trouver cette concentration optimale afin d'éviter l'excès qui peut rendre l'efficacité d'oxydation moins rentable [44], et aussi pour éviter la perte du catalyseur pour des raisons économiques d'un autre côté.

L'étude de l'effet du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ sur la dégradation de l'indigo carmin et le méthyle orange par un procédé d'oxydation par H_2O_2 a été effectuée en faisant varier les concentrations de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ de 0 à 1,3 mM, avec la concentration choisie de H_2O_2 (0,154 M) et sous les mêmes conditions expérimentales précédentes. Les résultats sont représentés sur la (Figure V.15).

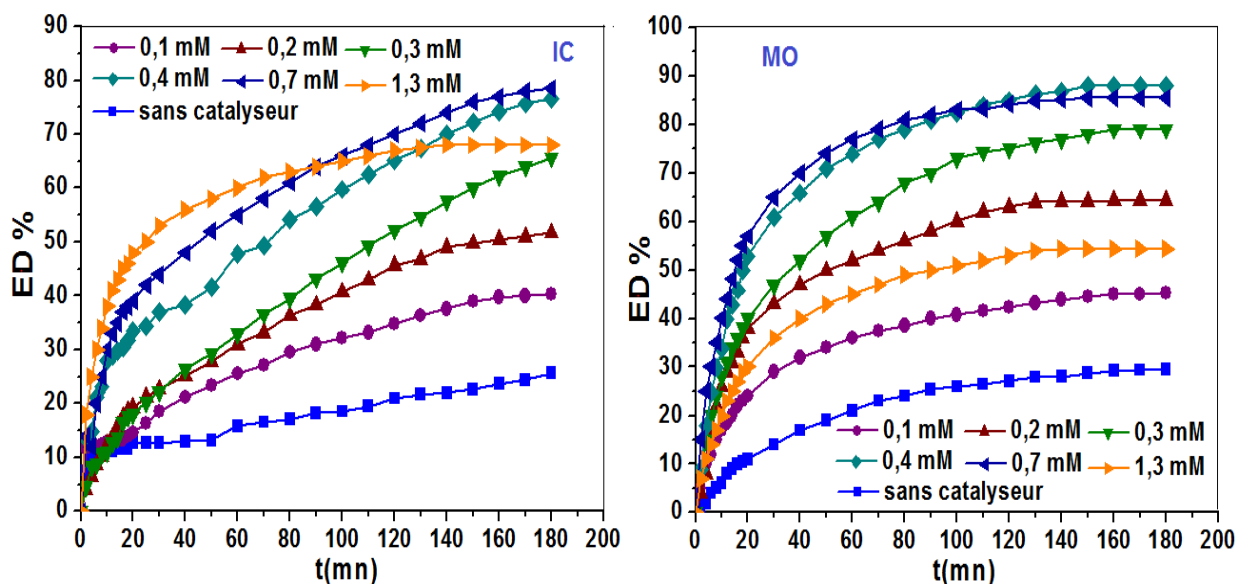


Figure V.15 : Effet de concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$. (Conditions: $V_R=100$ mL, $\text{pH}=3$, $[\text{colorant}]_0=10\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,154$ M, $T=25^\circ\text{C}$).

La figure montre que l'augmentation de la concentration de $P_2W_{17}Co$ favorise la dégradation des deux colorants étudiés dans l'intervalle allant de 0 à 0,7 mM pour l'indigo carmin et de 0 à 0,4 mM pour le méthyle orange, où la dégradation atteint son maximum avec une efficacité maximale de 78,5 % et 88,02 % pour les deux colorants respectivement. Les résultats obtenus sont en accord avec plusieurs littératures [45-50], qui confirment que cette amélioration en efficacité est due à l'augmentation des sites actifs du catalyseur qui conduit logiquement à un accroissement de la production des radicaux OH^\bullet responsables de l'oxydation. Mais au-delà de 0,7 mM et 0,4 mM, on observe une diminution de l'efficacité de dégradation de 78,5% à 68,12% pour l'indigo carmin et de 88,02% à 54,41% pour le méthyle orange. Comme nous avons déjà rapporté, cette diminution peut être expliquée par la présence des radicaux hydroxyles OH^\bullet générés en excès au milieu réactionnel, qui favorise forcément la recombinaison de ces radicaux entre eux, rendant la dégradation moins rentable. D'un autre côté, il est constaté qu'aucune amélioration de l'efficacité de dégradation n'est atteinte avec l'augmentation en excès de la quantité du catalyseur parce qu'il est la conséquence des réactions parasites consommant les radicaux hydroxyles [51-56]. Aussi, il est noté que la présence de particules de $P_2W_{17}Co$ en excès par rapport aux molécules du colorant augmente la possibilité de la suspension des molécules du colorant, qui représente ainsi un obstacle inhibiteur qui rend la dégradation plus faible.

Finalement, et comme nous avons supposé au début que l'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation du IC et MO, en utilisant le système $P_2W_{17}Co/H_2O_2$.

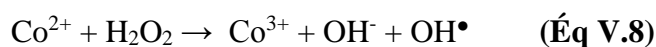
✚ Mécanisme de la réaction

Plusieurs métaux (en particulier des métaux de transition) sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène pour générer les radicaux hydroxyles OH^\bullet [56-58] :

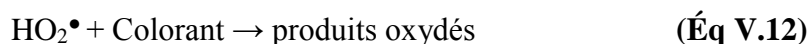
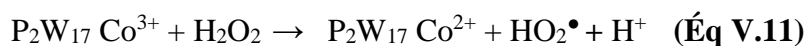
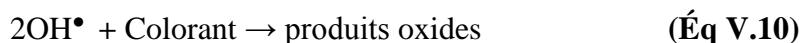


Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr, Ti, Cu, Mn, Co, Al, ... etc

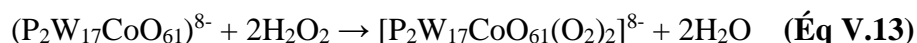
Pour le cobalt Co^{2+} la réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène serait donc :



L'action de H_2O_2 sur un complexe contenant l'ion de Co^{2+} conduit à la libération des radicaux OH^\bullet et aussi HO_2^\bullet qui entraînent la dégradation du colorant. Pour notre catalyseur substitué au cobalt $P_2W_{17}Co$, nous pouvons donc proposer le mécanisme suivant :



Il a été signalé que la présence de l'oxydant H_2O_2 avec les hétéropolyanions conduit à la formation du complexe de peroxy-HPA [59], qui sont des oxydants forts et peuvent oxyder les composés organiques par un transfert direct d'oxygène ou par l'oxygène (O_2) généré à partir du peroxy-complexe selon le mécanisme suivant :



V.4.1.4.Effet de la concentration du colorant

L'effet de la variation de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité de la dégradation de l'indigo carmin et le méthyle orange, est vérifié pour différentes valeurs, allant de 5 à 25 mg/L. La (Figure V.16), représente l'efficacité de dégradation des deux colorants au cours du temps à pH=3, en présence de 0,3 Mm de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, une concentration en H_2O_2 de 0,154 M, et toujours à la température ambiante ($T=25^\circ\text{C}$). Les résultats sont illustrés ci-dessous :

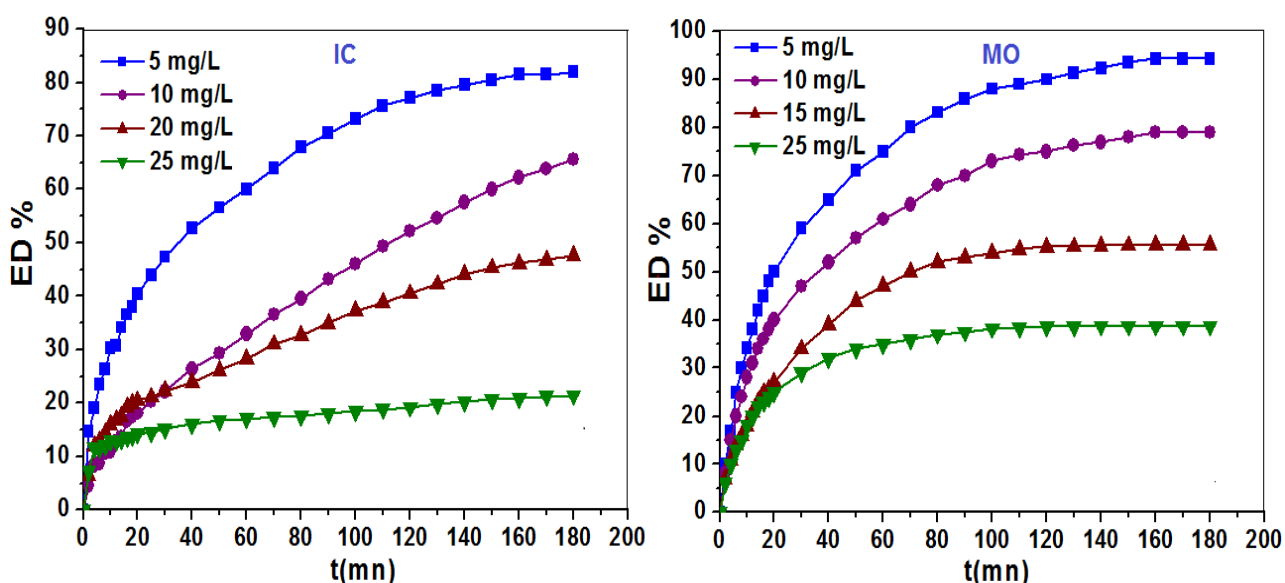


Figure V.16 : Effet de concentration initiale du colorant sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$. (Conditions: $V_R=100$ mL, pH=3, $[\text{Cat}]=0,3$ mM, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,154$ M, $T=25^\circ\text{C}$).

D'après la (**Figure V.16**), l'augmentation de la concentration initiale dans l'intervalle compris entre 5 et 25 mg/L, pour le cas des deux colorants entraîne une diminution significative sur l'efficacité de dégradation, alors une augmentation de la concentration résiduelle de colorant. Ces résultats sont interprétés raisonnablement par une mauvaise dégradation pour les solutions colorées à forte concentration.

Des résultats similaires ont été rapportés par autres auteurs [60-62], qui ont attribué ce comportement, au fait que sous des concentrations élevées du colorant, le nombre des radicaux OH^\bullet produits dans la solution colorée est insuffisant, autrement dit, la diminution de l'efficacité de dégradation peut être due à la consommation forte et rapide des radicaux hydroxyles OH^\bullet par les solutions colorées concentrées. En outre, la quantité des produits intermédiaires résiduels consommant les radicaux OH^\bullet aussi augmente [63-65].

Par contre, pour les solutions colorées à faible concentration, l'effet inverse est observé, parce que la solution devient facile à attaquer par les radicaux OH^\bullet .

Aussi, il est affirmé que pour une importante concentration initiale en colorant, la quantité du catalyseur requise pour la dégradation est également importante. A cet effet, pour une même durée d'oxydation avec une quantité de catalyseur constante, le nombre de radicaux OH^\bullet régénéré dans la solution reste constant et n'augmente pas. Par conséquent, le nombre stable des radicaux OH^\bullet attaquant les molécules du colorant sera insuffisant pour l'oxydation à cause de l'augmentation excessive de la concentration de la matière organique dans la solution coloré. [66].

Finalement, l'efficacité de la dégradation des deux colorants diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution colorée, donc l'optimisation de la concentration de l'agent oxydant H_2O_2 et du catalyseur utilisé $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ est très importante pour atteindre à une efficacité de dégradation élevée.

V.4.1.5.Effet de la température

Pour examiner l'effet de la température sur la dégradation de IC et MO par H_2O_2 en utilisant $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}$ comme catalyseur, une série d'expériences a été effectuée sous les mêmes conditions opératoires précédentes, à la température de 25°C, 30°C, 40°C, 50 °C et 60°C. Les résultats sont représentés ci-dessous :

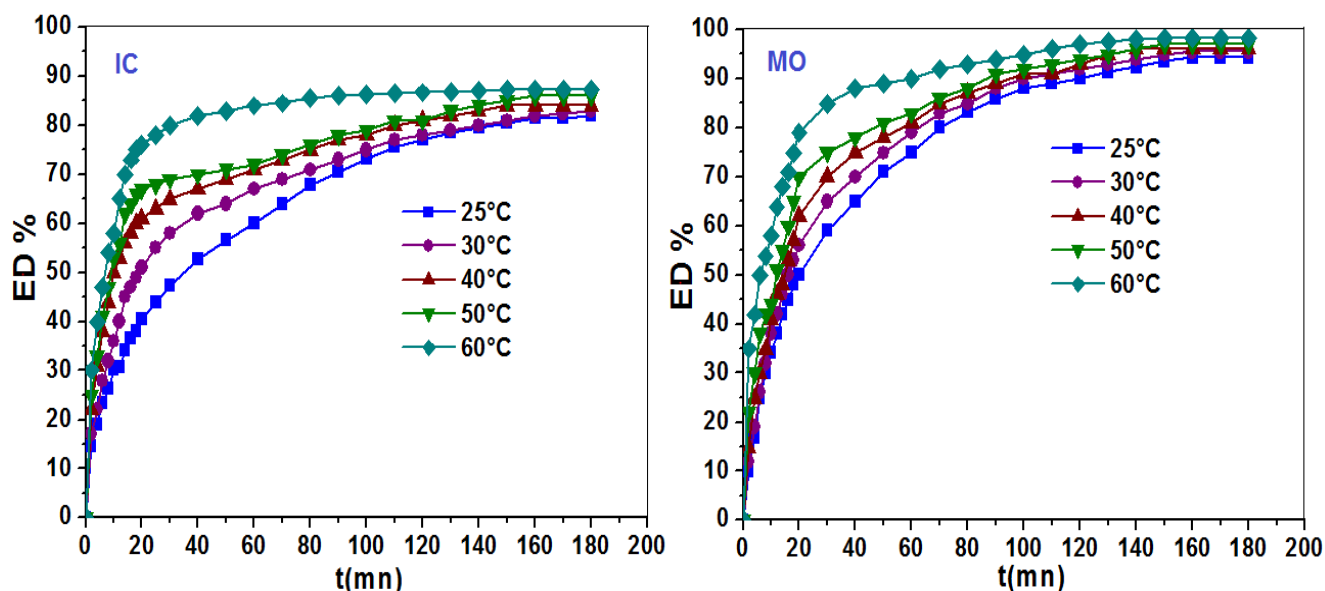


Figure V.17 : Effet de la température sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$.

(Conditions: $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0,3$ mM, $[colorant]=5$ mg/L, $[H_2O_2]=0,154$ M, $T=25^\circ C$)

Comme il est représenté sur la (**Figure V.17**), l'effet de l'augmentation de la température sur la dégradation du IC et du MO entraîne une amélioration considérée sur la cinétique de réaction, remarquée par l'augmentation de la vitesse d'oxydation, mais cet effet d'augmentation n'était pas significatif sur l'efficacité de dégradation, tandis que à $25^\circ C$ à $60^\circ C$, l'efficacité de dégradation était, respectivement de 81,95% et 87,4 % pour l'indigo carmin et de 94,31% et 98,24 % pour le méthyle orange.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [56], qui a rapporté que l'accroissement de la température en milieu réactionnel augmente la mobilité du molécule qui augmente forcément la probabilité de la collision entre les molécule du polluant et les espèces oxydants OH^\bullet . Cette collision conduit à une accélération considérée sur la cinétique de réaction.

Communément, les températures élevée font augmenter la vitesse de réaction de l'activation du peroxyde d'hydrogène par le catalyseur $P_2W_{17}O_{61}Co$, ainsi, le taux de production d'espèces oxydantes OH^\bullet logiquement a aussi augmenté [67]. Donc, l'augmentation significative de la vitesse de réaction avec la température, qui exprime une disparition importante de la matière organique, peut être reliée à une forte attaque des radicaux hydroxyles OH^\bullet sur les molécules du colorant observée exactement aux étapes initiales de processus d'oxydation.

Pour des raisons économiques et comme l'augmentation de la température n'entraîne pas une amélioration significative sur la l'efficacité de dégradation, nous avons choisi la température ambiante $25^\circ C$ comme une valeur optimale pour cette étude.

V.4.1.6. Effet de la nature du catalyseur

Les hétéropolyanions sont connus par leurs propriétés d'oxydabilité, cependant, ils possèdent une oxydabilité différente pour leurs différents composés.

La nature du catalyseur utilisé assure le bon déroulement du cycle catalytique, par conséquent, il est important d'essayer de trouver le catalyseur approprié qui permet d'atteindre la meilleure production des radicaux hydroxyles [68-70].

Dans les mêmes conditions opératoires, une série d'hétéropolyanions synthétisé contenant des métaux de transition ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mo}^{2+}$) notamment : $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Cu}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{Co}$ et $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ ont été examinée comme catalyseur dans les conditions optimales pour la dégradation de IC et MO par H_2O_2 . Les résultats sont montrés sur la (Figure V.18).

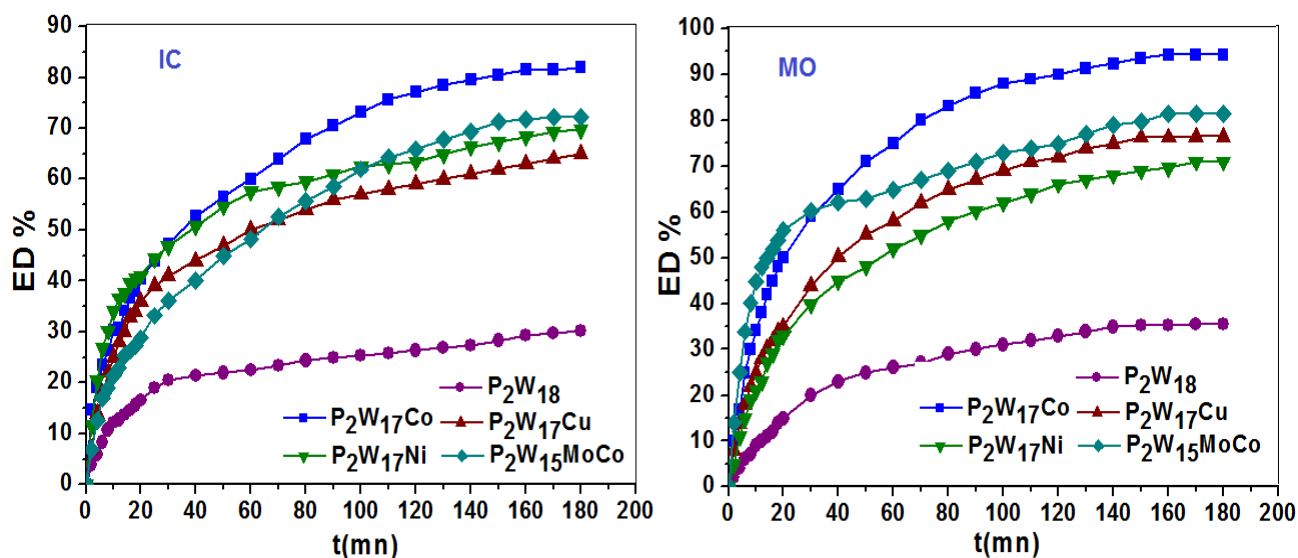


Figure V.18 : Effet de la nature du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par X-HPA .
(Conditions : $V_R=100$ mL, $\text{pH}=3$, $[\text{Cat}]=0,3$ mM, $[\text{Colorant}]=5$ mg/L $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,154$ M, $T=25^\circ\text{C}$)

L'oxydation de IC et MO par H_2O_2 en présence du sel saturé $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ a donné une basse efficacité de dégradation, alors que l'introduction de différents catalyseurs de nature substitué contenant les métaux de transition a montré une amélioration variable en efficacité de dégradation pour les deux colorants. Ceci confirme le rôle efficace des catalyseurs de POMs utilisés dans le processus de dégradation. Cependant, dans les mêmes conditions opératoires, le catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ que nous avons déjà utilisé a montré une meilleure efficacité dans ces conditions opératoires pour les deux colorants par rapport aux autres catalyseurs testés. Nous avons obtenu les résultats suivants par rapport aux catalyseurs testés.

