



Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Année 2015

Département de Génie des Procédés

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type  
DAWSON**

*Option :*

**Génie Chimique**

**Par**

**BALASKA Adel**

**DIRECTEUR DE THESE : SAMAR Mohamed El-Hadi    Professeur    Université BM - Annaba**

**DEVANT LE JURY**

<b>PRESIDENT :</b>	HAMDAOUI Oualid	Professeur	Université BM - Annaba
<b>EXAMINATEURS :</b>	EL BERRICHI Fatma Zohra	Professeur	Université de Guelma
	MEDJRAM Mohamed Salah	Professeur	Université de Skikda
	REZGUI Yacine	Professeur	Université d'Oum El bouaghi
	DERRADJI Ahmed	Professeur	Université de BM - Annaba

## **Remerciements**

*En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Mr SAMAR Mohamed El-Hadi, Professeur à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour avoir dirigé ce travail, pour son aide tout au long de ces années de travail en commun. Merci pour ces conseils, orientations et ses encouragements qui m'ont permis de progresser, et d'élargir mon champ de vision du travail de recherche.*

*Une très grande reconnaissance va au Professeur HAMDAOUI Oualid, à l'université de Badji Mokhtar-Annaba, pour l'honneur qu'il nous fait de présider le jury de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements au Professeur EL BERRICHI Fatma Zohra de l'Université de Guelma d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter ses critiques tant contractives.*

*Je remercie chaleureusement le Professeur MEDJRAM Mohamed Salah, de l'université de Skikda, pour avoir bien voulu examiner ce travail et d'apporter ces conseils congruentes.*

*Comme je remercie infiniment le Professeur REZGUI Yacine, de l'université Oum El bouaghi, d'avoir accepté de prendre part à l'appréciation de ce travail et d'apporter ses suggestions congruentes.*

*Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance au Professeur DERRADJI Ahmed de l'université Badji Mokhtar-Annaba, et je le remercie d'avoir accepté de juger ce travail et d'apporter ses remarques aussi constructives et pertinentes.*

*Un remerciement assez spécial à tout le personnel de l'URASM, en particulier Dr: Bouhouche, Chouchane, Bendjama ainsi que Adel Boudiaf, Hichem Maouche, Daoud Idiou et Kaddour Gherfi... Que l'ex-chercheur Yazid Laib soit vivement remercié pour ses encouragements constants.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui mon aidé de près ou de loin.*

## Résumé

Ce travail porte sur l'utilisation des hétéropolyacides (HPA) de type Dawson comme nouveaux catalyseurs pour la photodégradation des polluants organiques en milieu aqueux. En effet, l'activité catalytique des HPA a été étudiée pour la photodégradation du phénol sous l'effet d'irradiation UV à 254 nm.

En premier temps, les catalyseurs sont synthétisés par substitution des formes acides  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  et  $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$  par les cations métalliques suivants:  $Fe^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cs^{2+}$  et  $Co^{2+}$ . La structure et la formulation des différents HPA sont déterminées par analyse élémentaire et caractérisation spectroscopique (R.M.N  $^{31}P$  et IR-TF).

Ensuite, les activités catalytiques des HPA :  $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}O_{61}, 16H_2O$ ,  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62}, 19H_2O$ ,  $H_7VP_2W_{17}O_{62}, 14H_2O$  et  $H_5FeP_2W_{12}Mo_6O_{61}, 10H_2O$  ont été examinées par une série d'essais de dégradation de solutions de phénol. Les essais de dégradation sont réalisés à température ambiante dans un réacteur photochimique équipé d'une pompe assurant la circulation continue de la solution de phénol en boucle fermée dans le système de dégradation. La dégradation du phénol a été suivie précisément grâce aux deux techniques d'analyses (CLHP et COT).

Les HPA ont montré une meilleure activité catalytique dans des conditions acides. La cinétique de dégradation est très rapide et les catalyseurs sont plus efficaces à un pH optimum égal à 2. L'augmentation de la concentration initiale du polluant favorise la réactivité des agents oxydants ceci est mis en évidence par la cinétique de dégradation devenant plus rapide. Les HPA à base de vanadium et de césium montrent une efficacité catalytique relativement meilleure en comparaison aux autres catalyseurs. Dans les conditions optimales le phénol est complètement dégradé au bout de 40 et 45 min en présence de  $10^{-3}$  M de  $H_7VP_2W_{17}O_{62}, 14H_2O$  et  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62}, 19H_2O$  respectivement.

Par ailleurs, l'effet d'inhibition de quelques ions inorganiques sur la photodégradation du phénol tels que les chlorures et les sulfates a été étudié. L'inhibition des chlorures sur la vitesse de réaction d'oxydation du phénol est plus significative.

**Mot clés:** HPA de type Dawson ; catalyse homogène ; dégradation photocatalytique ; composés organiques ; phénol.

### Abstract

This work related to the use of Dawson-type heteropolyacids (HPA) as new catalysts for the photodegradation of organic pollutants in aqueous medium. Indeed, the catalytic activity of HPA was studied for the photodegradation of phenol under UV-illuminated condition at 254 nm.

In the first time, the catalysts are synthesized by substitution of the acid forms  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  and  $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$  by the following metal cations:  $Fe^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cs^{2+}$  et  $Co^{2+}$ .

The structures and formulations of several HPA are determined by elemental analysis, spectroscopic characterization ( $^{31}P$  N.M.R and FT-IR).