Tableau V-3: Efficacité de dégradation par rapport au catalyseurs testés

Catalyseurs	Efficacité de dégradation (%)	
	Indigo Carmin	Méthyle Orange
$\alpha_2P_2W_{17}Co$	81,95	94,31
αP_2W_{18}	30,24	50,98
$\alpha_2P_2W_{17}Cu$	65,31	81,37
$\alpha_2P_2W_{17}Ni$	69,75	70,98
$\alpha_2P_2W_{15}Mo_2Co$	72,16	72,16

Nous supposons que la présence de la bande W–O–M (dans des emplacements d'échange ionique) dans les catalyseurs POMs, peut activer efficacement les composés saturés et lacunaire plus qu'avec la présence de la bande W–O–W dans ces POMs.

Ceci montre que l'incorporation des cations en métal de transition tels que le Co^{2+} à l'intérieur d'une matrice incomplète polytungstique a évidemment amélioré l'activité catalytique de POMs saturés et lacunaires.

La plupart des littératures [71,72] ont prouvé que les hétéropolyanions sous la forme de sel saturée ont moins d'efficacité sur le processus d'oxydation des composés organiques, en comparant avec les autres formes de substitution.

V.4.1.7.Effet de la présence des ions inorganiques

Il est connu que les eaux naturelles et contaminées contiennent des ions organiques et inorganiques à des concentrations variables qui peuvent influencer le processus de traitement. Pour ces derniers, les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence principalement d'anions tels que, les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et autres. Pour évaluer l'importance de l'impact de la présence de ces ions sur le processus de traitement de ces deux colorants par le système $H_2O_2/P_2W_{17}Co$, des expériences ont été effectuées, en ajoutant à chaque solution colorée au temps $t=0$, des ions chlorures tel que ($NaCl$, $MgCl_2$ et $CaCl_2$) et des ions sulfates tel que (Na_2SO_4 , $MgSO_4$ et $CaSO_4$) à une concentration de 10^{-2} M dans les conditions opératoires optimales analogues à celles établies précédemment décrites.

L'effet de ces ions sur la dégradation catalytique dépend logiquement de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par l'oxydation et du milieu de traitement, mais en n'oubliant pas le comportement du catalyseur utilisé $P_2W_{17}Co$ vis-à-vis ces ions introduits.

✓ Effet des ions chlorures

Généralement, Les ions chlorures sont présents dans les eaux usées de l'industrie textiles à haute concentration. Selon la (**Figure V.19**), la présence de ces ions chlorures provoque un effet inhibiteur considéré sur la réaction d'oxydation des deux colorants observé par la diminution de l'efficacité de dégradation, les résultats obtenus pour les ions NaCl, MgCl₂ et CaCl₂ sont respectivement (40,96 %, 78,05 %, 64,39 %) pour IC et (72,14 %, 84,21 %, 87,52 %) pour MO. L'inhibition de la réaction de dégradation due aux ions chlorures peut s'interpréter en termes de blocage des sites actifs du catalyseur, et/ou leur compétition avec les molécules du polluant à réagir avec les radicaux hydroxyles générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorures piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction de OH[•] produit avec Cl⁻ qui forme des radicaux inorganiques comme Cl[•], HClO[•] suivant les réactions ci-dessous [73] :

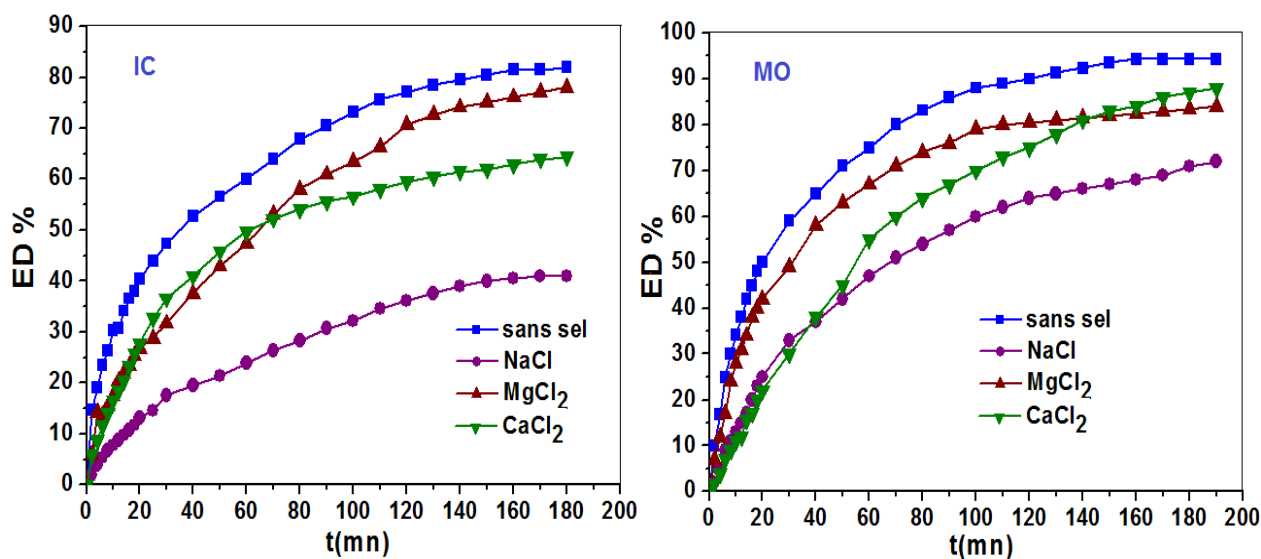
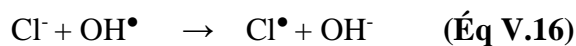
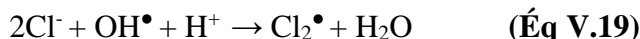


Figure V.19 : Effet des ions chlorures sur l'oxydation de IC et MO catalysée par P₂W₁₇Co.

(Conditions: V_R=100 mL, pH=3, [Cat]=0,3 mM, [colorant]=5mg/L, [H₂O₂]=0,154 M, T=25°C)

Ces radicaux sont en principe aussi capables d'oxyder des polluants organiques et participent au processus de dégradation, mais moins réactifs avec la matière organique que les radicaux OH[•] [74-76]. Cependant, la génération des radicaux Cl[•] jouent un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés [77], lesquels sont connus comme des substances intermédiaires très malfaisantes. Aussi, en milieu acide le radical dichlorure Cl₂[•] est fortement possible à se former à partir de la réaction des ions Cl⁻ d'ion inorganique ajouté,

avec les radicaux Cl^\bullet (Éq V.18) ou bien avec les radicaux OH^\bullet formés précédemment (Éq V.19). Ce radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ($E_0=1,36 \text{ eV}$) est aussi moins réactif que le radical OH^\bullet [78].



Finalement, la présence des ions chlorures Cl^- en milieu réactionnel a amoindri l'efficacité de dégradation par la consommation d'un grand nombre de radicaux OH^\bullet libres par ces réactions intermédiaires non désirables, qui rend le nombre de OH^\bullet insuffisant pour détruire tous les molécules du colorant à traiter, et par conséquent une diminution de l'efficacité de dégradation.

✓ Effet des ions Sulfates

Selon la (Figure V.20), la présence des ions sulfates n'affecte pas beaucoup l'efficacité de dégradation. Pour les ions Na_2SO_4 , MgSO_4 et CaSO_4 nous avons obtenu un rendement de (80,97 % , 77,61 % , 78,5 %) et de (90,06 % , 91,12 % , 83,31 %) pour l'indigo carmin et le méthyle orange respectivement, mais on remarque un ralentissement considéré sur la cinétique de réaction.

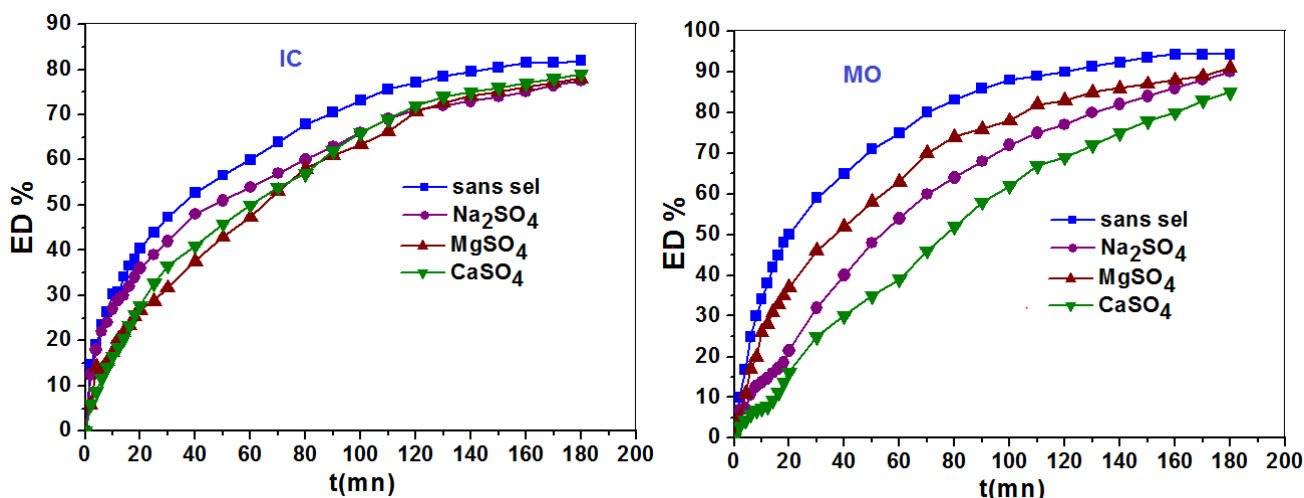
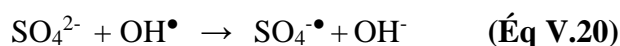


Figure V.20 : Effet des ions sulfates sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$.

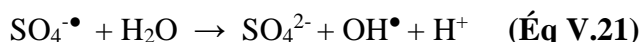
(Conditions: $V_R=100 \text{ mL}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Cat}]=0,3 \text{ mM}$, $[\text{colorant}]=5\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,154 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$)

Donc nous pouvons expliquer cette diminution de la cinétique de réaction, par le fait que les ions sulfate peuvent être adsorbés à la surface du catalyseur, ce qui provoque un mauvais fonctionnement de quelque sites actif [79].

En même temps, nous pouvons expliquer la stabilité de l'efficacité par le fait de réaction de ces ions avec les radicaux OH^\bullet qui conduit la formation radical sulfate (SO_4^\bullet) comme suit :



Ensuite, le radical ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) peut aussi réagir avec la molécule d'eau pour produire plus d'ions SO_4^{2-} comme suit [80]:



L'anion radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) formé est un oxydant fort ($E_0 = 2,6 \text{ eV}$). Ce dernier, prend part des réactions possibles avec les composés organiques [78], c'est pourquoi on remarque une continuation de l'effet d'oxydation même après le temps nécessaire initial de la stabilisation de (180 mn), mais accompagné par un ralentissement de la vitesse de réaction à cause du mauvais fonctionnement de quelque sites actifs du catalyseur, ainsi d'une perturbation dans le cycle de la production des radicaux OH^\bullet et leur rôle oxydatif.

V.4.1.8. Evolution spectrale et mécanisme de réaction

La réaction d'oxydation du IC et MO par le système homogène $\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ a été effectuée dans les mêmes conditions optimales suivant l'évolution spectrale en fonction du temps par la spectrophotométrie UV-visible dans un intervalle de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. La (Figure V.21) représente l'évolution spectrale des deux colorants pendant le temps d'oxydation (180 mn).

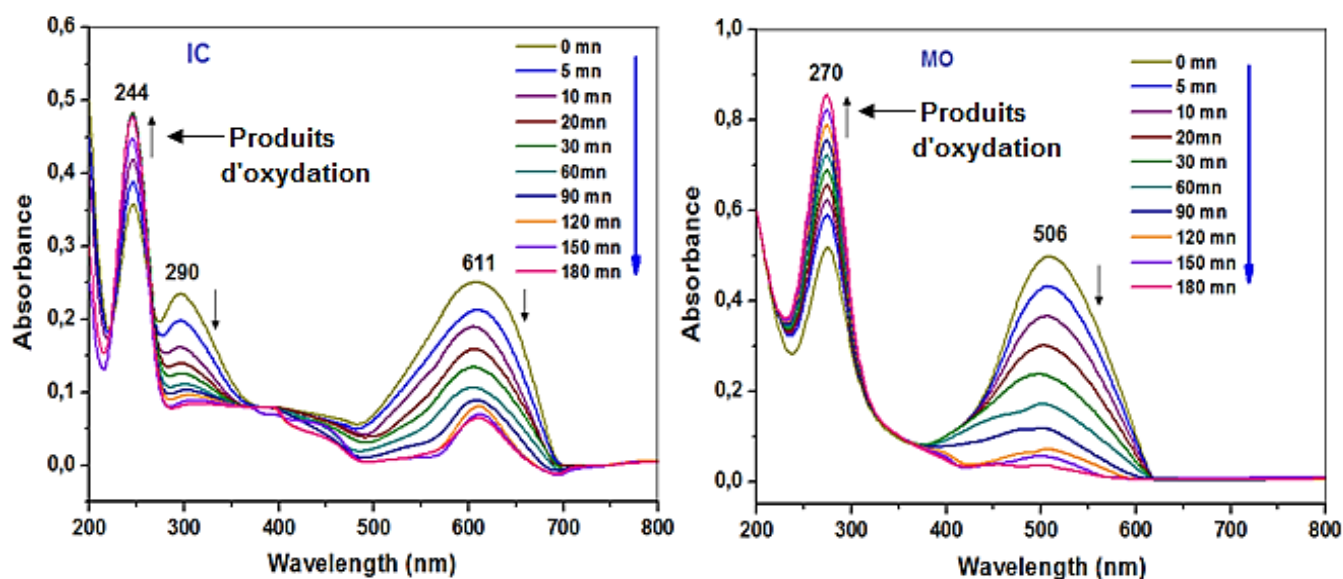


Figure V.21 : Etude de l'évolution spectrale de l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$.
(Conditions: $V_R=100 \text{ mL}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Cat}]=0,3 \text{ mM}$, $[\text{colorant}]=5\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,154 \text{ M}$, $T=25^\circ\text{C}$)

Pendant une durée de 180 mn d'oxydation, les spectres montrent que la disparition de IC et MO par le système homogène $\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ est confirmée parce qu'on remarque que l'allure des deux spectres après 180 min sont différents avec ceux d'avant l'ajout de l'agent oxydant H_2O_2 .

Pour l'indigo carmin, et selon les études semblables sur l'oxydation de ce colorant [81-83], le processus a été commencé par une attaque des radicaux permanganates MnO_4^- au C(1) et C(10) de positions de leur structure, cette attaque induit à la rupture de la bande indigoïde $C=C$ ($\lambda_{max}=611nm$) produisant d'isatin acide sulfonique ($\lambda=244 nm$) comme un produit aromatique intermédiaire principal. Basant sur ces résultats nous avons adopté le mécanisme d'oxydation présenté sur la (Figure V.22) ci-dessous :

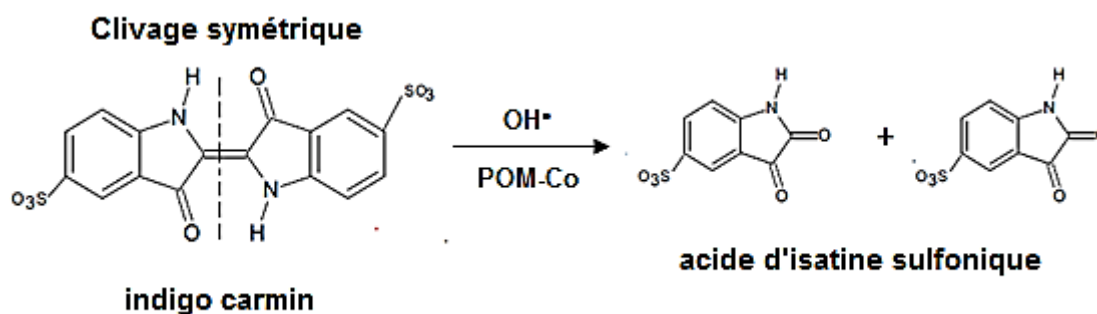


Figure V.22 : Produits d'oxydation de l'indigo carmin après 180 mn

Pour le méthyle orange, L'étape préliminaire dans le processus d'oxydation implique la rupture de la bande azoïque $N=N$ ($\lambda_{max}=506nm$) progressivement par le $KMnO_4$ (Figure V.22). Ceci est justifié par une dégradation progressive dans la région visible, en même temps on remarque une augmentation de la bande d'absorption dans la région UV ($\lambda=270nm$). L'augmentation de cette bande qui correspond au cycle de benzène due à la conversion de la quantité de MO oxydée en produits aromatiques intermédiaires selon le mécanisme plausible suivant [84-87] :

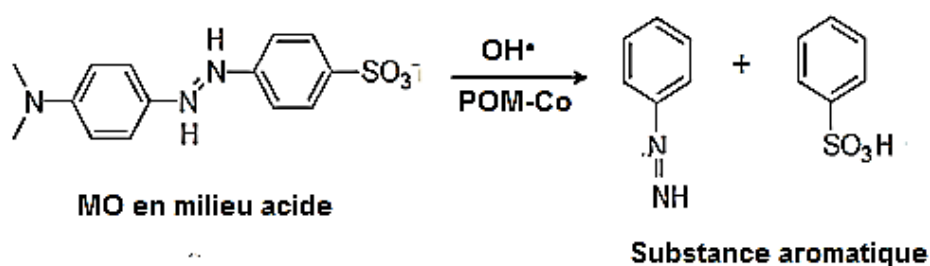


Figure V.23 : Produits d'oxydation de méthyle orange après 180 mn

Donc la diminution de la bande indigoïde et azoïque qui sont accompagnées par une disparition progressive observée de la couleur pendant le temps montre une forte réactivité du H_2O_2 envers ces colorants, représenté par la destruction des groupements fonctionnels $C=C$ et $N=N$ responsables de la couleur pendant le temps d'oxydation, sans apparition de nouvelles bandes d'absorption dans cette région.

V.4.1.9. Activité et stabilité du catalyseur

L'application industrielle d'un catalyseur et sa rentabilité résident dans sa stabilité. L'avantage de la catalyse homogène par polyoxométallate réside, entre autres, dans la possibilité et la facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser plusieurs fois [88,89], ce qui nous offre un avantage économique important.

Dans le but de vérifier la stabilité et la performance catalytique du $P_2W_{17}Co$ à la fin de la réaction d'oxydation, il a été réutilisé en quatre cycles dans la même solution initiale (sans le récupérer), en ajustant à chaque fois la concentration initiale du colorant à la fin de chaque cycle. La réaction d'oxydation du MO et IC par H_2O_2 en présence du catalyseur $P_2W_{17}Co$ a été effectuée dans les mêmes conditions opératoires précédentes, le test d'efficacité par recyclage est représenté sur la (Figure V.24).

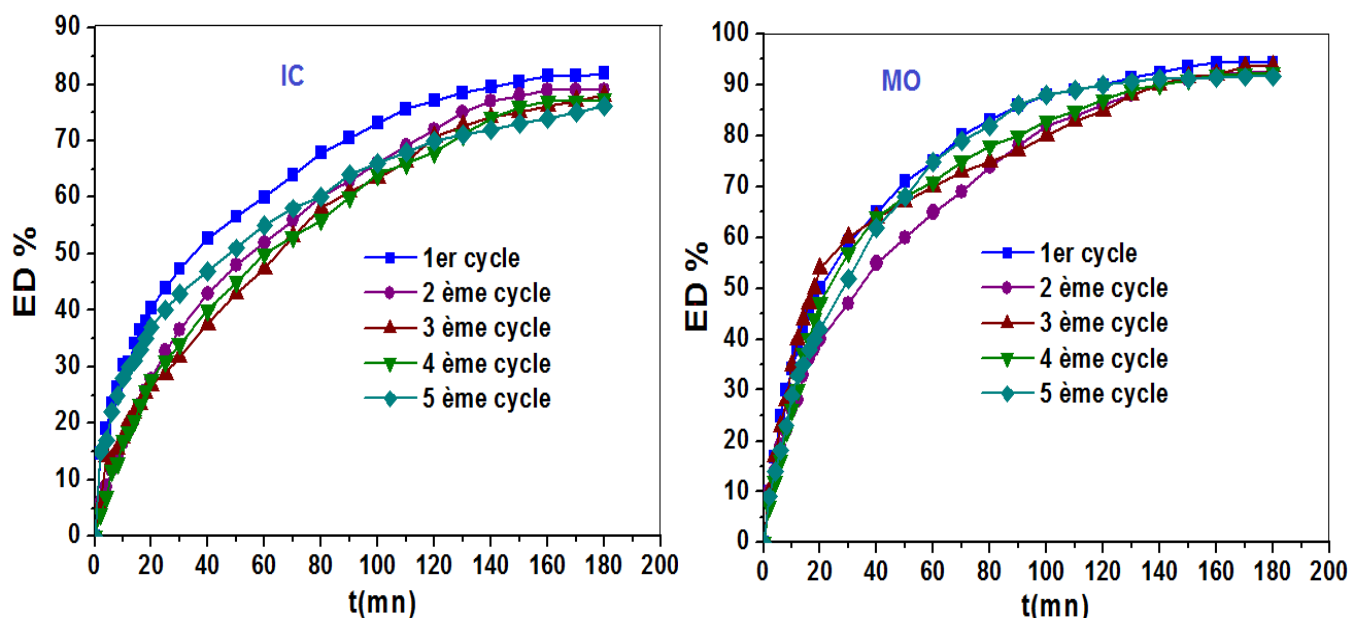


Figure V.24 : Etude de l'effet de recyclage du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$. (Conditions: $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0,3$ mM, $[colorant]=5mg/L$, $[H_2O_2]=0,154$ M, $T=25^\circ C$)

Selon ces résultats, l'activité et la stabilité de $P_2W_{17}Co$ ont été mise en évidence clairement par recyclage, parce qu'il conserve presque la même performance catalytique même après divers cycles d'oxydation par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 pour les deux colorants.

Les résultats obtenus sont 81,95%, 79,11%, 78,04%, 77,32% et 76,2% pour l'indigo carmin et 94,31%, 92,55%, 93,73%, 92,35% et 91,57 % pour le méthyle orange pour les cinq cycles respectivement.

Afin de confirmer la stabilité du $P_2W_{17}Co$ après les cinq cycles d'utilisation, nous l'avons récupéré en ajoutant progressivement une masse de KCl à la solution colorée jusqu'à la

formation d'un précipité. Ce précipité résultant a été séché à la température ambiante (25°C) dans une durée suffisante pour éliminer toutes les molécules d'eau ou organiques. Ensuite, le catalyseur récupéré a été caractérisé par les mêmes techniques d'analyse déjà utilisés pour la caractérisation du catalyseur initial synthétisé et qui sont : UV-vis, FT-IR, DRX et MEB-EDX.

✚ Spectroscopie UV-Visible

Sur la (Figure V.25), on observe qu'après cinq cycles d'oxydation par H₂O₂, les deux spectres UV-Vis obtenus du catalyseur récupéré sont identiques à celui du catalyseur initial avant l'utilisation ; Ils représentent toujours deux pics principaux à environ de 220 et 270 nm, qui correspondent toujours à une transition électronique π -d des bande ($O_d \rightarrow M$) et ($O_b/O_c \rightarrow M$) respectivement [90].

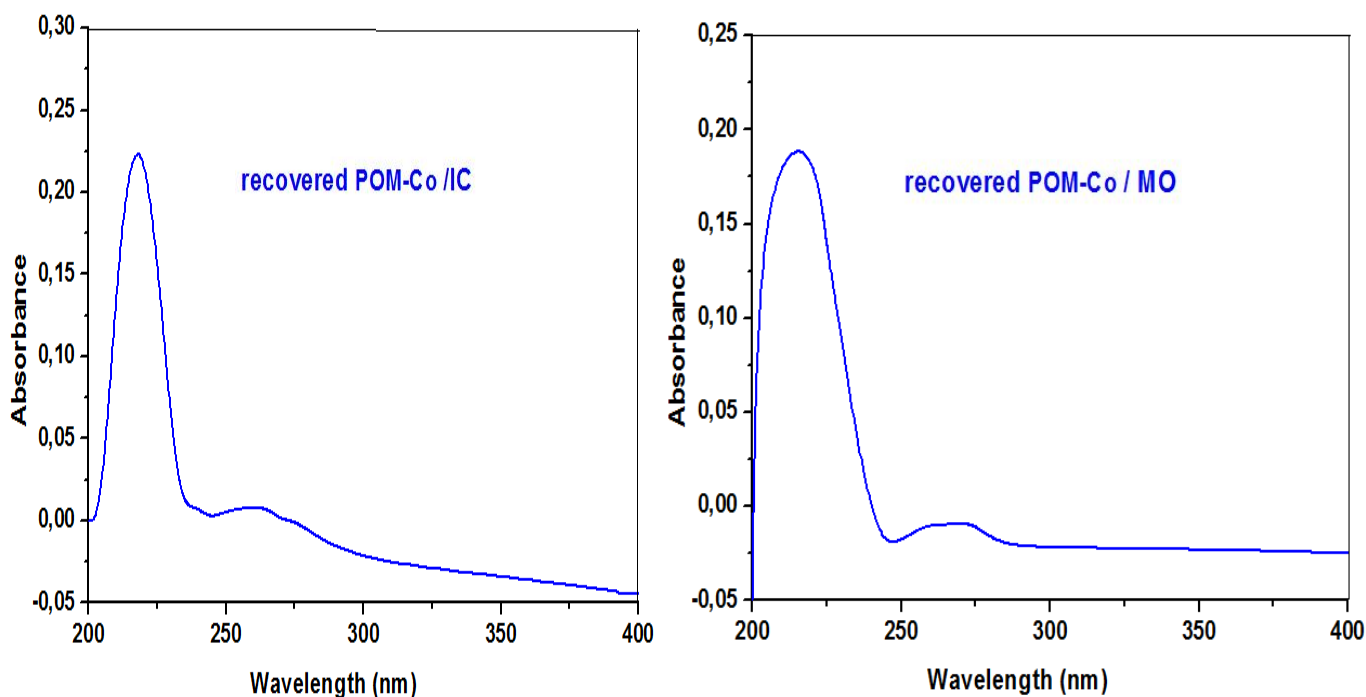


Figure V.25 : Spectres UV-Visible du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation

✚ Spectroscopie FT-IR

La (Figure V.26) représente les spectres IR du P₂W₁₇Co récupéré après cinq cycles d'oxydation de IC et MO par H₂O₂. L'ensemble des bandes des vibrations sont regroupés dans le (Tableau V.4).

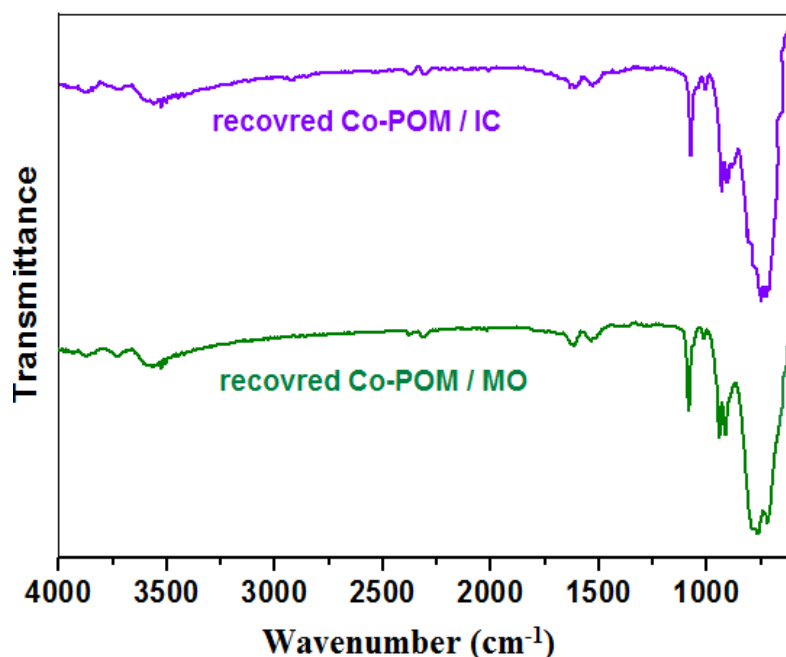


Figure V.26 : Spectres FT-IR du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation

Tableau V.4 : Fréquences des vibrations IR du catalyseur récupérés

Catalyseurs	Bandes IR (cm ⁻¹)			
	vas(P-O _a)	vas(M-O _d)	vas(M-O _b -M)	vas(M-O _c -M)
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{IC}$	1087	950	910	759
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{MO}$	1084	946	911	756

Généralement le (Tableau V.4) montre que toutes les bandes caractéristiques de la structure de Dawson sont apparues sur les spectres du catalyseur récupéré qui se situent toujours dans la région 700–1100 cm⁻¹ [91-93].

✚ Diffraction des rayons X (DRX)

Le catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation par H₂O₂ de IC et MO a été caractérisé par la diffraction rayon X, les diffractogrammes DRX sont représentés sur la (Figure V.27). D'après les deux diffractogrammes, les principaux angles de diffraction 2θ correspondent toujours aux caractéristiques de la structure de Dawson [92,94,95], il sont observés aux (7,7° ; 8,2° ; 8,9° ; 12,6° ; 14,8° ; 17,8° ; 24,0° ; 25,0° ; 25,1° ; 27,8° ; 27,8°) et (7,7° ; 8,2° ; 8,8° ; 12,8° ; 14,7° ; 17,8° ; 24,0° ; 25,1° ; 25,3° ; 27,6° ; 27,8°) pour les deux solutions colorées de IC et MO respectivement. Donc la structure cristalline de ce polyoxométallate reste ordonnée et définie avec aucun changement même dans le cas de changement dans le nombre des molécules d'eau de cristallisation [96,97].

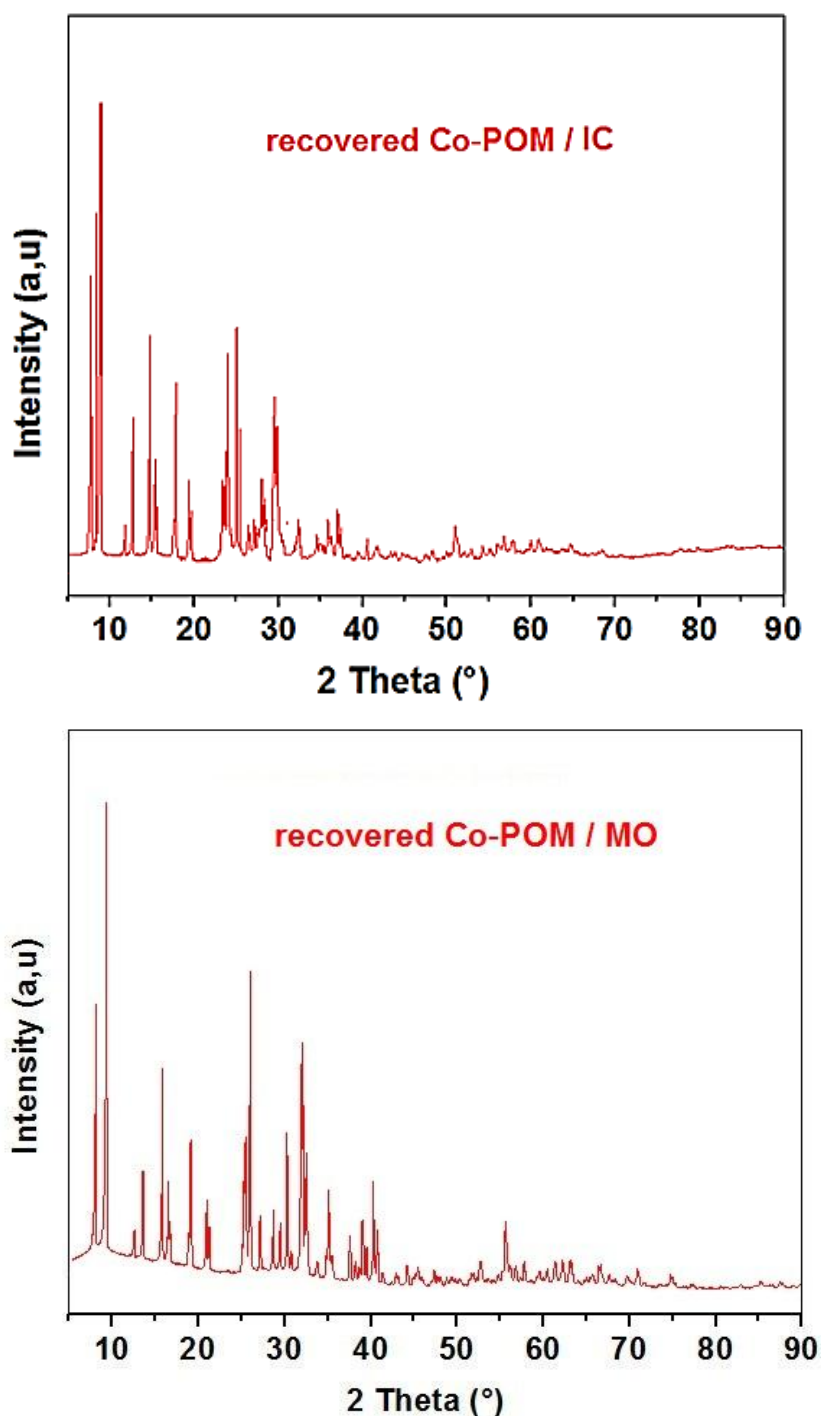


Figure V.27 : Diffractogrammes du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation par H_2O_2

✚ MEB-EDX

L'analyse par MEB du $P_2W_{17}Co$ récupéré après les deux réactions d'oxydation par H_2O_2 de IC (**Figure V.28**), et MO (**Figure V.29**) n'ont montré aucun changement sur la morphologie et la microstructure du catalyseur après les quatre cycles d'oxydation. D'où, on observe que les photographes MEB du catalyseur récupéré sont identiques à ceux du catalyseur initial avant l'utilisation, et que la majorité des nanoparticules donnent toujours un agrégat de forme semblable à la forme cubique avec des tailles hétérogènes.

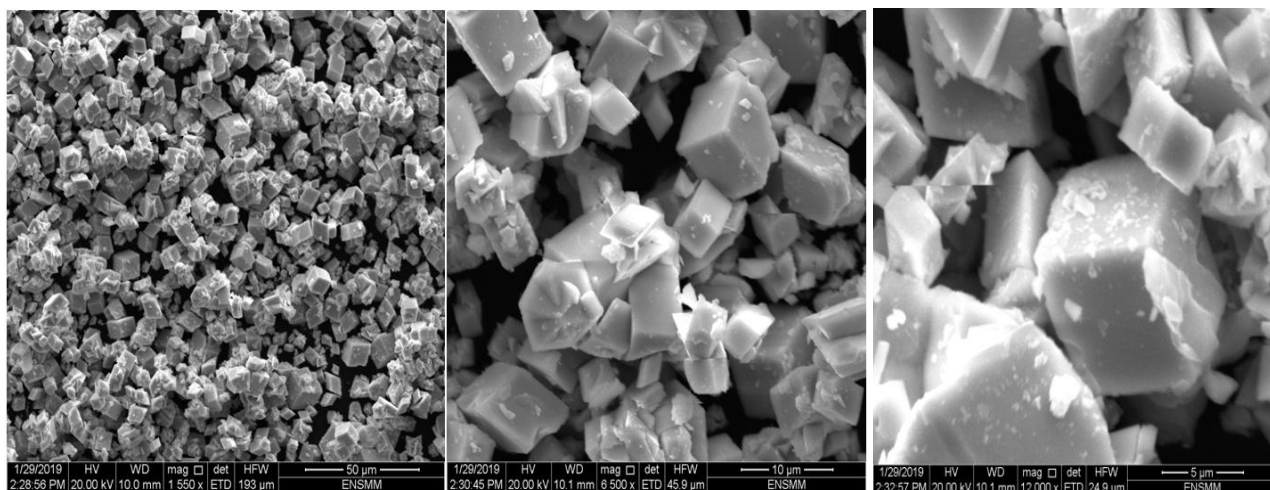


Figure V.28 : Images MEB du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation de IC

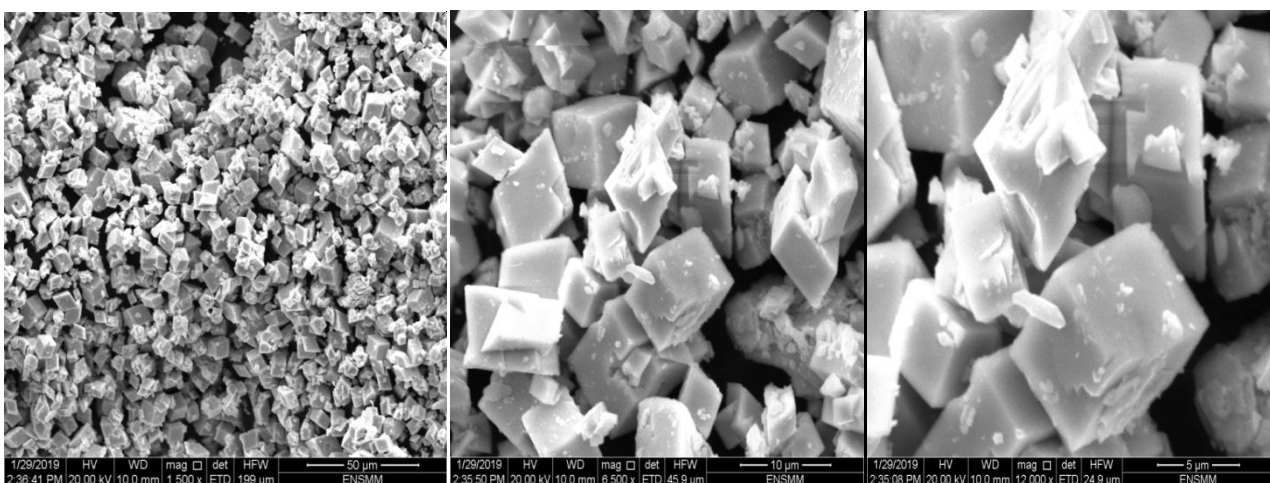


Figure V.29 : Images MEB du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation de MO

Les spectrogrammes EDX des catalyseurs récupéré (**Figure V.30**), aussi confirment le résultat obtenu par MEB par la présence des mêmes éléments (P, O, K et W) qu'on a déjà obtenus dans la composition chimique du catalyseur initial, avec des proportions toujours élevées en tungstène W et en oxygène O.