Next, the catalytic activity of HPA :  $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}O_{61},16H_2O$ ,  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62},19H_2O$ ,  $H_7VP_2W_{17}O_{62},14H_2O$  et  $H_5FeP_2W_{12}Mo_6O_{61},10H_2O$  are examined by a series of degradation experiments of phenol solutions. The experiments of degradation were carried out at ambient temperature in a photochemical reactor equipped by a pump for the continuous circulation of phenol solution in closed loop in the degradation system. The decomposition of phenol was studied precisely using two analytic techniques (CLHP and COT).

These HPA were shown a better catalytic activity under acidic conditions. Kinetic of phenol degradation is faster and the catalysts are more effective with an optimum pH of 2. The increasing of the pollutant initial concentration favors the reactivity of oxidizing agents this is focused on the kinetics of degradation which is becoming faster.

Vanadium and cesium substituted - HPA are shown best catalytic efficiency compared to other catalysts. Under the optimal conditions, phenol is completely degraded within 40 and 45 min in presence of  $10^{-3}$  M of  $H_7VP_2W_{17}O_{62},14H_2O$  and  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62},19H_2O$ , respectively.

Moreover, the inhibitory effect of same inorganic ions on the photodegradation of phenol such as chlorides and sulfides were studied. The inhibitory action of chlorides in the rates of the oxidation reaction of phenol is more significant.

**Keywords:** Dawson-type HPA; homogeneous catalysis; photocatalytic degradation; organic compounds; phenol.

## ملخص

هذا العمل يدخل في إطار استخدام مركبات من نوع داوسون (HPA) كمحفزات كيميائية جديدة على تقنية التحلل الضوئي قصد إزالة الملوثات العضوية المنحلة في الماء. لذلك قمنا باستعراض النشاط التحفيزي لHPA (أحماض متعددة غير متجانسة) باستخدامها في عملية التفكك الضوئي للفينول تحت مفعول الأشعة فوق البنفسجية ذات طول موجي يساوي 254 نانومتر.

في المرحلة الأولى قمنا باصطناع المحفزات بواسطة تفاعلات استبدال الكاتيونات المعدنية التالية:  $Fe^{3+}$ ،  $V^{5+}$ ،  $Cs^{2+}$  و  $Co^{2+}$  على كل من الحمضين:  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  و  $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ .

تحديد بنية وصيغة مختلف المحفزات تم بإخضاعها للتحليل العنصري والتوصيف الطيفي ( $R.M. N^{31}P$  و IR-TF).

بعد ذلك قمنا بتقييم النشاط التحفيزي للمواد المتحصل عليها على غرار:  $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}O_{61}, 16H_2O$ ،  $H_3,5Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62}, 19H_2O$ ،  $H_7VP_2W_{17}O_{62}, 14H_2O$  و  $H_5FeP_2W_{12}Mo_6O_{61}$  عبر سلسلة من التجارب بتطبيقها على عملية تفكك الفينول. وقد تم إجراء تجارب التفكك تحت درجة حرارة الجو العادية مفاعل ضوئي مجهز بمضخة تقوم بضخ محلول الفينول بشكل مستمر في حلقة مغلقة من وإلى المفاعل. وقد تمت دراسة تحلل الفينول بدقة باستخدام اثنين من التقنيات التحليلية هما COT و CLHP.

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن أفضل نشاط تحفيزي لهذه المركبات لها كان في الأوساط الحمضية، حيث كانت حركية تفكك الفينول أسرع و المحفزات كانت أكثر فاعلية في درجة حموضة مثلى = 2. الزيادة في التركيز الابتدائي للفينول عزز أكثر من تفاعلية العوامل المؤكسدة حيث كانت حركية تفكك الفينول أسرع.

المواد المحفزة التي تحوي الفاناديوم والسيزيوم أظهرت كفاءة أفضل مقارنة بالمحفزات الأخرى. تحت الظروف المثلى و بإضافة  $10^{-3}$  مول/لتر من كل محفز، التفكك التام للفينول تم في غضون 40 دقيقة بوجود المحفز الذي يحوي الفاناديوم و45 دقيقة بوجود المحفز الذي يحوي السيزيوم.

علاوة على ذلك، تمت دراسة تأثير تثبيط بعض الأنيونات غير العضوية على عملية التفكك، على غرار الكلوريدات والكبريتيدات. كانت الكلوريدات الأكبر تأثيراً في سرعة تفكك الفينول.

**الكلمات المفتاحية:** أحماض متعددة غير متجانسة من نوع داوسون ؛ الحفز المتجانس ؛ التفكك بالحفز الضوئي ؛ المركبات العضوية ؛ الفينول.

## Table des matières

Remerciements.....	I
Résumé. ....	II
Abstract.....	III
ملخص .....	IV
Table des matières.....	V
Liste des tableaux.....	X
Liste de figures.....	XI
Liste des abréviations.....	XVI
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

### ***PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE***

#### ***Chapitre I***

##### ***Généralités sur les hétéropolycomposés de type Dawson***

<b>I-1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I-2 Historique.....</b>	<b>3</b>
<b>I-3 Classification des hétéropolycomposés .....</b>	<b>4</b>
I-3.1 Les isopolyanions $[M_mO_y]^{p-}$ .....	6
I-3.2 Les hétéropolyanions $[X_rM_mO_y]^{q-}$ .....	6
I-3.3 Structure de Keggin $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ .....	6
I-3.4 Structure de Dawson $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ .....	7
I-3.5 Structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$ .....	8
I-3.6 Structure de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ .....	8
I-3.7 Les polyoxométallates géants.....	9