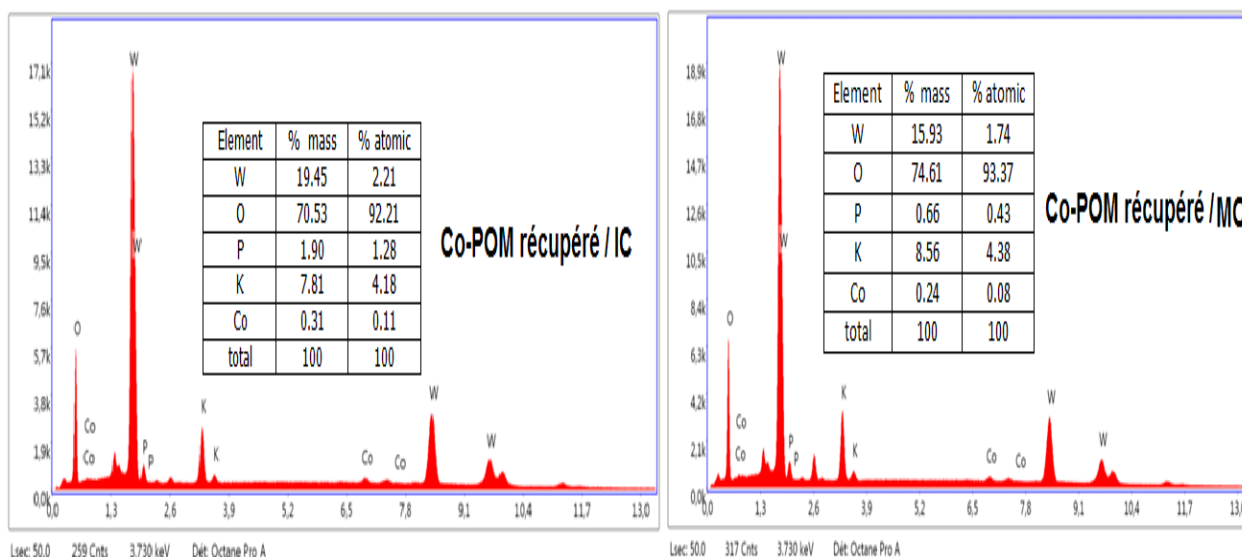


Figure V.30 : Spectrogrammes EDX du catalyseur récupéré après cinq cycles d'oxydation par H_2O_2

Finalement, ces résultats obtenus sont en accord avec plusieurs littératures [98-100], qui confirment la stabilité de ce type de nanomatériaux à structure de Dawson. En effet, il est important de conclure que $P_2W_{17}Co$ reste actif, stable et robuste, et gardant sa structure intacte même s'il subit plusieurs cycles d'oxydation.

V.2.2.Effet des paramètres opératoires sur la dégradation du l'indigo carmin et du méthyle orange par le système ($KMnO_4/P_2W_{17}Co$) en milieu aqueux

Dans cette partie, nous allons faire l'optimisation des mêmes paramètres étudiés précédemment dans le système ($H_2O_2/P_2W_{17}Co$).

V.2.2.1.Effet du pH initial

Dans l'oxydation par le permanganate, le pH est considéré comme un paramètre important parce qu'il influence fortement sur le potentiel d'oxydoréduction dans le système [101].

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur l'efficacité de dégradation et la stabilité du catalyseur utilisé $P_2W_{17}Co$, nous avons choisi la même gamme de pH de 3 jusqu'à 10.

Ces valeurs de pH sont ajustées par l'addition de H_2SO_4 (0,1M) ou $NaOH$ (0,1M), tout en gardant les mêmes concentrations initiales, la température du milieu ($25^\circ C$) et la vitesse d'agitation constante. Les résultats sont représentés sur la (Figure V.31) ci-dessous :

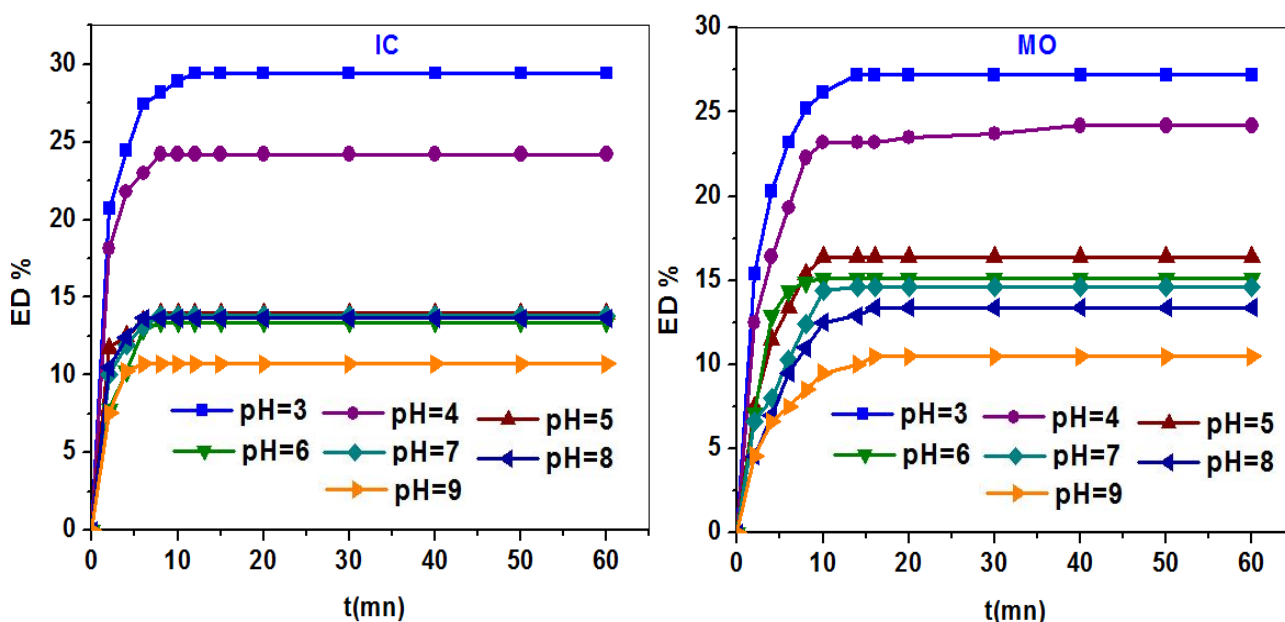
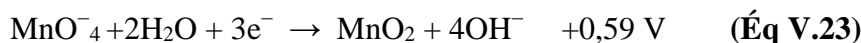
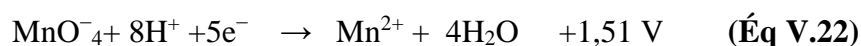


Figure V.31 : Effet du pH initial sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$

(Conditions: $V_R = 100$ mL, $[colorant]_0 = 10$ mg/L, $[Cat] = 0,2$ mM, $T = 25^\circ C$, $[KMnO_4] = 0,01$ mM).

Selon les résultats obtenus, l'oxydation par $KMnO_4$ est fortement influencée par le pH du milieu réactionnel, les efficacités de dégradation maximales (27,2 %) et (29,4%) ont été obtenues au pH acide (pH=3) pour les deux colorants MO et IC respectivement. Ces efficacités ont été réduites progressivement par déplacement vers les milieux naturels et basiques. Ces résultats sont similaires avec ceux obtenus par plusieurs auteurs notamment Aleboyeh et al [101], Xiang-Rong Xu et al [102], et Azmat et al [103]. OÙ, ils ont rapporté que le potentiel d'oxydation (E°) augmente avec la diminution du pH de la solution, et le potentiel d'oxydation (E°) dans la solution acide est beaucoup plus élevé que dans les solutions basique et naturel.

Ces résultats sont expliqués par le comportement du permanganate de potassium, parce qu'en état acide, le $KMnO_4$ montre une réactivité oxydante élevée avec un potentiel d'oxydation (E°) de +1,51 V, et son produit réducteur est le Mn^{2+} (Éq V.22). Cependant, le $KMnO_4$ montre des valeurs du potentiel (E°) de +0,59 V dans le milieu neutres et basique, avec la formation de produit réducteur du bioxyde de manganèse (MnO_2) (Éq V.23). Donc, plus la solution est acide, plus la capacité d'oxydation du permanganate de potassium est supérieure. Donc la variabilité des résultats obtenus peut globalement s'expliquer par la nature des couples redox qui varient avec le pH du milieu, le potentiel d'oxydo- réduction (E°) pouvant donc lui-même varier avec le pH [101].



De plus, la chute de l'efficacité de dégradation dans les milieux naturels et basiques peut être liée à l'intervalle de stabilité de catalyseur utilisé $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, parce que la majorité de POMs de type Dawson sont seulement stables dans les milieux acides [24,25].

V.2.2.2.Effet de concentration initiale de KMnO_4

Généralement, la concentration du permanganate de potassium KMnO_4 a un effet significatif sur l'efficacité de dégradation [102, 104, 105].

L'étude de l'effet de la concentration de KMnO_4 sur la réaction d'oxydation catalytique du colorant en fonction de la concentration initiale (10 ppm) a été vérifiée en faisant varier la concentration initiale en KMnO_4 de 0,005 et 0,2 mM à la température ambiante (25 °C).

Les résultats sont représentés sur la (Figure V.32).

Selon les résultats, l'efficacité de dégradation des deux colorants est augmentée avec l'accroissement de la concentration du permanganate de potassium dans le mélange réactionnel. Environ 97,01% et 85,1% de dégradation de l'indigo carmin et le méthyle orange ont été obtenues respectivement, quand la concentration du permanganate de potassium était de 0.2 mM. Ce qui témoigne d'une forte réactivité de ces colorants vis-à-vis du KMnO_4 . Ces résultats sont expliqués par l'augmentation de la concentration de KMnO_4 , plus d'ions de permanganate (MnO_4^-) sont disponibles pour oxyder les molécules des deux colorants [106].

Donc l'augmentation de la quantité des molécules de l'oxydant (MnO_4^-) par unité de volume conduit à la destruction des groupes fonctionnels C=C et N=N, et l'ouverture des cycles aromatiques due à la rupture des doublets liaison C=C des cycles, cela augmente logiquement la probabilité de la collision entre les molécules organiques et l'espèce d'oxydation, menant à une augmentation d'efficacité de dégradation [107].

D'un autre côté, les grandes concentrations de KMnO_4 devraient être évitées, parce qu'elles pourraient faire un effet toxique dû à la présence en excès de l'intermédiaire (Mn^{2+}) produit pendant l'oxydation des colorant [108-110].

Aussi, Comme le potentiel d'oxydation de KMnO_4 est très fort, nous devons donc éviter les fortes concentrations, pour mettre bien en évidence l'effet du catalyseur sur l'efficacité de dégradation. Pour cette raison nous avons choisi une concentration moyenne de 0,02 M pour continuer cette étude d'oxydation des deux colorants IC et MO.

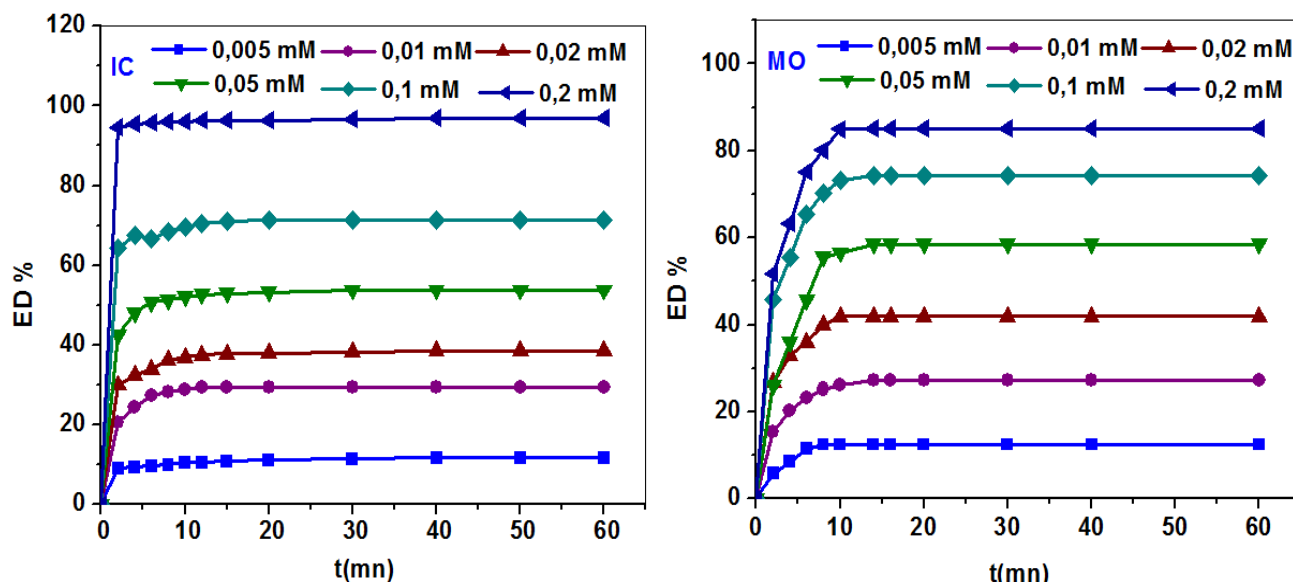


Figure V.32 : Effet de la concentration initiale du KMnO_4 sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ (Conditions: $V_R = 100$ mL, $\text{pH} = 3$, $[\text{colorant}]_0 = 10$ mg/L, $[\text{Cat}] = 0,2$ mM, $T = 25^\circ\text{C}$)

V.2.2.3. Effet de la concentration de $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$

La présence des catalyseurs de type hétéropolyanion dans les procédés d'oxydation des composés organiques a toujours joué un rôle important pour améliorer l'efficacité de dégradation [101,111].

La concentration optimale du catalyseur est un paramètre important à étudier pour éviter l'excès qui pourrait être non significatif ou rendre le procédé moins rentable [88,112].

L'étude de l'efficacité d'oxydation catalytique de l'indigo carmin est effectuée à différentes concentrations du catalyseur allant de 0 à 0.7 mM, pour une concentration en colorant toujours de 10 mg/L et une valeur optimale du pH ($\text{pH}=3$).

Les résultats de la dégradation, sont représentés sur la (Figure V.33).

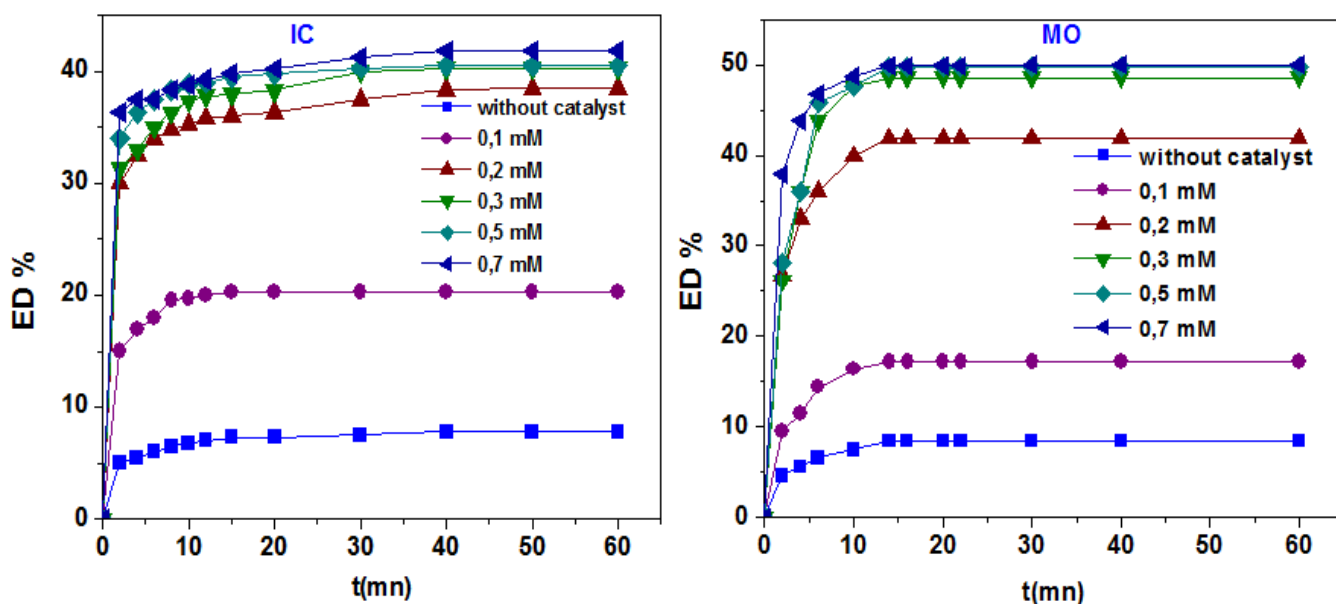


Figure V.33 : Effet de la concentration initiale du catalyseur sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}C$ (Conditions: $V_R = 100$ mL, $pH = 3$, $[colorant]_0 = 10$ mg/L, $[KMnO_4] = 0,02$ mM), $T = 25^\circ C$)

Après un temps de réaction égal à 60 min, nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour l'indigo carmin : 7,8%, 20,25%, 38,5%, 40,1%, 40,5% et 41,2% pour des concentrations du catalyseur 0 Mm, 0,1 mM, 0,2 mM, 0,3 mM, 0,5 mM et 0,7mM respectivement.

Pour le méthyle orange : 8,5%, 17,2%, 41,9%, 48,6%, 49,7% et 50% pour des concentrations du catalyseur 0 Mm, 0,1 mM, 0,2 mM, 0,3 mM, 0,5 mM et 0,7mM respectivement.

D'après la (**Figure V.33**), l'efficacité de dégradation est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur, jusqu'à une concentration égale à 0,2mM pour l'indigo carmin et 0.3mM pour le méthyle orange. Cet effet positif sur la réaction d'oxydation est expliqué par la présence de $P_2W_{17}Co$ comme catalyseur, mais on remarque qu'au-delà de ces concentrations, l'efficacité de dégradation atteint une valeur maximale où le surdosage du catalyseur n'est pas utile.

Ces résultats sont observés dans les littérature [88,101][113-115] employant le système (colorant/POM/oxydant) qui montre que l'addition du catalyseur augmente proportionnellement l'efficacité de dégradation. Mais pour un excès de concentration, l'efficacité de dégradation reste constante due à la saturation du catalyseur. Cet excès met les molécules de colorant en suspension avec les molécules du catalyseur, ce qui rend la collision des molécules de l'agent oxydant (MnO_4^-) logiquement très difficile.

Ce résultat prouve que l'augmentation excessive de la concentration du catalyseur en présence d'un oxydant suffisamment fort tel que KMnO_4 devient insignifiante, parce que à 0,2mM et 0,3mM l'efficacité de dégradation atteint son maximum [116].

Pour des raisons purement économiques, la concentration optimale choisie est 0.2mM donnant une efficacité de dégradation de 38,5% et 41,9% pour les deux colorants IC et MO respectivement.

V.2.2.4.Effet de la concentration initial de IC et MO

Dans le traitement des eaux usées, la concentration du polluant organique est un paramètre très important [106,110,117]. C'est pour cette raison, nous mettons l'étude de l'influence de la concentration initiale de IC et MO sur le procédé de dégradation. La dégradation a été étudiée dans une gamme de concentration de IC et MO comprise entre 5, et 25 mg/L, en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (Figure V.34).

Pour les deux colorants, il est observé que l'efficacité de dégradation a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ce résultat est en accord avec ce qui a été déclaré dans plusieurs littératures [60-62][118], qui ont expliqué cette diminution observée, par le fait que l'augmentation de concentration en colorant conduit logiquement à une augmentation des molécules des colorants induisant forcément une étape limitée, à cause de l'insuffisance d'ions MnO_4^- pour oxyder tous les molécules de colorant.

Cette augmentation aussi réduit l'activité catalytique à cause de la couverture des sites actifs du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ par les molécules des colorants accumulées.

Par conséquent, il est conclu que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de la quantité du catalyseur est aussi nécessaire pour que l'efficacité de dégradation augmente aussi [119], dont leur optimisation est nécessaire.