<b>I-4 Synthèse et propriétés des HPA de Dawson.....</b>	<b>9</b>
I-4.1 Synthèse des HPA de Dawson.....	9
I-4.1 Propriétés des HPA de Dawson.....	10
I-4.1.1 Propriétés structurales.....	11
I-4.1.2 Stabilité thermique.....	13
I-4.1.3 Propriétés acido-basiques.....	13
I-4.1.4 Propriétés oxydoréductrices .....	14
I-4.1.5 Propriétés catalytiques.....	15
I-4.1.6 Propriétés photocatalytiques.....	18
<b>I-5 Conclusion .....</b>	<b>19</b>

## **Chapitre II**

### **Généralités sur les phénols et les procédés de dégradation**

<b>II-1 Introduction.....</b>	<b>20</b>
<b>II-2 État d'art sur les phénols.....</b>	<b>20</b>
II-2.1 Historique.....	20
II-2.2 Définition.....	20
II-2.3 Classification des phénols.....	21
II-2.3.1 Les phénols simples.....	21
II-2.3.2 Les polyphénols.....	22
II-2.4 Propriétés du phénol.....	23
II-2.4.1 Propriétés physicochimiques .....	23
II-2.4.2 Propriétés oxydantes.....	24
II-2.4.3 Propriétés acido-basiques.....	24
II-2.5 Impacts environnementaux des effluents contaminés par le phénol et leur toxicité.....	25
II-2.5.1 Impact sur les eaux.....	25
II-2.5.2 Impact sur le sol.....	26
II-2.5.3 Impact sur l'atmosphère.....	26

<b>II-3 Les procédés de dégradation.....</b>	<b>27</b>
II-3.1 Procédés classiques.....	27
II-3.1.1 Procédés biologiques.....	27
II-3.1.1.1 Biodégradabilité du phénol.....	27
II-3.1.1.2 Procédés de dégradation biologique.....	28
II-3.1.2 Incinération.....	28
II-3.1.3 Oxydation à voie humide.....	29
II-3.1.4 Chloration et ozonation.....	29
II-3.2 Procédés d'oxydation avancés POA.....	30
II-3.2.1 Mécanismes de formation des radicaux hydroxyles et leurs réactivités..	31
II-3.2.2 Principaux procédés d'oxydation avancés.....	33
II-3.2.2.1 Procédés non photochimiques.....	35
II-3.2.2.1.1 Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ).....	35
II-3.2.2.1.2 Les procédés électrochimiques.....	40
II-3.2.2.1.2.1 Oxydation anodique.....	40
II-3.2.2.1.2.2 Procédé électro-Fenton.....	42
II-3.2.2.1.3 Procédés sonochimiques.....	43
II-3.2.2.2 Procédés photochimiques.....	44
II-3.2.2.2.1 Principe de la photolyse UV-254.....	45
II-3.2.2.2.2 Procédés photochimiques homogènes.....	46
II-3.2.2.2.2.1 Photolyse directe.....	47
II-3.2.2.2.2.2 Procédé $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV.....	47
II-3.2.2.2.2.3 Procédé $\text{O}_3$ / UV.....	48
II-3.2.2.2.2.4 Procédé photo Fenton.....	48
II-3.2.2.2.3 Procédés photocatalytiques hétérogènes.....	49
<b>II-4 Conclusion.....</b>	<b>50</b>

**PARTIE EXPERIMENTALE**

**Chapitre III**

**Synthèse et caractérisation des catalyseurs**

<b>III-1 Introduction.....</b>	<b>51</b>
<b>III-2 Synthèse des catalyseurs.....</b>	<b>51</b>
III-2.1 Préparation du sel hétéropolyanionique $K_6P_2W_{18}O_{62},nH_2O$ .....	51
III-2.2 Préparation du sel hétéropolyanionique $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},nH_2O$ .....	52
III-2.3 Préparation de la forme acide des hétéropolyanions saturés.....	52
III-2.4 Préparation des hétéropolyacides substitués.....	53
<b>III-3 Détermination des structures des HPA préparés.....</b>	<b>54</b>
III-3.1 Composition chimique .....	54
III-3.2 Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	55
III-3.3 Caractérisation par R.M.N du $^{31}P$ .....	58
<b>III-5 Conclusion .....</b>	<b>61</b>

**Chapitre IV**

**Etude de la dégradation photocatalytique du phénol en présence des**

**HPA de Dawson**

<b>IV-1 Introduction.....</b>	<b>62</b>
<b>IV-2 Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques.....</b>	<b>62</b>
IV-2.1 Réactifs chimiques utilisés dans ce travail.....	62
IV-2.2 Le photoréacteur.....	63
IV-2.3 Méthodes analytiques.....	64
IV-2.3.1 Chromatographie en phase aqueuse à haute performance.....	64

IV-2.3.2 Mesure du carbone organique total.....	65
IV-2.4 Protocoles des essais.....	66
IV-2.5 Expressions de résultats.....	67
<b>IV-3 Résultats et discussion.....</b>	<b>68</b>
IV-3.1 Activité photocatalytique des HPA et effet de l'irradiation par UV.....	68
IV-3.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux.....	70
IV-3.2.1 Effet de la concentration initiale en phénol.....	70
IV-3.2.2 Effet du pH de la solution.....	74
IV-3.2.3 Effet de la quantité de catalyseur.....	81
IV-3.2.4 Choix du débit de recirculation de la solution.....	85
IV-3.3 Effet des différents sels sur la dégradation du phénol.....	88
IV-3.3.1 Effet des ions sur la dégradation du phénol par photolyse seule.....	88
IV-3.3.2 Effet des ions chlorure sur la dégradation du phénol par les systèmes HPA/UV.....	91
IV-3.3.3 Effet des ions sulfate sur la dégradation du phénol par les systèmes HPA/UV.....	93
IV-3.3.4 Discussion.....	97
IV-3.4 Etude de la minéralisation du phénol.....	98
<b>IV-4 Conclusion.....</b>	<b>106</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>107</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>110</b>
<b>Annexes</b>	