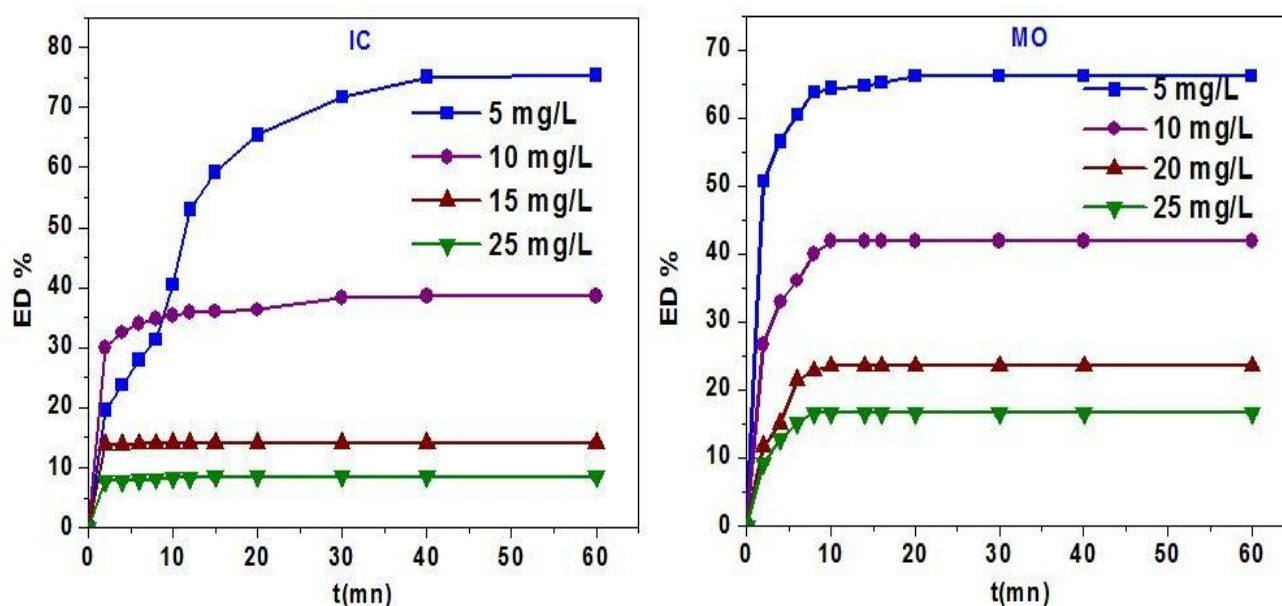


Figure V.34 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$ (Conditions : $V_R = 100$ mL, $pH = 3$, $[Cat] = 0,2mM$, $[KMnO_4] = 0,02mM$, $T = 25^\circ C$)

V.2.2.5.Effet de température

La température est un facteur cinétique important. Elle peut avoir une grande influence sur la performance de l'oxydant, ainsi que l'activité et la stabilité du catalyseur qui peuvent être modifiées par une température de réaction différente.

L'effet de la température sur la dégradation d'une solution de 5ppm de l'indigo carmin a été effectué à une gamme de température variante entre $25^\circ C$ et $60^\circ C$.

D'après la (Figure V.35) nous avons remarqué que l'augmentation de la température de $25^\circ C$ à $60^\circ C$ n'a pas un effet significatif sur l'efficacité de dégradation, qui passe de 75,4% à 79,2 % pour l'indigo carmin, et de 66,1% à 70,2 % pour le méthyle orange.

Cette observation a été remarquée par plusieurs auteurs [67, 101, 102, 118,120] qui confirment que la température n'est pas un paramètre important dans les procédés d'oxydation par permanganate de potassium.

Comme l'effet de l'augmentation de la température n'était pas significatif, et 75% du rendement de dégradation peut être obtenu à la température ambiante ($25^\circ C$), donc nous avons opté pour le choix de cette température, ce qui permet de diminuer les coûts d'investissement opérationnel dans les processus de traitement réel des eaux usées.

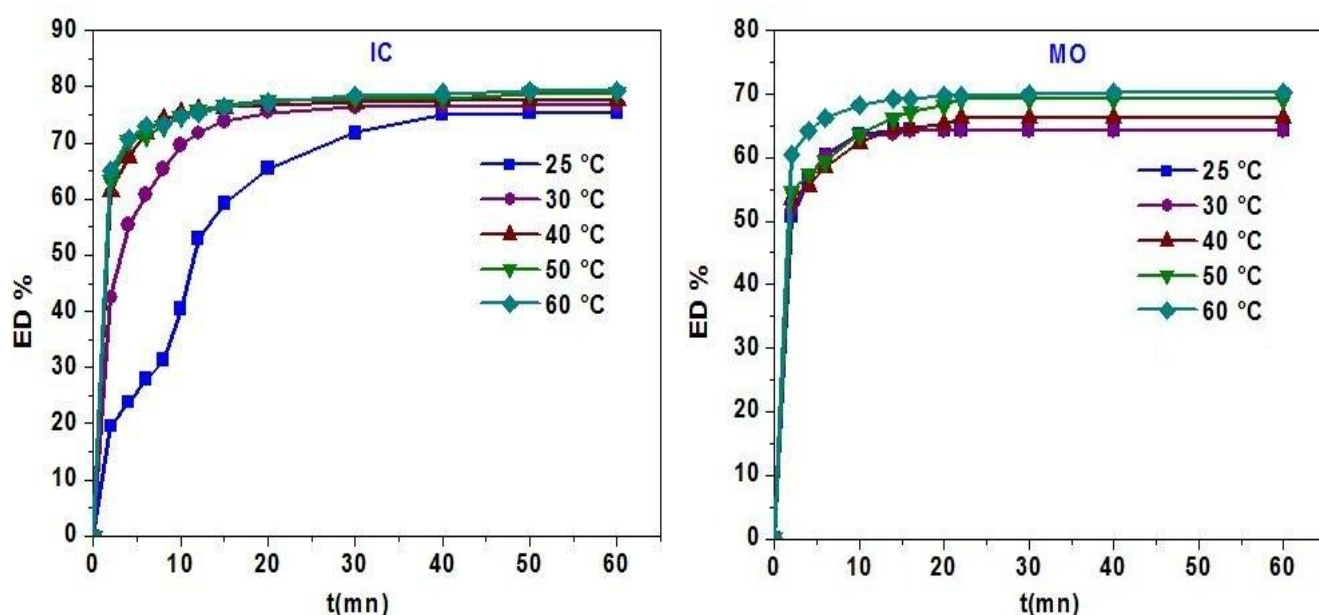


Figure V.35 : Effet de la température sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$
(Conditions : $V_R = 100$ mL, pH = 3, [colorant] = 5mg/L , [Cat] = 0,2mM , $[KMnO_4] = 0,02$ mM)

V.2.2.6.Effet de la nature du catalyseur

A la fin de cette étude, nous avons comparé la performance de notre catalyseur substitué $P_2W_{17}Co$ avec le composé mère P_2W_{18} et autres hétéropolyanions substitués à structure de Dawson X-POM (X= Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{2+}). Les résultats sont représentés sur la (**Figure V.36**).

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation varie significativement avec la nature du catalyseur testé. Les rendements obtenus avec ces différents catalyseurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous (**Tableau V.5**) :

Tableau V-5 : Efficacité de dégradation par rapport aux catalyseurs testés

Catalyseurs	Efficacité de dégradation (%)	
	Indigo Carmin	Méthyle Orange
$\alpha P_2W_{17}Co$	75,4	66,1
αP_2W_{18}	29,8	31,2
$\alpha P_2W_{17}Cu$	37,2	58,5
$\alpha P_2W_{17}Ni$	40,9	60,4
$\alpha P_2W_{15}Mo_2Co$	49,1	45,8

Ce résultat montre que la substitution des cations en métal de transition tels que Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , et Mo^{2+} à la matrice polytungstique incomplète peut améliorer efficacement l'activité

catalytique de POMs saturés et lacunaires à travers la bande W-O-W [71,72], en remarquant une variation importante sur l'activité catalytique pour chaque catalyseur examiné.

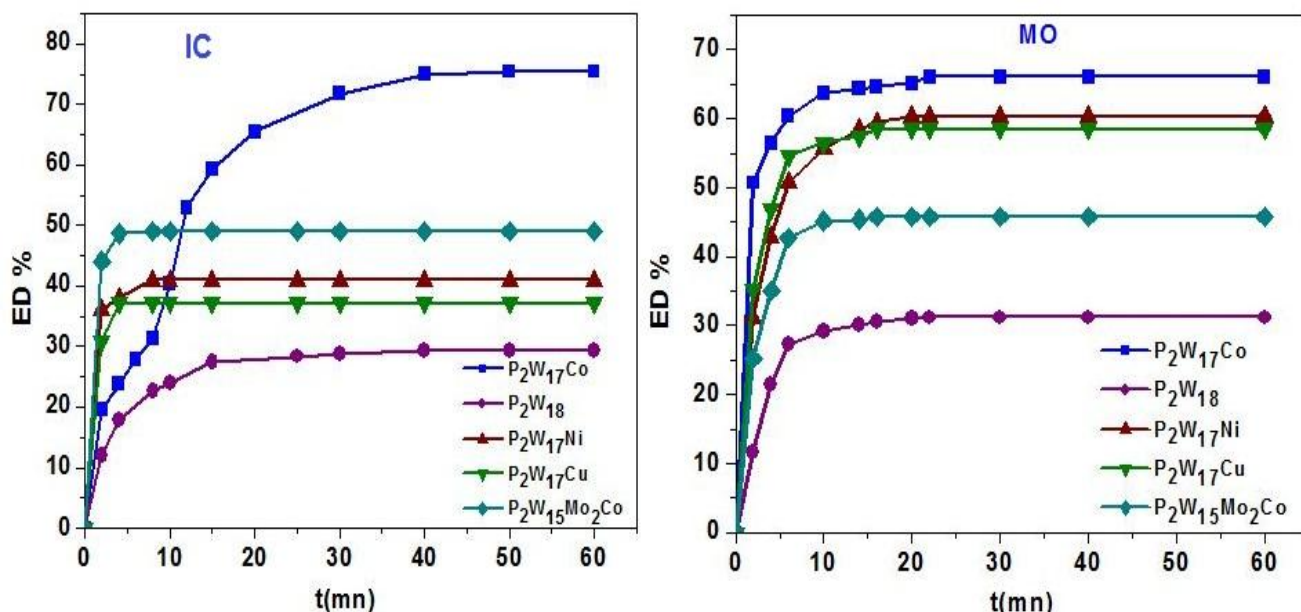


Figure V.36 : Effet de la nature du catalyseur sur la dégradation de IC et MO durant l'oxydation catalysée par X-POM (Conditions: $V_R = 100$ mL, pH = 3, [Colorant] = 5mg/L, [Cat] = 0,2 mM, $[KMnO_4] = 0,02$ mM, $T = 25^\circ C$)

V.2.2.7. Effet de la présence des ions inorganiques

Comme nous avons fait précédemment avec le système $H_2O_2/P_2W_{17}Co$ concernant l'effet de la présence des ions chlorures ($NaCl$, $MgCl_2$ et $CaCl_2$) ainsi que les ions sulfates (Na_2SO_4 , $MgSO_4$ et $CaSO_4$) sur l'efficacité de dégradation, la même chose a été effectuée avec le système $KMnO_4/P_2W_{17}Co$.

✓ Effet des ions chlorures

D'après les résultats représenté sur la (Figure V.37), nous avons remarqué que l'ajout de ces ions chlorures provoque une inhibition de l'efficacité de dégradation avec un effet différent selon le sel introduit et le colorant à dégrader, les résultats obtenus pour les sels $MgCl_2$, $CaCl_2$ et $NaCl$ sont respectivement (20,61 % ; 19,74 % ; 21,91%) pour IC, et (52,6 % ; 46,81% ; 40,92%) pour MO.

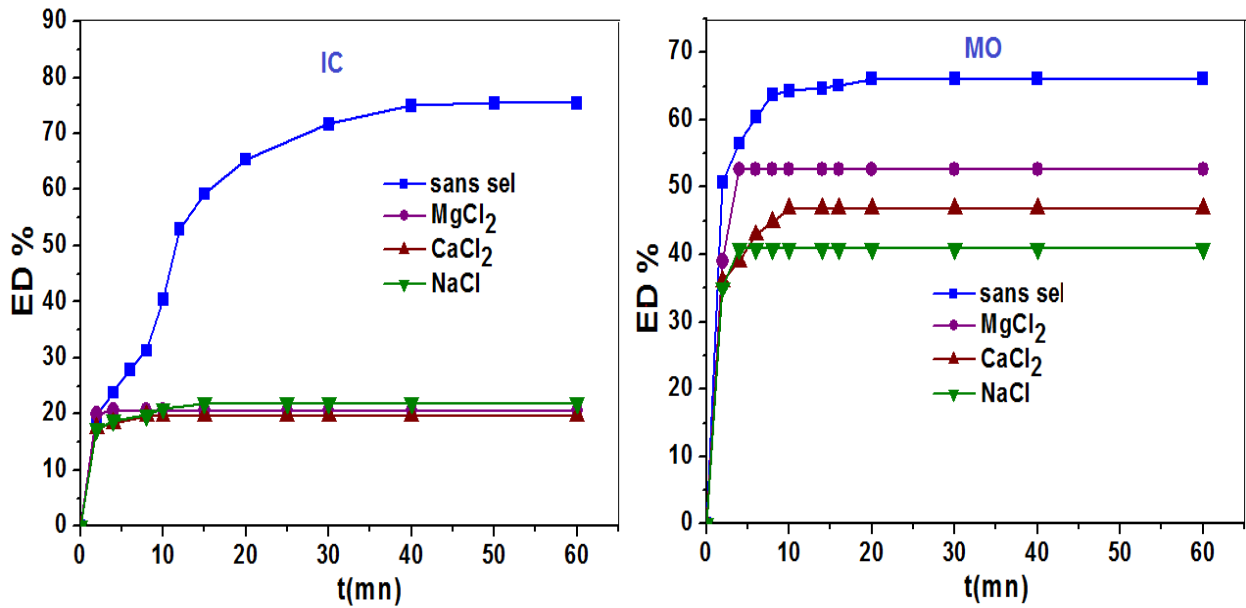


Figure V.37 : Effet des ions chlorures sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$.
 (Conditions : $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0,2$ mM, $[colorant]=5mg/L$, $[KMnO_4] = 0,02Mm$, $T=25^\circ C$
)

✓ **Effet des ions sulfates**

Pour les ions sulfates, on remarque un effet contraire par rapport à celui remarqué avec le système précédent $H_2O_2/P_2W_{17}Co$, la présence de ces ions traduit un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation (**Figure V.38**). Les résultats obtenus pour les ions $MgSO_4$, $CaSO_4$ et Na_2SO_4 sont respectivement (55,51 %, 28,71%, 44,98 %) pour IC et (56,5 %, 62,41 %, 60,39 %) pour MO.

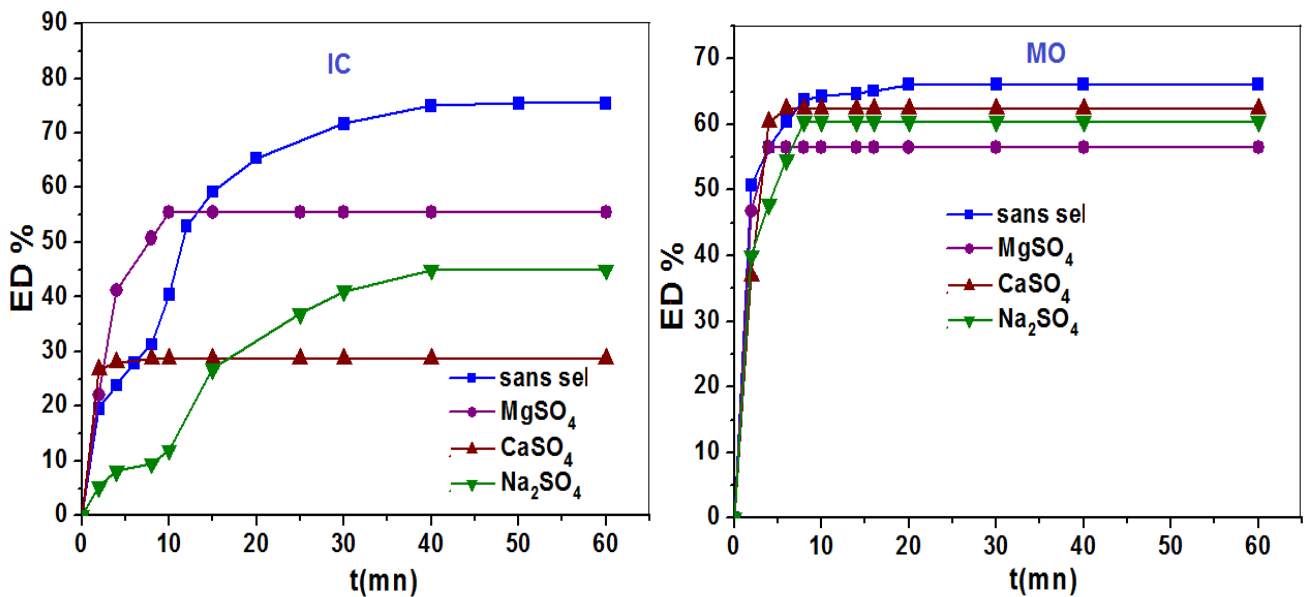


Figure V.38: Effet des ions sulfates sur l'oxydation de IC et MO catalysée par $P_2W_{17}Co$.
 (Conditions : $V_R=100$ mL, $pH=3$, $[Cat]=0,2$ mM, $[colorant]=5mg/L$, $[KMnO_4] = 0,02mM$,
 $T=25^\circ C$).

Finale­ment, la présence de ces ions inorganique dans la solution fait inhiber la réaction d'oxydation des deux colorants, et bien remarqué sur celle de l'indigo carmin, avec un effet différent qui dépend logiquement de la nature de l'ion introduit et du colorant à dégrader. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par plusieurs auteurs [121-124], ces résultats peuvent être dû à l'effet d'agrégation des colorants ioniques dans l'eau due à l'effet commun d'ion, qui gêne forcément le processus d'oxydation de ces effluents organiques en milieu aqueux.

V.2.2.8. Evolution spectrale et mécanisme de réaction

Selon les spectres UV-Vis représentés sur la (Figure V.39), la dégradation de IC et MO par le système ($\text{KMnO}_4/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) est bien confirmée.