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II-1	Propriétés physicochimiques du phénol	23
II-2	Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	31
II-3	Constantes de vitesse de réaction des $\bullet\text{OH}$ avec différentes matières organiques en milieu aqueux	33
II-4	Principaux procédés d'oxydation avancée	34
III-1	Analyses élémentaires des HPA synthétisés	54
III-2	Fréquences de vibration en IR des différents HPA	58
IV-1	Réactifs chimiques utilisés	62
IV-2	Effet de l'addition des HPA sur la photolyse du phénol	69
IV-3	Vitesses initiales lors de la dégradation du phénol par différents systèmes catalytiques HPA/UV	73
IV-4	Vitesses initiales pour différentes doses de l'HPA	83
IV-5	Vitesses initiales pour différents débits de recirculation	87
IV-6	Vitesses initiales à différentes concentrations de chlorure et efficacité de dégradation à un temps d'irradiation de 60 min	96
IV-7	Taux d'abattement du COT par différents systèmes de dégradation à un temps d'irradiation de 2h	102
IV-8	Taux d'abattement du COT par différents systèmes HPA/UV, effet de $\text{Cl}^-$	103

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I-1	Structures primaire, secondaire et tertiaire de l'HPC	4
I-2	Tableau périodique de HPC	5
I-3	Structures des isopolyanions: a : $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ , b : $[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$	6
I-4	Représentation polyédrale et éclatée du cluster de Keggin $[\alpha-PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	7
I-5	Représentation polyédrale et éclatée du cluster de Dawson $[\alpha-P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$	7
I-6	Représentation polyédrale et éclaté du cluster d'Anderson $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$	8
I-7	Représentation polyédrale et éclatée de l'isooptyanion de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$	8
I-8	Représentation polyédrale de clusters polymolybdates [35]: a): $Mo_{154}$ ; b): $Mo_{132}$	9
I-9	a) Description de la structure de Dawson ; b) : Représentation des jonctions de type $\alpha$ et $\beta$	11
I-10	Différents atomes d'oxygène de la structure de Dawson	12
I-11	Différents dérivés de la structure de Dawson $\alpha-[As_2W_{18}O_{62}]$ obtenus en solution aqueuse en fonction du pH	14
I-12	Mécanisme proposé pour la réduction du Cr (VI) en présence de POM et Al Evolution du pH en fonction de la vitesse d'agitation rapide	19
II-1	Structure moléculaire du phénol	21
II-2	Effet oxydant de l'air sur le phénol	24
II-3	Stabilité de résonance de l'ion phénolate	25
II-4	Chemin réactionnel lors de la dégradation électrochimique de phénol	41
II-5	Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton	43
II-6	Classification des rayonnements et les spectres électromagnétiques correspondants	46
III-1	Spectre IR de l'HPA $H_6P_2W_{18}$	56

Figure		Page
III-2	Spectre IR de l'HPA $H_6P_2W_{12}Mo_6$	56
III-3	Spectre IR de l'HPA $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}$	56
III-4	Spectre IR de l'HPA $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}$	57
III-5	Spectre IR de l'HPA $H_7VP_2W_{17}$	57
III-6	Spectre IR de l'HPA $H_5FeP_2W_{12}Mo_6$	57
III-7	Spectre RMN du $^{31}P$ de $H_5FeP_2W_{12}Mo_6$	59
III-8	Spectre RMN du $^{31}P$ de l'HPA $H_7VP_2W_{17}$	59
III-9	Spectre RMN du $^{31}P$ de l'HPA $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}$	60
III-10	Spectre RMN du $^{31}P$ de l'HPA $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}$	60
IV-1	Montage expérimental du photoréacteur utilisé	63
IV-2	Schéma du procédé de dégradation	64
IV-3	Photographie de la chaîne chromatographique <i>Merck-Hitachi</i>	65
IV-4	Photographie de l'analyseur de COT <i>Elimentar LiquiTOC II</i>	66
IV-5	Effet de rayonnement UV et des catalyseurs dans la photodégradation du phénol : $[C_0]=1,06mM$ , $[HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	68
IV-6	Efficacité de dégradation du phénol par chaque système de dégradation : $[C_0]=1,06mM$ , $[HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $t=60$ min, $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	69
IV-7	Photodégradation du phénol en présence de Fe-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : $[Fe-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	70
IV-8	Photodégradation du phénol en présence de Fe-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : $[V-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	71
IV-9	Photodégradation du phénol en présence de Fe-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : $[Cs-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	71
IV-10	Photodégradation du phénol en présence de Fe-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : $[Co-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ , $pH=2,5$ et $T=25^\circ C$	72
IV-11	Cinétique de dégradation du phénol par le procédé Fe-HPA/UV. Effet du pH: $[C_0]=1,06$ mM, $[Fe-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ et $T=25^\circ C$	74

Figure		Page
IV-12	Cinétique de dégradation du phénol par le procédé V-HPA/UV. Effet du pH: $[C_0]=1,06$ mM, $[V\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M et $T=25^\circ\text{C}$ Evolution du pH en fonction	75
IV-13	Cinétique de dégradation du phénol par le procédé Cs-HPA/UV. Effet du pH: $[C_0]=1,06$ mM, $[Cs\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M et $T=25^\circ\text{C}$ Evolution du pH en fonction	75
IV-14	Cinétique de dégradation du phénol par le procédé Co-HPA/UV. Effet du pH: $[C_0]=1,06$ mM, $[Co\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M et $T=25^\circ\text{C}$ Evolution du pH en fonction	76
IV-15	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Fe-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $[Fe\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M, $t=60$ min et $T=25^\circ\text{C}$	76
IV-16	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de V-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $[V\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M, $t=60$ min et $T=25^\circ\text{C}$	77
IV-17	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Cs-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $[Cs\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M, $t=60$ min et $T=25^\circ\text{C}$	77
IV-18	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Co-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $[Co\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$ M, $t=60$ min et $T=25^\circ\text{C}$	78
IV-19	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Fe-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $\text{pH}=2$ et $T=25^\circ\text{C}$	81
IV-20	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur V-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $\text{pH}=2$ et $T=25^\circ\text{C}$	82
IV-21	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Cs-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $\text{pH}=2$ et $T=25^\circ\text{C}$	82
IV-22	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Co-HPA: $[C_0]=1,06$ mM, $\text{pH}=2$ et $T=25^\circ\text{C}$	83
IV-23	Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV : $[C_0] = 1,06$ mM, $[Fe\text{-HPA}] = 12 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 2$ et $T = 25^\circ\text{C}$	85
IV-24	Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système V-HPA/UV : $[C_0] = 1,06$ mM, $[V\text{-HPA}] = 10 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 2$ et $T = 25^\circ\text{C}$	86
IV-25	Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV : $[C_0] = 1,06$ mM, $[Cs\text{-HPA}] = 10 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 2$ et $T = 25^\circ\text{C}$	86
IV-26	Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV : $[C_0] = 1,06$ mM, $[Co\text{-HPA}] = 10 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 2$ et $T = 25^\circ\text{C}$	87

*Liste des figures*

Figure		Page
IV-27	Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par photolyse seule, efficacités du traitement à t=120 min : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	89
IV-28	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la concentration de chlorure: $[C_0]=1,06$ mM, t=120 min, pH=2 et T = 25°C	89
IV-29	Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par photolyse seule, efficacités du traitement à t=120 min : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	90
IV-30	Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la concentration de sulfate: $[C_0]=1,06$ mM, t=120 min, pH=2 et T = 25°C	90
IV-31	Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV: $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	91
IV-32	Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système V-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	92
IV-33	Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Cs-HP A/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	92
IV-34	Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	93
IV-35	Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	94
IV-36	Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système V-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	94
IV-37	Effet de la concentration de sulfate sur de dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	95
IV-38	Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV : $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T = 25°C	95
IV-39	Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA : $[COT_0]=76,12$ mg/L, $[C_0]=1,06$ mM, pH=2 et T=25°C	99
IV-40	Taux d'abattement du COT par différents procédés: $[COT_0]=76,12$ mg/l, $[C_0]=1,06$ mM, t=60 min, pH=2 et T=25°C	99
IV-41	Effet des ions chlorure sur l'abattement du COT au cours du temps de d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA : $[COT_0]=76,12$ mg/L, $[C_0]=1,06$ mM, $[Cl^-]=0,75$ g/L, pH=2 et T=25°C	100

Figure		Page
IV-42	Taux d'abattement du COT par différents systèmes catalytiques en présence de chlorure : $[COT_0]=76,12$ mg/L, $[C_0]=1,06$ mM, $[Cl^-]=0,75$ g/L, pH=2 et $T=25^\circ C$ ; ■ : à t=60 min en présence de $Cl^-$ , ■ : à t=180min en présence de $Cl^-$ et □: à t=60min sans $Cl^-$	100
IV-42	Effet des ions sulfate sur l'abattement du COT au cours du temps de d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA : $[COT_0]=76,12$ mg/L, $[C_0]=1,06$ mM, $[SO_4^{2-}]=1$ g/L, pH=2 et $T=25^\circ C$	101
IV-43	Taux d'abattement du COT par différents systèmes catalytiques en présence de sulfate $[COT_0]=76,12$ mg/L, $[C_0]=1,06$ mM, $[SO_4^{2-}]=1$ g/L, pH=2 et $T=25^\circ C$ ; ■ : à t=60 min en présence de $SO_4^{2-}$ , ■ : à t=180min en présence de $SO_4^{2-}$ et □: à t=60min sans $SO_4^{2-}$	101
IV-44	Mécanisme réactionnel de la dégradation du phénol	104
IV-45	Évolution du pH d'une solution au cours du temps de traitement par différents systèmes HPA/UV : $[COT_0]=76,12$ mg/l, $[C_0]=1,06$ mM et $T=25^\circ C$	105

## Liste des abréviations

HPC : HétéroPolyComposé

POM : PolyOxoMétallate

HPA : HétéroPolyAcide

Fe-HPA : HétéroPolyAcide substitué en Fer

V-HPA : HétéroPolyAcide substitué en Vanadium

Cs-HPA : HétéroPolyAcide substitué en Césium

Co-HPA : HétéroPolyAcide substitué en Cobalt

OVH : Oxydation par Voie Humide

Zimpro : ZIMermann Process

POA : Procédés d'oxydation avancés

TOA : Techniques d'oxydation avancés

ZSM-5 : Zeolite Socony Mobil-5

SNTZS : Supported Nano-TiO<sub>2</sub> / ZSM-5 / Silica gel

ESH : Électrode Standard à Hydrogène

BDD : Boron Doped Diamond

EDS : Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

IR : Infra Rouge

IR-TF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

RMN <sup>31</sup>P : Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore

UV : Ultra Violet

HPA/UV : UV assisted with HPA

CLHP : Chromatographie Liquide à haute Performance

COT: Carbone Organique Total

3-D : Trois dimensions



# Introduction générale

---

## **Introduction générale**

La catalyse par les hétéropolyacides (HPA) est un domaine d'une importance croissante. Ces dernières années. Ils attirent l'attention dans le monde et dans de nombreux nouveaux développements en cours, à la fois dans le domaine de la recherche et de la technologie.