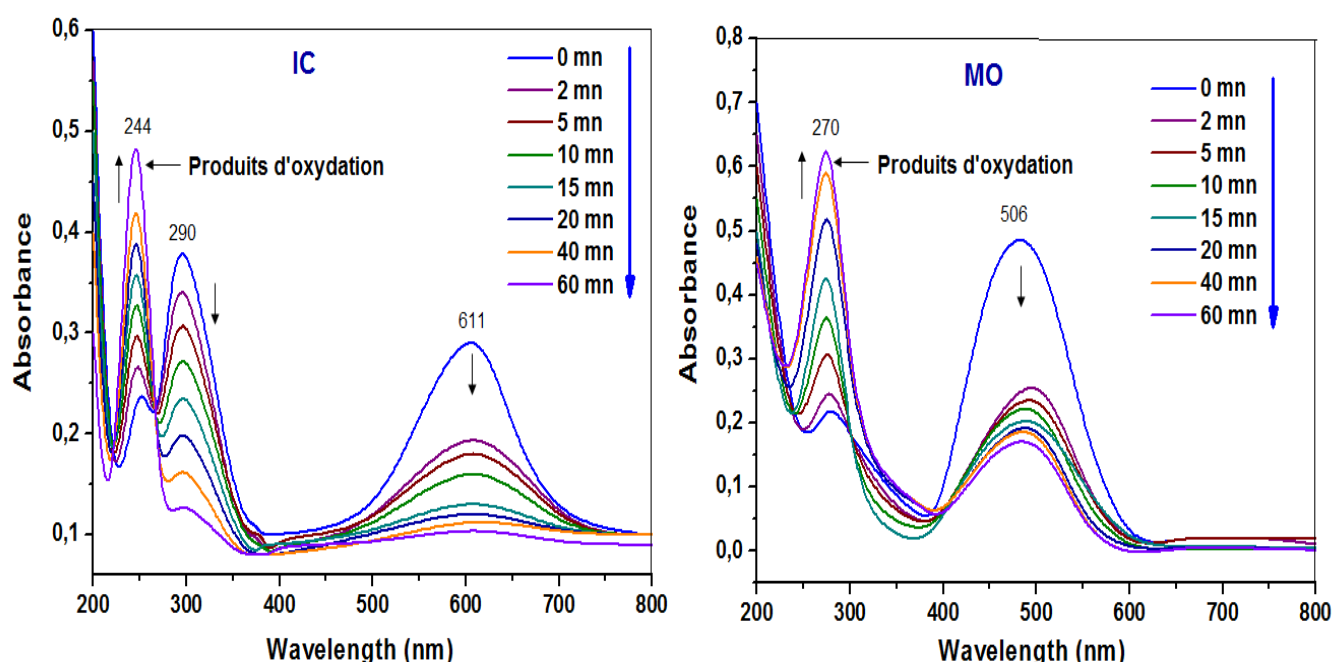


Figure V.39 : Spectres UV-vis de IC et MO avant et après 60 mn d'oxydation catalysée par $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ (Conditions: $V_R = 100$ mL, $\text{pH} = 3$, [colorant] = 5mg/L, [Cat] = 0,2mM , $[\text{KMnO}_4] = 0,02\text{mM}$, $T=25^\circ\text{C}$)

De point de vue cinétique, l'oxydation catalytique par KMnO_4 des deux colorants se produit en deux étapes : une première très rapide et une deuxième plus lente. Nous pouvons noter que plus de 70 % de la dégradation a été effectuée dans la première étape où la majorité du KMnO_4 introduit a été consommée, au-delà de cette étape nous avons remarqué que la variation de la consommation en KMnO_4 devient plus ou moins faible, la vitesse d'oxydation devient plus lente et s'arrête totalement après une période de 60 minutes de contact.

Comme nous avons remarqué par le système précédent $\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, une diminution progressive a été observée de la bande d'absorption indigoïde $\text{C}=\text{C}$ à ($\lambda=611\text{ nm}$) et la bande azoïque $\text{N}=\text{N}$ ($\lambda=506\text{ nm}$). Ces bandes sont l'origine de la couleur, et qui sont sensibles en premier de conduire à l'oxydation par l'agent MnO_4^- .

En même temps la diminution de ces bandes est accompagnée par une augmentation des bandes d'absorption située à la région UV ($\lambda=244\text{nm}$) pour IC et ($\lambda=270\text{nm}$) pour MO, ces bandes correspondent comme nous avons mentionné précédemment aux produits aromatiques intermédiaires issus de l'attaque du permanganate MnO_4^- sur les molécules de ces colorants.

Ces observations remarquées sont en accord avec les littératures [112,125], qui confirment que le KMnO_4 a la propriété de détruire facilement les doubles bandes $\text{C}=\text{C}$ et $\text{N}=\text{N}$ dans les composés indigoïdes et azoïques, en remarquant leur potentiel d'oxydation vis-à-vis ces colorants.

V.2.2.9. Activité et stabilité du $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$

Afin de vérifier la stabilité et la performance catalytique du $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, nous avons réutilisé en quatre cycles, en ajustant à chaque fois la concentration initial du colorant à la fin de chaque cycle, puis nous avons effectué l'oxydation dans les mêmes conditions précédentes. La (Figure V.40) représente la performance catalytique du catalyseur après quatre cycles pendant l'oxydation par le permanganate de potassium.

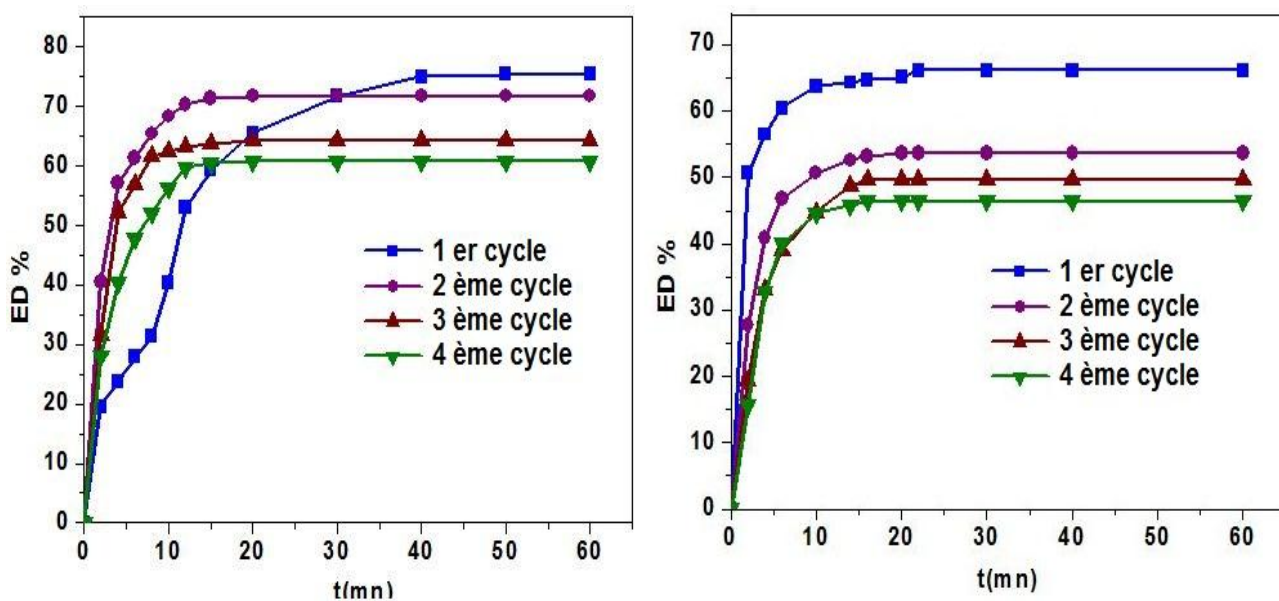


Figure V.40 : Etude de l'effet du recyclage du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ sur l'oxydation de IC et MO.

(Conditions : $V_R=100\text{ mL}$, $\text{pH}=3$, $[\text{Cat}]=0.2\text{ mM}$, $[\text{colorant}]=5\text{ mg/L}$, $[\text{KMnO}_4]=0.02\text{ mM}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Nous avons remarqué une chute progressive de l'efficacité de dégradation qui passe de 75,4% à 52,9% à la fin du quatrième cycle pour l'indigo carmin et de 66,1 % à 26,5% pour le méthyle orange.

Ce résultat est expliqué par la formation de particules colloïdales Mn^{2+} en excès qui peut conduire à la diminution de l'activité catalytique du catalyseur $P_2W_{17}Co$, à cause de la superposition des substances du catalyseur sur la surface du précipité Mn^{2+} [126].

Afin de confirmer la stabilité du catalyseur $P_2W_{17}Co$ réutilisé après les quatre cycles d'oxydation par $KMnO_4$, nous l'avons récupéré de la même méthode qu'on a procédé avec le système $H_2O_2/P_2W_{17}Co$ et le caractériser toujours par UV-Vis, FT-IR, DRX et MEB-EDX

✚ Spectroscopie UV-Visible

D'après la (Figure V.41), les spectres UV-Vis du catalyseur récupéré après les quatre cycles d'oxydation par $KMnO_4$ sont identiques à celui du catalyseur initial. Ils représentent toujours deux pics principaux à environ de 220 et 270 nm, correspondant toujours à une transition électronique $\pi-d$ des bande ($O_d \rightarrow M$) et ($O_b/O_c \rightarrow M$) respectivement [90].

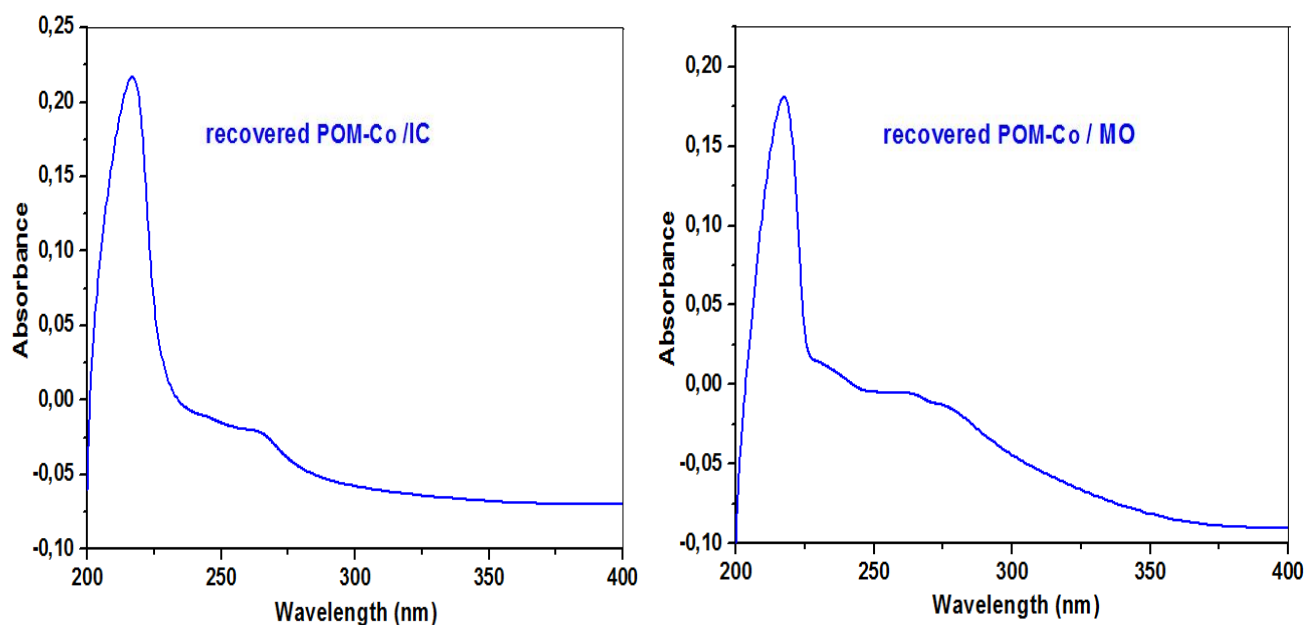


Figure V.41: spectres UV-Visible du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation

✚ Spectroscopie FT-IR

La (Figure V.42) ci-dessous représente les spectres IR du $P_2W_{17}Co$ récupéré après quatre cycles d'oxydation des deux colorants par $KMnO_4$. L'ensemble des bandes des vibrations sont regroupés dans le (Tableau V.6).

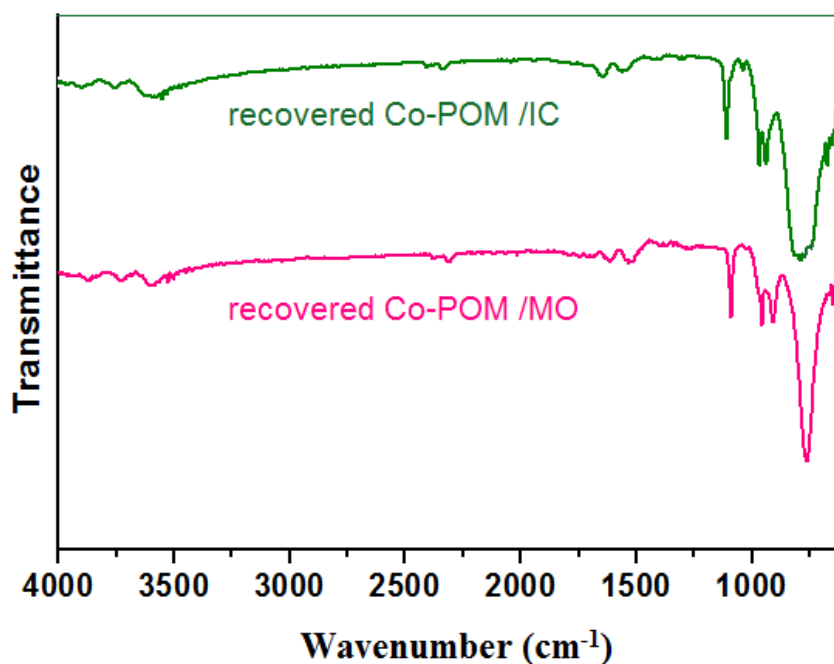


Figure V.42: spectre FT-IR du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation

Tableau V-6 : Fréquences des vibrations IR du catalyseur récupéré

Catalyseur	Bandes IR (cm ⁻¹)			
	vas(P-O _a)	vas(M-O _d)	vas(M-O _b -M)	vas(M-O _c -M)
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{IC}$	1087	950	910	759
$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{MO}$	1084	946	911	756

Les bandes I.R regroupées dans le (Tableau V.6) qui apparaissent sur les spectres du catalyseur récupéré, traduisent constamment les bandes caractéristiques de la structure de Dawson qui se situent toujours dans la région 700-1100 cm⁻¹ [91-93].

✚ Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX du catalyseur récupéré après les quatre cycles d'oxydation des deux colorants par KMnO₄ sont représentés sur la (Figure V.43). D'après les deux diffractogrammes, les principaux angles de diffraction 2θ sont correspondu toujours aux caractéristiques de la structure de Dawson [92,94,95], il sont observées aux (7,7°, 8,2°, 8,9° ; 12,6°, 14,8° ; 17,8°, 24,0° ; 25,0° ; 25,1° ; 27,8° ; 27,8°) et (7,7° ; 8,2° ; 8,8° ; 12,8° , 14,7° ; 17,8° ; 24,0° ; 25,1° ; 25,3° ; 27,6° ; 27,8°) pour IC et MO respectivement. Donc la structure cristalline de ce polyoxométallate reste toujours ordonnée et définie avec aucun changement

même dans le cas de changement dans le nombre des molécules d'eau de cristallisation [96,97].

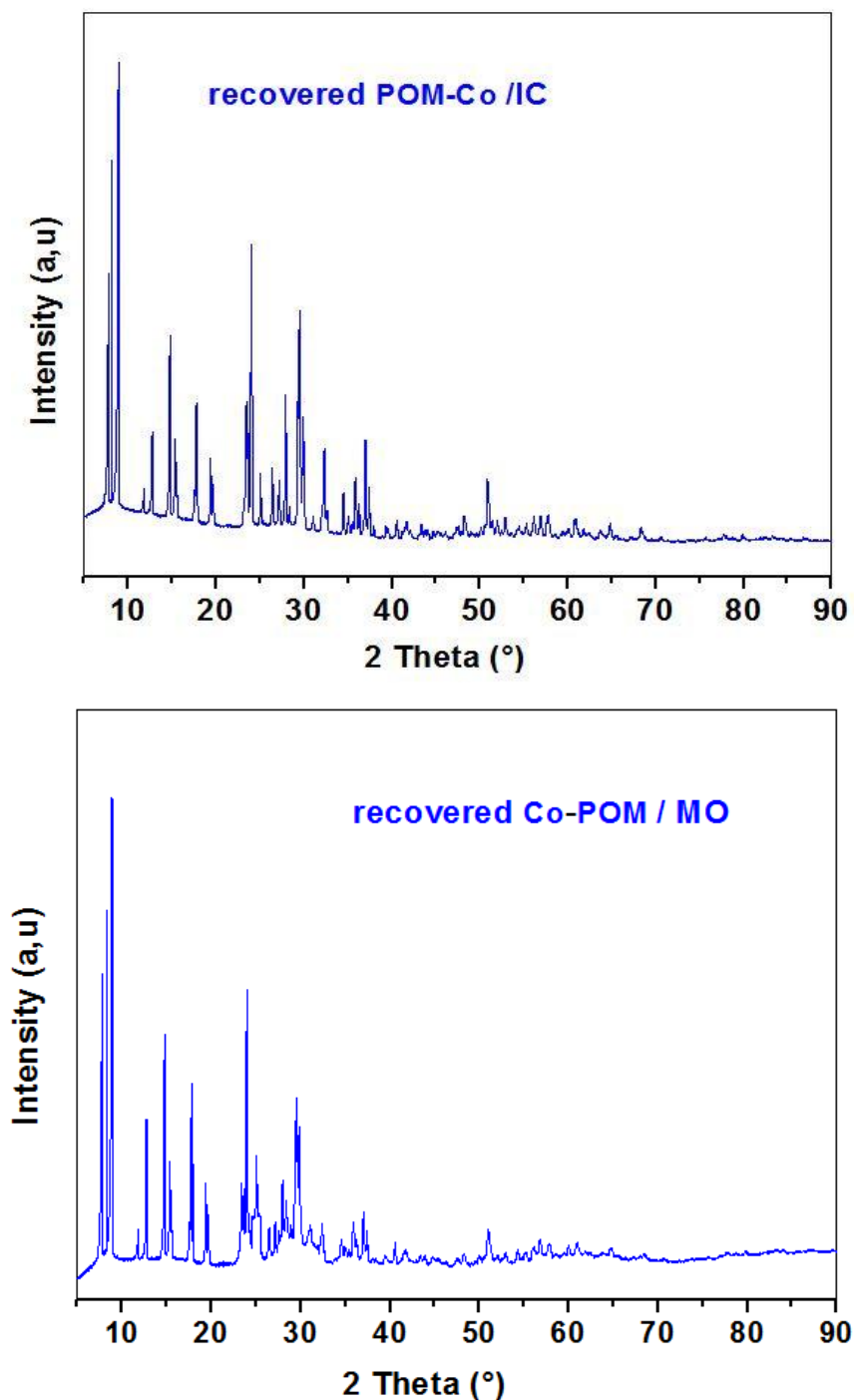


Figure V.43 : Diffractogrammes DRX du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation

✚ MEB -EDX

L'analyse par MEB du catalyseur récupéré après l'oxydation de IC (**Figure V.44**), et MO (**Figure V.45**) n'a montré aucun changement sur la morphologie et la microstructure du catalyseur après les quatre cycles d'oxydation par KMnO_4 , en observant que les images MEB du catalyseur récupéré sont identiques aussi à celles du catalyseur initial, et que la

majorité des nanoparticules donnent toujours un agrégat de forme semblable à la forme cubique avec des tailles hétérogènes.