Parmi ces hétéropolyacides, les HPA de type Dawson ont suscité un intérêt comme catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation catalytique, en raison de la variété de leurs propriétés chimiques, tels que leurs potentiels redox, acidité et solubilité dans divers milieux. Ces derniers peuvent être finement adaptés par le choix des éléments constitutifs de la structure et des éléments de substitution appropriés.

L'un des domaines d'utilisation de ces composés est la catalyse où ils ont récemment attiré l'attention vers l'oxydation des matières organiques.

Depuis long temps, la présence de matières organiques dans les eaux de rejets industriels constituait un problème environnemental sévère si elles sont rejetées sans traitement dans le milieu récepteur. Pour le cas des phénols, leurs rejet est indésirable en raison de leurs fortes actions, leurs toxicités et leurs odeurs désagréables produites particulièrement lors de la chloration de l'eau.

Le traitement des rejets industriels contenant le phénol se fait généralement par voie biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Même pour l'incinération, les problèmes économiques et surtout écologiques sont discutables. Malgré la disponibilité d'une grande gamme de technologies de traitement, actuellement plusieurs industries ne traitent pas les eaux de rejets correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées. Beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles séries de techniques de dégradation des matières organiques plus respectueuses de l'environnement tels que les procédés d'oxydation avancés (POA). Particulièrement, les procédés photocatalytiques sont en pleine expansion car ils permettent la dégradation de polluants organiques toxiques. Le photocatalyseur couramment utilisé est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Cependant, la photocatalyse homogène par les polyoxométallates (POM) apparaît aussi aujourd'hui également comme une technique prometteuse [1].

En effet, l'objectif de cette thèse est donc d'utiliser les HPA de Dawson comme photocatalyseurs homogènes pour la dégradation du phénol en milieu aqueux. En effet, les activités catalytiques d'une série des HPA de type Dawson ont été examinées par le suivi de la cinétique de dégradation du phénol en fonction du temps d'irradiation. Aussi, les effets de quelques paramètres sur l'efficacité et la cinétique de dégradation du phénol ont été étudiés à savoir la concentration initiale du phénol, le pH initial du milieu, la dose des catalyseurs, le débit de recirculation de la solution et les ions inorganiques.

Cette thèse est structurée en deux parties comportant quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une mise au point de la bibliographie de quelques structures classiques des HPC, quelques généralités sur les différentes propriétés des composés de Dawson et les différentes étapes de synthèse ainsi que leurs applications catalytiques dans plusieurs domaines.

Dans le deuxième chapitre, nous avons complété l'étude bibliographique en présentant les différentes propriétés du phénol, leur classification et leur impact environnemental dans l'écosystème. Les techniques de traitement de rejets industriels contaminés par les phénols avec leurs mécanismes. Les procédés d'oxydation avancés sont spécifiquement détaillés.

Le troisième chapitre comporte, les préparations des sels de Dawson. Elles sont présentées d'une façon détaillée à partir de composés lacunaires jusqu'à l'introduction des cations métalliques afin d'obtenir des HPA contenant des métaux substitués. Nous nous sommes orientés vers la synthèse et la caractérisation des HPA à base de fer, cobalt, césium et vanadium.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation photochimique du phénol en présence des HPA préparés. Une étude d'optimisation des paramètres opératoires sera effectuée. Le mécanisme de réaction d'inhibition par les ions sulfates et chlorures sera aussi examiné. En effet, les efficacités de dégradation et la minéralisation du phénol sont aussi étudiées ainsi que les résultats d'étude cinétique sont discutés pour évaluer la performance de chaque catalyseur.

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



## Partie bibliographique

---



Chapitre I :

---

Les hétéropolycomposés de Dawson

## I Généralités sur les hétéropolycomposés de Dawson

### I-1 Introduction

Les hétéropolycomposés HPC (les polyoxométallates POM) sont des espèces cristallines. Ils se présentent sous forme de structures tridimensionnelles infinies constituant une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène sous forme d'oxoanions  $[\text{MO}_x]^{n-}$ . La condensation de divers oxoanions présents en solution conduit à la formation de polyanions [2]. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente de M, les atomes métalliques s'associent autour de l'oxoanion et la polycondensation conduit alors à la formation d'un composé appelé hétéropolyanion  $[\text{X}_r\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ . Le métal M représente d'une façon générale l'atome de W, de Mo, de V, etc. L'hétéroélément X est en général un atome de phosphore, d'arsenic ou même un élément non métallique [3].

Les HPC constituent une vaste famille de composés aux multiples propriétés. Dans cette section nous nous sommes intéressés à l'HPA de type Wells-Dawson (abrégié par Dawson) dont nous présentons brièvement la méthode de synthèse et les différentes propriétés des composés de Dawson accompagnées par ses applications surtout catalytiques.