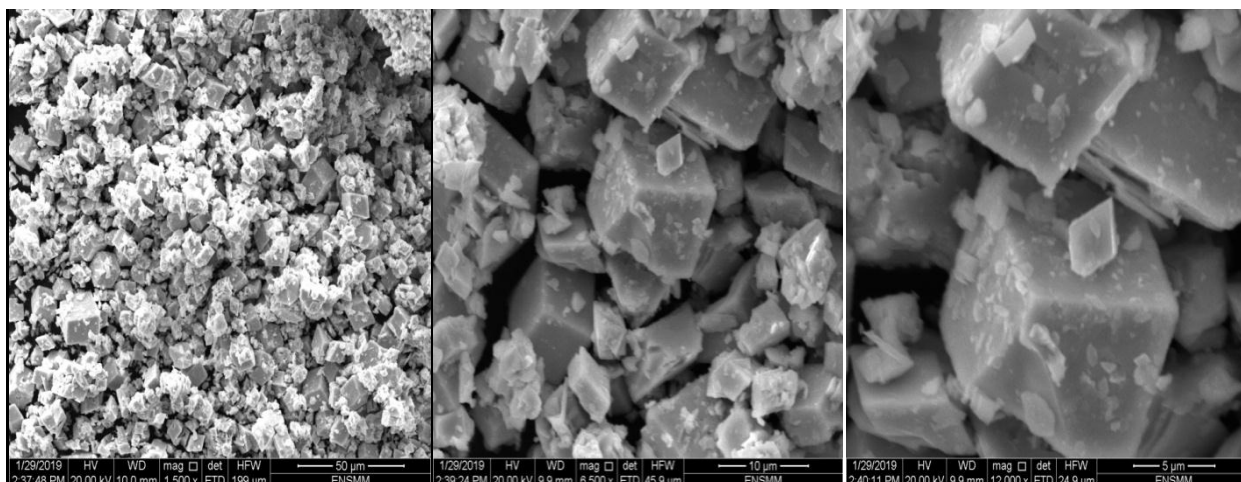


Figure V.44 : images MEB du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation de IC

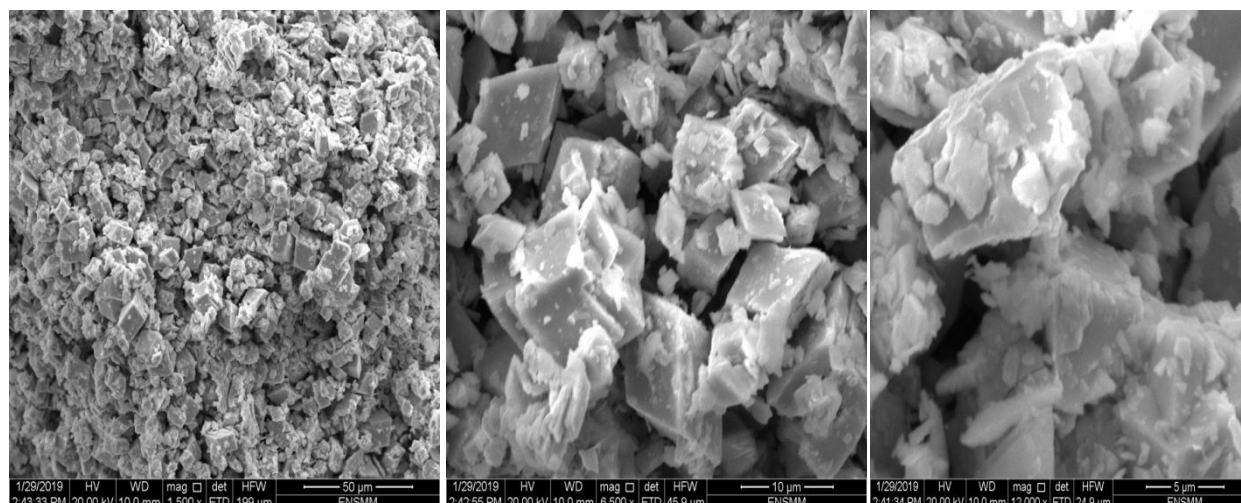


Figure V.45 : Images MEB du catalyseur récupéré après quatre cycles d'oxydation de MO

Le spectrogramme EDX du catalyseur récupéré (**Figure V.46**) aussi confirme leur stabilité par la présence des mêmes éléments (P, O, K et W) qu'on a déjà obtenus dans la composition chimique du catalyseur initial, avec des proportions toujours élevées en tungstène W et en oxygène O.

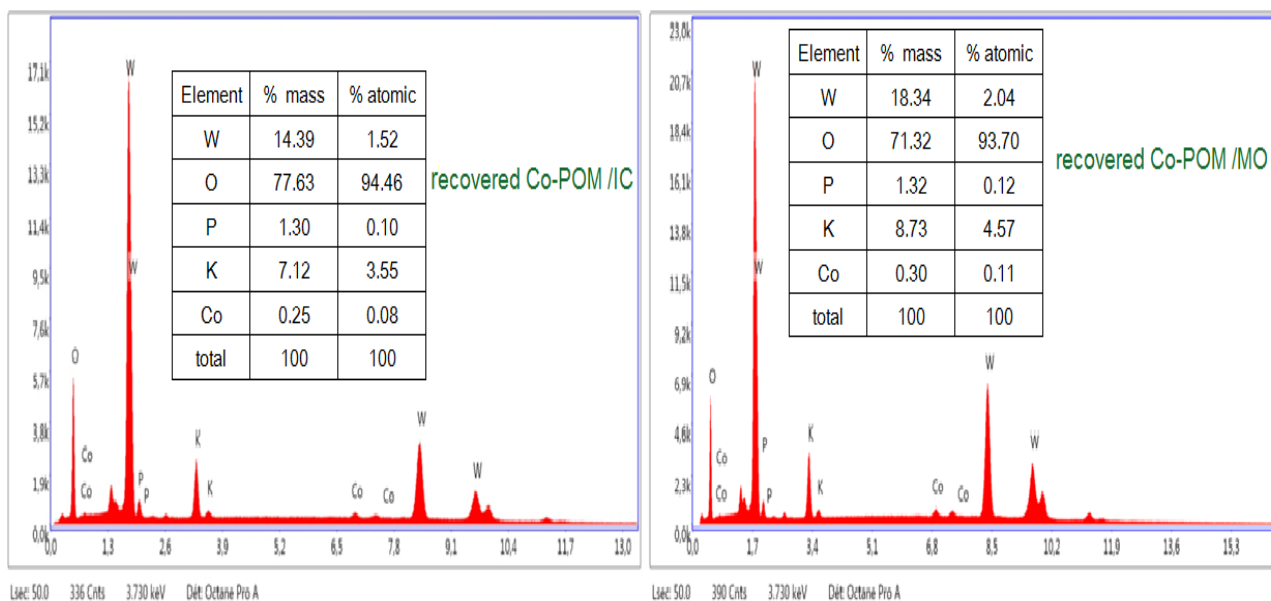


Figure V.46 : Spectres EDX du catalyseur récupéré après quatre cycles d’oxydation

Alors les résultats obtenus par les analyses spectroscopiques confirment toujours la stabilité du catalyseur $P_2W_{17}Co$ même après plusieurs cycles d’utilisation.

V.5.Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie ont montré que la dégradation des solutions aqueuses de colorants indigoïde (IC) et azoïque (MO), liée à la dégradation de la molécule initiale de colorant, était possible par un procédé catalytique en utilisant les systèmes homogène ($H_2O_2/P_2W_{17}Co$) et ($KMnO_4/P_2W_{17}Co$). Les essais menés sur ces colorants ont démontré que ces procédés étaient très efficaces avec ce catalyseur de type Dawson.

L’oxydation sans l’utilisation du catalyseur (oxydant seul) dans le cas des deux colorants montre une efficacité extrêmement faible avec une cinétique réactionnelle lente. Le POM-Co a été donc utilisé pour activer le processus d’oxydation et améliorer l’efficacité du traitement qui permet d’obtenir des rendements plus élevés.

La détermination de l’efficacité et l’étude de la cinétique de dégradation nous a permis d’évaluer l’effet de chaque paramètre influençant le processus de l’oxydation. L’efficacité et la cinétique de la dégradation ont été améliorées à chaque fois pendant l’optimisation de ces paramètres dont les principaux étant le pH du milieu réactionnel, la concentration de l’oxydant, la concentration du catalyseur, et la concentration initiale du colorant.

À la température ambiante (25°C), les conditions optimales de la dégradation pour obtenir une efficacité de 81,95% pour IC et 94,31%, pour MO en utilisant le système (H₂O₂/P₂W₁₇Co) sont les suivantes :

- ✓ pH initial de la solution égale à 3 ;
- ✓ Concentration du catalyseur égale 0,3 mM ;
- ✓ Concentration de H₂O₂ égale 0,154M ;
- ✓ Concentration de colorant (IC / MO) = 5 mg/L ;

Pour le système (KMnO₄/P₂W₁₇Co) nous a permis d'atteindre une efficacité maximale de 75,4% et 66,1 % pour IC et MO respectivement dans les conditions opératoires optimales suivantes :

- ✓ pH initial de la solution égale à 3 ;
- ✓ Concentration du catalyseur égale 0,2 M ;
- ✓ Concentration de KMnO₄ égale 0,02 mM ;
- ✓ Concentration de colorant (IC / MO) = 5 mg/L ;

Aussi, l'étude de l'action des ions couramment présents dans l'eau notamment les ions chlorures et sulfates a montré un effet d'inhibition important, en particulier l'effet des chlorures sur l'efficacité de dégradation.

La totalité des résultats obtenus a montré une différente activité des catalyseurs étudiés.

Le catalyseur substitué par le cobalt POM-Co, a montré pratiquement une meilleure activité catalytique par rapport aux autres POMs substitués par autres métaux de transition, notamment par Cu²⁺, Ni²⁺ et Mo²⁺. Le choix de POM-Co a permis donc d'obtenir la meilleure dégradation de ces deux colorants pendant le temps d'oxydation.

Nous avons aussi mis en évidence une démarche analytique faisant appel à la spectroscopie UV-Visible qui nous a permis de suivre l'évolution spectrale de la dégradation de IC et MO. Les spectres UV-Visible ont montré une décroissance progressive des bandes d'absorption les plus intenses dans les régions visible situé à (611nm) et (506 nm) correspondant respectivement aux liaisons C=C et N=N attaquées par les agents OH[•] et MnO₄[•] régénérés pendant la réaction.

En conclusion, les résultats exposés dans cette partie ont montré que ce catalyseur (P₂W₁₇Co) a une très bonne activité catalytique ainsi sa stabilité est confirmé par les différent techniques de caractérisation adaptée.

Références bibliographiques

- [1] Pétrier, C., Lamy, M.F., Fracony, A., Benahcen, A., David B., (1994). Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *Journal of physical Chemistry*.98, 10514-10520.
- [2] Jiang, Y., Pétrier C., Waite, T.D., (2002). Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*. 9, 163-168.
- [3] Kormann, C., Bahnemann D. W., Hoffmann, M. R., (1988). Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO, and Desert Sand. *Environmental Science and Technology*. 22,798-806.
- [4] Elba, O, Violeta, G-C, Carlos, M. C-R, Hugo Solís,1, Rubén R-R, Sandra, L-S., (2016). Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. *Journal of Environmental Protection*.7,1693-1706.
- [5] El-Baradie, K., El-Sharkawy, R., El-Ghamry, H., K. Sakai b., (2014). Synthesis and characterization of Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of a number of sulfadruug azodyes and their application for wastewater treatment. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.121, 180-187
- [6] Bentouamiab, A., Said, Oualib, M., De Menorvalc, L-C.,(2010). Photocatalytic decolourization of indigo carmine on 1,10-phenanthroline intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212 ,101-106
- [7] Kassir, M. Modification contrôlée des propriétés cristallochimiques et physico-chimiques de matériaux nanostructurés à base de TiO₂ pour la maîtrise des propriétés photocatalytiques. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Ecole Doctorale RP2E (Science et Ingénierie Ressources Procèdes Produit Environnement).2013.
- [8] Sijing, Y., Riya, J., Zengdi, H, Yina, Q., Shuting, S., Weidian, K., Yongjie W., Xinxin, L.,(2017). An Experimental Study on the Degradation of Methyl Orange by Combining Hydrodynamic Cavitation and Chlorine Dioxide Treatments. *Chemical Engineering Transactions*. 59, 289-294.
- [9] Sha, Y., Mathew, I., Cui, Q., Clay, M., Gao, F., Zhang, X. J., Gu, Z., (2016). Rapid degradation of azo dye methyl orange using hollow cobalt nanoparticles. *Chemosphere*. 144, 1530-1535.
- [10] Fawzy, A., El Guesmi, N., Ali, H., M., Abdallah, M., (2018). Oxidation of Tryptophan by Permanganate Ion in Acid, Neutral and Alkaline Media: A Comparative Kinetic and Mechanistic Study. *J. Mater. Environ. Sci*. 9, 1645-1655.
- [11] Randhawa, S.S., Bansod, B.K.S., Singh, A.K., Chand, G., Ganju, A.K., (2003). Development of a photometric system for continuous flow analysis. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*.25, 51-55.
- [12] Arijit, D., (2013). Simultaneous Equations as a Tool in the Spectrophotometric Analysis of Two Non-interacting Substances in a Binary Mixture: Senior Undergraduate Physical and

Physical-Organic Chemistry Laboratory Experiment. Journal of Laboratory Chemical Education. 1. 59-64.

[13] Brillas, E., Mur, E., Sanchez, L., (1998). Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. Appl. Cat.: Env.16, 31-42.

[14] Muruganandham, M., Swaminathan, M., (2004). Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. Dyes and pigments.63, 315-321.

[15] Gulkaya, I., Surucu, G. A., Dilek, F. B., (2006). Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J. Hazardous Materials. 136, 763-769.

[16] Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., (1998). Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $FeII/H_2O_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation. New. J. Chem.22, 263-168.

[17] Pope, M.T., (1983). Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Springer, Berlin.

[18] Liu, R., Chiu, H.M., Shiau, C.S., Yeh, R.Y.L., Hung, Y.T., (2007). Degradation and sludge production of textile dyes by fenton and photo-fenton processes. J. Dyes and pigments.73, 1-6.

[19] Modirshahla, N., Behnajady, M. A., Ghanbary, F., (2007). Decolorization and mineralization of C.I. Acid yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. J. Dye and Pigments.73, 305-310.

[20] Muruganandham .M., Swaminathan M.,(2004). Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. Dyes and pigments, 63, 315-321.

[21] Wang, S.A., (2008). Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. Dyes And Pigments.76, 714-720.

[22] Chu.W., Law.C.K., (2003). Treatment of trichlorophenol by catalytic oxidation process. Water Research. 37, 2339-2346.

[23] Nilsun, H., Ince, Gökce Tezcanli-Güyer., (2004). Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of dyes. Ultrasonics.42, 591-596.

[24] Schwegler, M.A. Heteropolyacids Catalysts in Organic Reactions (PhD thesis), Delft University of Technology, Netherland. 1991.

[25] Briand, L.E., Baronelti, G.T., Thomas, H., (2003). The state of the art on Wells-Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications, Appl. Catal. A. 256, 37-50.

[26] Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S.N., (2001). A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, Water Res. 35, 2129-2136.

[27] Bae, E., Lee, J.W., Hwang, B.H., Yeo, Ji., Yoon, J., Cha, H.J., Choi, W., (2008). Photocatalytic bacterial inactivation by polyoxometallates. Chemosphere .72, 174-181.

- [28] Kim, S., Park, H., Choi, W., (2004). Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions: $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ vs TiO_2 . *Journal of Physical Chemistry B*. 108, 6402-6411.
- [29] Kozhevnikov, I.V., (1998). Catalysis by heteropolyacids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemistry Review*. 98,171-198.
- [30] Antonaraki, S., Triantis, T.M., (2010). Papaconstantinou, E., Hiskia, A., Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects. *Catalysis Today*.151, 119-124.
- [31] Sambeth, J.E., Baronetti, G.T., Thomas, H.J., (2003). A theoretical-experimental study of Wells–Dawson acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 191, 35-43.
- [32] Lucas, M.S, Peres, J.A., (2006). Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments*.71, 236–244.
- [33] Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.C., Ross, A.B., (1988). Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O-) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*.17, 513-759.
- [34] Kuznetsova, N.I., Kirillova, N.V., Kuznetsova, L.I., Smirnova, M.Yu., Likholobov, V.A., (2007). *J. Hazard. Mater*.146, 569-576.
- [35] Fernandez, J., Bandara, J., Lopez, A., Buffat, Kiwi, P., J., (1999). Photoassisted Fenton Degradation of Nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe-Free Solutions Mediated by Cation Transfer Membranes. *Langmuir*.15, 185-192.
- [36] Strukul, G. (Ed.). *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- [37] Crissot F. *Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 1996.
- [38] Baxendale, J.H., Wilson, JA., (1957). The photolysis of hydrogen peroxide at high intensities. *Transactions of the Faraday Society*. 53, 344-56.
- [39] Sun, J.H., Shi, S.H., Lee, Y.F., Sun, S.P., (2009). Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution. *Chem Eng J*. 155, 680-683.
- [40] Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.J., Ross, A.B., (1985). Reactivity of HO_2/O_2^- radical in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Data*.14, 1041-1100.
- [41] Bai, C., Xiao, W., Feng, D., Xian, Mo., Guo, D., Zhou, Y., (2013). Efficient decolorization of Mlachte green in the Fenton reaction catalyzed by $[\text{Fe}(\text{III})\text{-salen}]\text{Cl}$ complex. *J. Chem. Eng*. 215-216, 227-234.
- [42] Mahmoodi, N., M., Arami, M., Nargess Yousefi Limaee,. (2006). Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO_2 photoreactor: Bench scale study. *Hazardous Materials*. 133, 113-118.

- [43] Zidani, L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), Mémoire de Magister. 2002.
- [44] Balaska, A. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPAs de type Dawson. Thèse de doctorat, Université de Annaba. 2015.
- [45] Jung Fan, H., Tsuen Huang, S., Hsin Chung, W., Lyan Jan, J., Yu Linc, W., Chang Chen, C., (2009). Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *J. Hazard. Mater.* 171, 1032-1044.
- [46] Zabat, N, Abbess, M., (2015). Elimination of the methyl blue from wastewater by advanced oxidation process in the presence of an heteropolyanion of Dawson type as a catalyst, 2015. *Res Chem Intermed.* 41, 1691-1702.
- [47] Mylon, S.E, Quan, S, Waite, T.D., (2010). Process optimization in use of zero valent iron nanoparticles for oxidative transformations. *Chemosphere.* 81, 127-131.
- [48] Hsueh, C., Huang, Y., Wang, C., Chen, C., (2005). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere.* 58, 1409-1414.
- [49] Ji, F., Li, C., Zhang, J., Deng, L., (2001). Efficient decolorization of dye pollutants with $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst. *Desalination.* 269, 284-290.
- [50] Ramirez, J. H., Costa, C. A., Madeira, L. M., Mata, G., Vicente, M. A., Rojas-Cervantes, M. L., Martín-Aranda, R. M., (2007). Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 44-56.
- [51] Fan, H.J., Huang, S.T., Chung, W.H., Jan, J.L., Linc, W.Y., Chen, C.C., (2009). Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification . *J. Hazard. Mater.* 171, 1032-1044.
- [52] Nadji, N., Belghiche, R., Merlet, D., (2017). Synthesis and characterization of Dawson heteropolyanion $[\text{H}_3\text{Fe}][\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}]$: application on dye degradation. *Desalination and Water Treatment.* 62, 290-297.
- [53] Romanelli, G.P., Villabrille, P.I., Caceres, C.V., Vazquez, P.G., Tund, P., (2011). Keggin heteropolycompounds as catalysts for liquid-phase oxidation of sulfides to sulfoxides/sulfones by hydrogen peroxide . *Catal. Commun.* 12, 726-730.
- [54] Santos, J.S., Dias, J.A., Dias, S.C.L., Garcia, F.A.C., Macedo, J.L., Sousa, F.S.G., Almeida, L.S., (2011). Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization. *Appl. Catal. A General.* 394, 138-148.
- [55] Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A., Aitichou, Y., (2008). Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology.* 61, 103-108.