### I-2 Historique

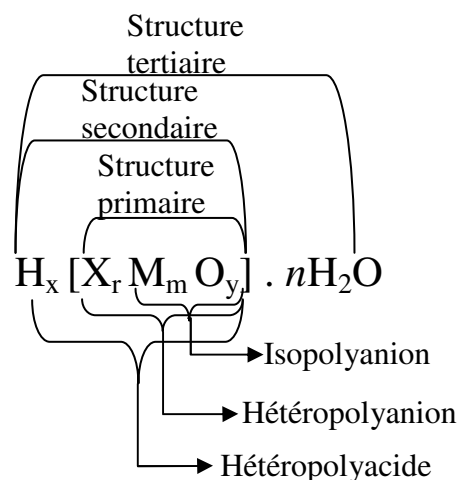
Le premier HPC est connu depuis près de deux siècles. Il est synthétisé par Berzelius [4] en 1826. Il fut un précipité cristallin d'une couleur jaune tel que le phosphomolybdate d'ammonium  $((\text{NH}_3)_3 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}])$ . Une solution en  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  était plus tard utilisée par Svanberg et Struve [5] 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[6] 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 [7,8]. Au milieu du XXe 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 [9] puis résolue par Dawson en 1953 [10] dont il détermina la structure de l'isomère  $\alpha$ - $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , ensuite Strandberg [11] et D'Amour [12] confirmèrent cette structure, en basant leurs études

sur les composés de molybdates  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ . En 1948, Evans [13] décrit la structure dite d'Anderson [14] d'HPC à base de molybdène  $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$  afin de généraliser la structure d'Anderson par  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ . En parallèle, Lindqvist en 1952 [15] représenta la formule générale de l'HPA par  $[M_6O_{19}]^{n-}$ . Enfin, la structure de  $[X_5W_{30}O_{110}]^{14-}$  a été déterminée par Preyssler [16] suite à la synthèse de l'anion  $[Na(H_2O)P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ .

Bien que les HPC 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 [17] a été consacré à l'étude de ces espèces. Quelques années après Briand *et al.* [18] 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* [19-22] ; Contant *et al* [23-27] ont orienté leurs travaux vers la synthèse et l'étude des propriétés de ces composés. Jusqu'aujourd'hui l'étude et la chimie des HPC continuent à se développer, à la fois comme une science de chimie pure, ou bien dans un autre contexte multidisciplinaire tels que la nanotechnologie, les matériaux électroniques, les matériaux supramoléculaires, les surfaces, les capteurs, les colloïdes, la biologie, la médecine et d'autres domaines qui sont trop vastes et approfondis [8].

### I-3 Classification des hétéropolycomposés

Avant de présenter leurs classifications, il est nécessaire de distinguer la structure primaire de la structure secondaire et tertiaire. La structure hiérarchique de ces structures a été également établie par plusieurs études. On prend l'exemple d'Okuhara *et al* [28] qui ont révélé des détails sur les structures primaires, secondaires et tertiaires de HPC (figure I-1).



**Figure I-1** : Structures primaire, secondaire et tertiaire de l'HPC

Généralement, la structure de base d'une molécule de polyoxoanion elle-même est considérée comme une structure primaire, c'est-à-dire les hétéropolyanions et les isopolyanions. Par contre la structure secondaire est formée par coordination entre les polyoxoanions à l'aide des protons acides et/ou des cations comme dans le cas des hétéropolyacides. La structure tertiaire est formée lorsque les molécules constituant la structure secondaire s'assemblent en agrégat nanocristallin, dont les oxoanions polymériques ont tendance aussi à se polycondenser en milieu acide afin de former des clusters anioniques géants [29].

Les structures d'HPC sont très variées et diverses. La figure I-2 présente une classification détaillée de plusieurs HPC. Elle explique aussi comment chaque structure est reliée avec les autres afin de constituer un tableau dit « tableau périodique de polyoxométallates ».

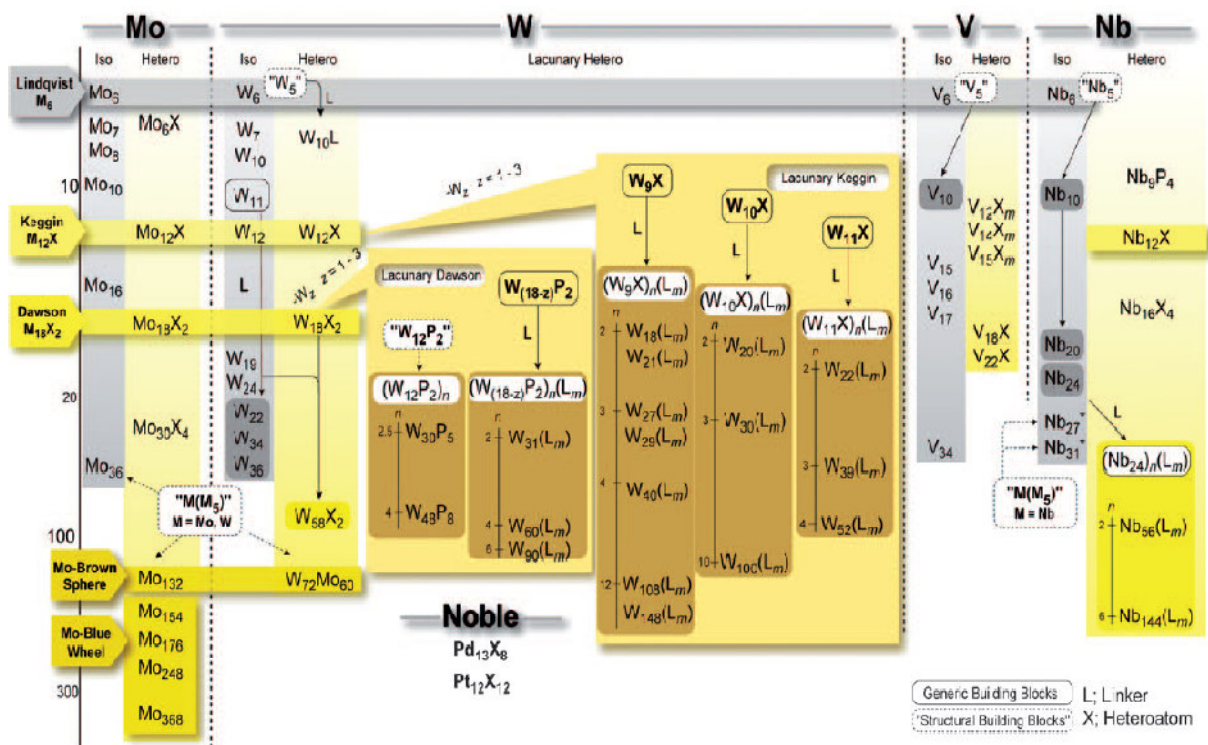
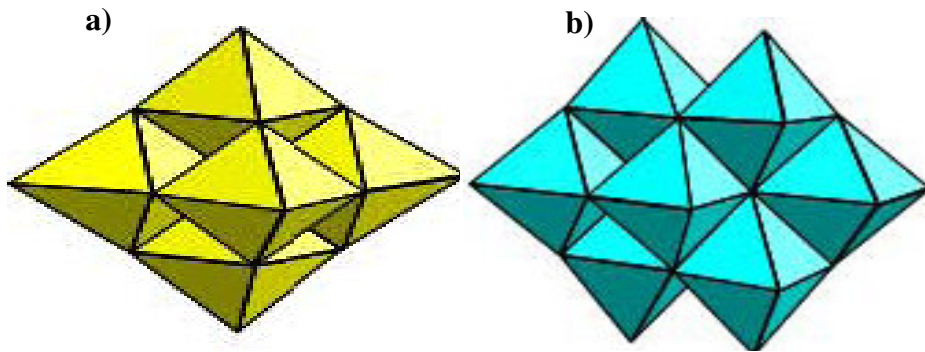