- [56] Hameed, B.H., Lee, T.W., (2009). Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 164, 468-472.
- [57] Colobert, L., Montagnon, B., Nofre, C., (1962). Effet microbicide sur *Escherichia coli* de systèmes chimiques générateurs du radical libre hydroxyle. Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique. *Ann. Inst. Pasteur.* 102, 278-291.
- [58] Maestre., P., (1991). Radical hydroxyle et métaux redox : application à la toxicité des quinones. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, Toulouse, France.1991.
- [59] Moudjahed, M., Dermeche, L., Benadji, S., Mazari, T., Rabia, C., (2016). Dawson-type polyoxometalates as green catalysts for adipic acid synthesis, *J. Mol. Catal. A.* 414 72-77.
- [60] Abou-Gamra, Z.M., (2014). Kinetic and thermodynamic study for fenton-like oxidation of amaranth red dye. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 4, 285-291.
- [61] Devi, G.L., Kumar., S.G., Reddy., K.M., Munikrishnappa, C., (2009). Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164, 459-46.
- [62] Ntampeglitis, K., Rig, A., Karayannis, V., Bontozoglou, V., Papapolymerou, G., (2006). Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions *J. Hazard. Mater.*136,75-84.
- [63] Troupis, A., Triantis, T.M., Gkika, E., Hiskia, A., (2009). Papaconstantinou E., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxométallates. *Applied Catalysis B: Environment.* 86, 98-107.
- [64]. Troupis, A., Gkika, E., Triantis, T., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., (2007). Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometalates: Naphthol blue black. *J. Photochemical Photobiological A: Chemistry.*188, 272-278.
- [65] Hiskia, A., Ecke, M., Troupis, A., Kokorakis, A., Hennig, H. Papaconstantinou, E., (2001). Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates, *Environmental Science and Technololog.*35, 2358-2364.
- [66] Mengyue, Z., Shifu, C., Yaown, T., (1995). Photocatalytic Degradation of Organophosphorus Pesticides Using Thin Films of TiO₂, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 64, 339-344.
- [67] Shams-Ghahfarokhi, Z., Nezamzadeh-Ejhieh, A., (2015). As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 39, 265-275.
- [68] Ikehata, K., El Din, M.G., (2006). Aqueous Pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type Advanced oxidation processes: a review. *J. Environ. Eng.Sci.*5, 81-135,
- [69] Neyens, E., Baeyens, J., (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.*98, 33-50.

- [70] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais J., (2009). Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: application to degradation of refractory pollutants. *Journal of Water Science*.22, 535-564.
- [71] Shojaei, A.F., Rezvani, M.A., Heravi, M., (2011). A green, reusable and highly efficient solid acid catalyst for the oxidation of aldehydes to the corresponding carboxylic acids using H₂O₂ and KMnO₄: H₅PV₂Mo₁₀O₄₀(10-molybdo-2-vanadophosphoric heteropolyacid). *J. Serb. Chem. Soc.*76. 1513-1522.
- [72] Troupis, A., Triantis, T.M., Gkika, E., Hiskia, A., (2009). Papaconstantinou, E.: Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates. *Appl.Catal.B.EnvIRON.*86, 98-107.
- [73] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., C. R., (2007). Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂.*Chim.* 10, 1187-1194.
- [74] Siedlecka, E. M. Stepnowski, P., (2005). Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and Sulfates, *Polish Journal of Environmental Studies*. 14, .823-828.
- [75] Laat, J. De., Truong, G.L., Legube, B., (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*.55, 715-723.
- [76] Brigante, M., Minella, M., Mailhot, G., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. Formation and reactivity of the dichloride radical (Cl₂•-) in surface waters: A modelling approach., (2014). *Chemosphere*.95, 464-469.
- [77] Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V., (2000). Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻).*Environ. Sci. Technol.* 34, 2162-2168.
- [78] Yuan, R., Ramjaun, S.N., Wang, Z., Liu, J., (2011). Effects of chloride ion on degradation of Acid Orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process: implications for formation of chlorinated aromatic compounds, *Journal of Hazardous Materials*.196, 173-179.
- [79] Low, G.K.C., Mc-Evoy, S.R., Matthews, R., (1991). Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms .*Environ. Sci. Technol.* 25, 460-467.
- [80] Kositzi, M., Antoniadis, A., Poullos, I., Kiridis, I., Malato, S., (2004). Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Solar Energy*.77, 591-600.
- [81] Bernal, M., Romero, R., Roa, G., C.Barrera-Díaz, Torres-Blancas, T., Natividad, R., (2013). Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay, *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1-7.

- [82] Zaouak, A., Noomen, A., Jelassi, H., (2018). Gamma-radiation induced decolorization and degradation on aqueous solutions of Indigo Carmine dye. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.317, 37-44.
- [83] Sani, S., Bala Ahed, J., Alkhatib, S.S., Bashir Abdulhadi, M., (2018). Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine in Aqueous Solutions by the Antibacterial Agent Pefloxacin and UVA. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*. 5, 4903- 4909.
- [84] Hussein1, M.H., Abou El-Wafa, G.S., Shaaban- Dessuki1, S.A., Abd Allah, A-M., El-Morsy, R-M., (2019). Efficiency of Azo dyes Biodegradation by *Nostoc carneum*, *JAFMR*.2, 160-176.
- [85] Han, J., Zeng, H.Y, Xu, S., Chen, C.R., Liu, X.J., (2016). Catalytic properties of CuMgAlO catalyst and degradation mechanism in CWPO of methyl orange, *Applied Catalysis A: General*.527, 72-80.
- [86] Yang, S., Jin, R., He, Z., Qiao, Y., Shi, S., Kong, W., Wang, Y., Liu, X., (2017). An Experimental Study on the Degradation of Methyl Orange by Combining Hydrodynamic Cavitation and Chlorine Dioxide Treatments. *Chemical Engineering Transactions*.59, 289-294.
- [87] Nie, C., Dong, J., Sun, P., Yan, C., Wu, H., Wang, B., (2017). An efficient strategy for full mineralization of an azo dye in wastewater: a synergistic combination of solar thermo- and electrochemistry plus photocatalysis. *RSC Adv*.7, 36246-36255
- [88] Zabat, N., (2019). Nickel-substituted polyoxometalate nanomaterial as a green and recyclable catalyst for dye decolorization. *Arab. J. Sci. Eng.* 44, 227-236.
- [89] Catrinescu, C., Teodosiu, C., Macoveanu, M., Miede-Brendle, J., Dred, R.L., (2003). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite. *Water Res.* 37, 1154-1160.
- [90] Li, L., Pengtao, M., Jingping, W., Jingyang, N., (2013). A new inorganic 2D network polyoxometalate constructed from Wells-Dawson phosphomolybdate linked through Cu (II) ions, *Inorg. Chem. Commun*.34, 23-26.
- [91] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Thouvenot, R., (1979). Vibrational studies of heteropolyanions related to α - $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$. *Spectrosc. Lett*.12, 127-138.
- [92] Briand, L.E., Valle, G.M., Thomas, H. J., (2002). Stability of the phospho-molybdic Dawson-type ion $P_2Mo_{18}O_{62}$ in aqueous media. *J. Mater. Chem*.12, 299-304
- [93] Qian, X., He, Z., Wu, Q., Tong, X., Yan, W., Gong, J., (2011). Synthesis and conductivity of substituted heteropoly acid with Dawson structure $H_7[Ga(H_2O)P_2W_{17}O_{61}].18H_2O$. *Chinese Science Bulletin*.56, 23-27.
- [94] ASTM Powder Diffraction Files, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1997, PDF number 9-412.
- [95] Dawson, B., (1953). The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}).14H_2O$. *Acta Cryst*.6,113-126.

- [96] Ikenhans, Th., Hezog, I.B., Braun, Th., Schlögl, R., (1995). The Nature of the Active Phase in the Heteropolyacid Catalyst $H_4PvMo_{11}O_{40}.32H_2O$ Used for the Selective Oxidation of Isobutyric Acid. *J. Catal.* 153, 275-292.
- [97] Botto, I.L., Cabello, C.I., Thomas, H.J. (1997). $(NH_4)[TeMo_6O_{24}.7H_2O]$ Anderson phase as precursor of the $TeMo_5O_{16}$ catalytic phase: thermal and spectroscopic studies. *Materials Chemistry and Physics* 47, 37-45.
- [98] Minna, Cb; Lin, J.; Lü, J.; You, Y.; Liu, T.; Cao, R. (2011). Development of a polyoxometallate-based photocatalyst assembled with cucurbit [6] uril via hydrogen bonds for azo dyes degradation. *J. Hazard. Mater.* 186, 948-951.
- [99] Heravia, M.M., Derikvand, F., Bamoharram, F.F. (2007). Highly efficient, four-component one-pot synthesis of tetrasubstituted imidazoles using Keggin-type heteropolyacids as green and reusable catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* 263, 112-114.
- [100] Mahmoodi, N.M., Oveisi, M., Asli, M.A., Rezvani, M.A., Valipour, A., (2017). Bi-amino surface functionalized polyoxometalate nanocomposite as an environmentally friendly catalyst. Synthesis and dye degradation. *Water Sci. Technol.* 75, 2381-2389.
- [101] Aleboye, A., Olya, M.E., Aleboye, H., (2009). Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate. *J. Hazard Mater.* 162, 1530-1535.
- [102] Xiang-Rong, X., Hua-Bin, L., Wen-Hua, W., Ji-Dong, G., (2005). Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere.* 59, 893-898.
- [103] Azmat, R., Mohammed, F.V., Ahmed, T., Tanwir, Q.-u-A., 2011. Pre-oxidative catalytic treatment of toluidine blue with potassium permanganate in acidic solution. *Front. Chem. China.* 6, 84-90
- [104] Baddenapalli, T., Gandu, V., (2015). Oxidative spectrophotometric determination of drugs using $Kmno_4$ and methyl orange as dye. *W. J. Pharmacy. Pharm. Sci.* 4, 869-880.
- [105] Nisar, M., Nosheen, S., Noreen, A., Majeed, I., Saleem, A., Sheikh, M.A., (2011). Comparison of various oxidative treatments for removal of reactive black CNN. *Afr J. Environ. Sci. Technol.* 5, 916-923.
- [106] Razi Khan, S., Ashfaq, M., Mubashir, Masood, S., (2016). Oxidation kinetics of crystal violet by potassium permanganate in acidic medium. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 90, 955-961.
- [107] Damm, J.H., Hardacre, C., Kalin, R.M., Walsh, K.P., (2002). Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by potassium permanganate. *Water Res.* 36, 3638-3646.
- [108] Inam, U., Shaukat, A., Muhammad, A., (2013). Degradation of Reactive Black B dye in wastewater using oxidation process. *Int. J. Chem. Biochem. Sci.* 4, 96-100.
- [109] Han, Q., Dong, W., Wang, H., Liu, T., Sun, F., Ying, Y., Yan, X., (2013). Effects of coexisting anions on decolorization of azo dye X-3B by ferrate (VI) and a comparative study between ferrate (VI) and potassium permanganate. *Sep. Purif. Technol.* 108, 74-82.

- [110] Guoting, L., Wang, N., Liu, B., Zhang, X., (2009). Decolorization of azo dye Orange II by ferrate (VI)-hypochlorite liquid mixture, potassium ferrate (VI) and potassium permanganate. *Desalination*. 249, 936-941.
- [111] Tian, S.H., Tu, Y.T., Chen, D.S., Chen, X., Xiong, Y., (2011). Degradation of acid Orange II at neutral pH using $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Chem. Eng J.* 169, 31-37.
- [112] Zabat, N., (2018). Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic oxidation based on wells-dawson Polyoxometalate catalyst. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manage.* 10, 10-16.
- [113] Wang, W., Yang, S., (2010). Photocatalytic degradation of organic dye methyl orange with phosphotungstic acid. *J. Water Resour. Prot.* 2, 979-983.
- [114] Ajoudanian, N., Nezamzadeh-Ejhieh, A., (2015). Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalixin. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 36, 162-169.
- [115] Esmaili-Hafshejani, J., Nezamzadeh-Ejhieh, A., (2016). Increased photocatalytic activity of Zn(II)/Cu(II) oxides and sulfides by coupling and supporting them onto clinoptilolite nanoparticles in the degradation of benzophenone aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 316, 194-203.
- [116] Bu, L., Shi, Z., Zhou, S., (2016). Enhanced degradation of Orange G by permanganate with the employment of iron anode. *Environmental Science and Pollution Research*. 24, 388-394.
- [117] Olya, M.E., Aleboye, H., Aleboye, A., (2012). Decomposition of a diazo dye in aqueous solutions by $\text{KMnO}_4/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process. *Prog. Color. Colo. Coat.* 5, 41-46.
- [118] Reza, K.M., Kurny, A., Gulshan, F., (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetite + H_2O_2 + UV process. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 7, 325-329.
- [119] Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthive, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *J. Hazard. Mater.* 89, 303-317.
- [120] Domínguez, J.R., Beltrán, J., Rodríguez, O., (2005). Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) for dyes treatment. *Catal. Today*. 101, 389-395.
- [121] Muthukumar, M., Sargunamani, D., Selvakumar, N., Nedumaran, D., (2004). Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation. *Indian J. Chem. Technol.* 11, 612-616.
- [122] Nezamzadeh-Ejhieh, A., Ghanbari-Mobarakeh, Z., (2015). Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 668-676.

- [123] Derikvandi, H., Nezamzadeh-Ejeh, A., (2017). Designing of experiments for evaluating the interactions of influencing factors on the photocatalytic activity of NiS and SnS₂: Focus on coupling, supporting and nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.* 490, 628-641.
- [124] Senobari, S., Nezamzadeh-Ejeh, A., (2018). A comprehensive study on the enhanced photocatalytic activity of CuO-NiO nanoparticles: designing the experiments. *J. Mol. Liq.* 261, 208-217.
- [125] Azmat, R., Yasmeen, B., Uddin, F., (2007). Kinetics of methylene blue reduction with oxalic acid by visible spectrophotometric method. *Asian J. Chem.* 19, 1115-1121.
- [126] Doré, M., 1989. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. TEC. DOC. Lavoisier (editeur), Paris, France 50.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail de thèse était de préparer, caractériser et étudier l'activité catalytique d'un catalyseur à base de polyoxotungstates de type Dawson incorporé aux métaux de transitions (Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{2+}) dans la réaction d'oxydation de l'indigo carmin et du méthyle orange par deux oxydants différents (H_2O_2 et KMnO_4).

Le but de l'incorporation de ces cations métalliques au polyoxotungstate lacunaire P_2W_{17} était d'améliorer la performance catalytique de ce dernier. Ce type de matériaux a été choisi pour cette étude à cause de son activité et sa stabilité en catalyse homogène.

L'ensemble de polyoxotungstates préparés a été caractérisé par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Les analyses effectuées par spectroscopies IR et UV-Vis ont montrées que tous les POMs préparés à partir de l'espèce mère saturée $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$ confirment la présence des bandes vibrationnelles caractéristiques de l'anion de type Dawson. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé également la pureté et la structure cristalline des POMs préparés et leur isomérisation α , notamment dans le catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$. La composition chimique nécessaire a été vérifiée par une analyse élémentaire EDX qui réaffirme la présence de tous les éléments chimiques contenu dans ce catalyseur.

L'analyse MEB a montré une spécificité différente de la morphologie et de la microstructure des trois POMs synthétisés.

Dans la partie expérimentale, nous avons étudié la dégradation de deux colorants à structure différente, le premier est indigoïde (indigo carmin), le deuxième est azoïque (méthyle orange) par deux systèmes homogènes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) et ($\text{KMnO}_4/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$). Cette dégradation a été effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles OH^\bullet générés à partir de H_2O_2 et l'ion de permanganate MnO_4^- provenant du KMnO_4 dans le milieu réactionnel.

Les résultats obtenus dans cette partie d'oxydation catalytique, ont montré que la dégradation des solutions aqueuses contenant les colorants anioniques, était possible par les systèmes catalytiques exploités.

Les essais menés dans cette étude ont démontré que le procédé de dégradation était efficace avec le catalyseur de type polyoxométallate utilisé $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, ce dernier a révélé une très bonne activité catalytique avec les deux oxydants utilisés pour la dégradation de ces colorants anioniques.

L'étude de dépollution des solutions de l'indigo carmin et du méthyle orange par les deux systèmes catalytique, a montré que l'efficacité et la cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux à savoir : le pH du milieu, la concentration d'oxydant utilisé, la concentration du catalyseur $P_2W_{17}Co$, la température et la concentration initiale du colorant.

La valeur du pH de la solution colorée traitée, a influé considérablement sur les performances du procédé catalytique, la valeur optimale du pH était égale à 3 pour les deux systèmes utilisés. Cette valeur correspondait à la vitesse optimale de la décomposition du peroxyde d'hydrogène pour la production des radicaux hydroxyles OH^\bullet pour le système ($H_2O_2/P_2W_{17}Co$). Quant à l'oxydation par $KMnO_4$ cette valeur (pH=3) nous a permis d'atteindre un potentiel d'oxydation (E°) élevé. Cette valeur aussi appartient à l'intervalle de stabilité de ce type des polyoxométallates.

La concentration des oxydants utilisés a présenté un effet important sur la dégradation des deux colorants. La concentration optimale pour H_2O_2 était de 0,154 M, et celle de $KMnO_4$ était de 0,02 mM. Dans cette étude on a remarqué que l'excès de ces oxydants ne joue pas un rôle positif sur l'efficacité de dégradation, d'où il favorise des réactions indésirables, ou bien la production d'un excès de produits intermédiaires toxique notamment l'ion de manganèse Mn^{2+} .

Pour le catalyseur utilisé $P_2W_{17}Co$, on a remarqué que sa concentration influe sur la réaction d'oxydation due à l'effet de ses sites actifs. Les concentrations optimales choisies étaient de 0,3mM pour le système ($H_2O_2/P_2W_{17}Co$) et 0,2 mM pour le système ($KMnO_4/P_2W_{17}Co$). Cependant, une augmentation de la concentration en catalyseur au-delà de ces valeurs, diminue la cinétique et l'efficacité de dégradation, vu que l'excès en catalyseur piège les radicaux hydroxyles OH^\bullet d'un côté, ou peut être la conséquence des réactions parasites indésirables consommant les radicaux hydroxyles. Cet excès met les molécules de colorant en suspension avec les molécules du catalyseur, ce qui rend la collision des molécules de l'agent oxydant (OH^\bullet/MnO_4^-) logiquement très difficile.

La concentration de colorant aussi a joué un rôle important sur la dégradation. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation de la concentration de la solution en colorant diminue l'efficacité de dégradation, à cause de la couverture des sites actifs du catalyseur $P_2W_{17}Co$ par les molécules des colorants accumulés, ce qui réduit l'activité catalytique du catalyseur. Pour une concentration initiale de 5mg/L on a obtenu une efficacité de 81,95 %

et 94,31% pour le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) et 75,40 % et 66,10 % pour le système ($\text{KMnO}_4/\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) en vue de la dégradation d'IC et MO respectivement.

Pour les deux systèmes, l'augmentation de la température n'entraîne pas une augmentation du taux de dégradation, dans l'intervalle compris entre 25 et 60°C, donc le choix de la température ambiante (25°C) était logique pour des raisons économiques.

Le catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ a démontré absolument une meilleure efficacité que les autres polyoxométallates testés dans les mêmes conditions optimales citées précédemment.

Les évolutions spectrales de l'oxydation des deux colorants, par les deux oxydants H_2O_2 et KMnO_4 en présence du catalyseur $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ ont confirmé que ces systèmes ont la propriété de détruire facilement les doubles bandes C=C et N=N dans les composés indigoïdes et azoïques.

Concernant la présence des ions inorganiques dans les solutions étudiés, on a déduit que la présence des ions chlorures inhibe la dégradation des deux systèmes, alors que les ions sulfates ralentissent seulement la cinétique de réaction pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{H}_2\text{O}_2$) et inhibent la dégradation pour le système ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}/\text{KMnO}_4$).

Le recyclage du catalyseur $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ par plusieurs cycles a confirmé sa stabilité et sa robustesse, ce qui donne une valeur importante à ce travail, grâce à la facilité de récupération et aussi pour les propriétés avantageuses de ce catalyseur.

En perspective, il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie, qui pourra être comme suit :

- ✓ Synthèse de nouveaux polyoxométallates de la famille de Dawson.
- ✓ Caractérisation des polyoxométallates par autres moyens d'analyse.
- ✓ Application du catalyseur avec autre oxydants comme le persulfate et le dichromate
- ✓ Application du catalyseur ou autre synthétisés dans le domaine de la photocatalyse en vue de la dépollution des effluents organiques.
- ✓ Etude de la dégradation d'un effluent provenant des rejets textiles en cas réel.
- ✓ Etude de la possibilité de dégradation des solutions contenant deux ou plusieurs colorants.
- ✓ Application de ces systèmes pour la dégradation d'autres colorants ou d'autres composés organiques présents dans les rejets industriels.