Figure I-2 : Tableau périodique de HPC [30]

Dans ce tableau dit périodique, la classification est basée sur la haute nucléarité des composés. Ce tableau périodique représente deux structures générales telles que: les isopolyanions et les hétéropolyanions, d'une part. D'une autre part, dans chaque structure, les octaèdres et les tétraèdres contenant l'hétéroatome sont reliés de manières différentes. Par conséquent, quatre grandes familles classiques ont été plus particulièrement étudiées, telles que la structure de Keggin, Dawson, Anderson et de Lindqvist. Parfois, la polycondensation de l'HPC conduit à la formation des clusters géants.

### I-3.1 Les isopolyanions $[M_mO_y]^{p-}$

Ils sont des oxydes constitués de 5 à 6 atomes de métal de transition [8]. On obtient des isopolyanions, lorsque la condensation d'oxoanions a lieu entre des atomes de même nature, dont la condensation apparaît par acidification du milieu avec création de ponts entre les atomes métalliques et élimination de molécules d'eau [3] ; la figure I-3, représente quelques structures :



**Figure I-3 :** Structures des isopolyanions [31]: a :  $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ , b :  $[\beta-Mo_8O_{26}]^{4-}$

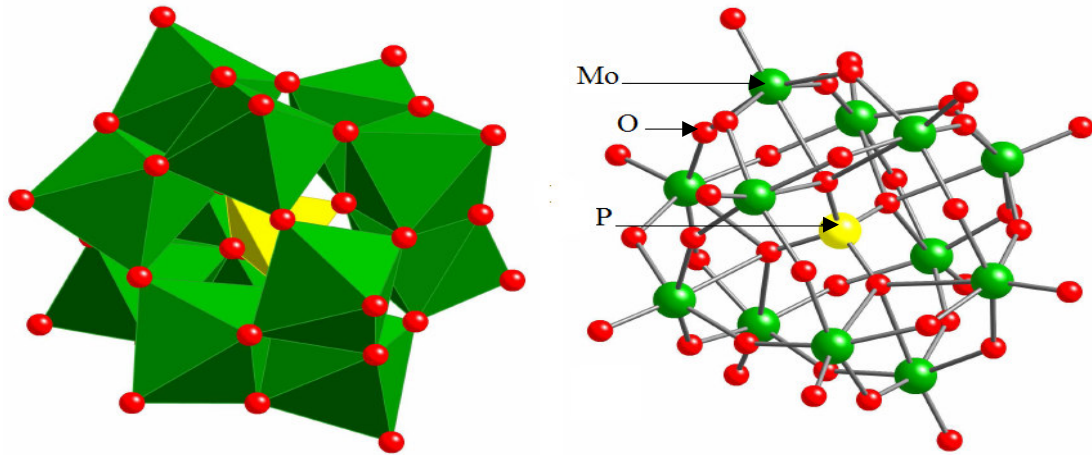
### I-3.2 Les hétéropolyanions $[X_rM_mO_y]^{q-}$

Ils constituent une grande variété structurale d'assemblages d'octaèdres des oxoanions ( $MO_6$ ). Chaque anion contient un certain nombre d'oxoanion, reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces [8]. Ils se caractérisent par le rapport M/X du nombre d'atomes métalliques à l'atome central. On obtient ainsi de nombreux composés en variant : l'hétéroatome X, les atomes M ainsi que le rapport M/X (12, 11, 9, 6...), dont uniquement la variation des hétéroatomes qui sont plus de 60 métaux de transition et des éléments non métalliques et qui peuvent donner plusieurs types d'HPA [8].

### I-3.3 Structure de Keggin $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$

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

octaèdres de groupement  $M_3O_{13}$  est lié à l'hétéroélément central. Au total, les quatre groupements  $M_3O_{13}$  rassemblés autour de l'hétéroélément central forment  $(XO_4)M_{12}O_{36}$  [3]. Il existe à priori quatre isomères de type Keggin possibles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ ). La figure I-4 illustre un exemple d'une représentation polyédrale et une autre éclatée du cluster  $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .

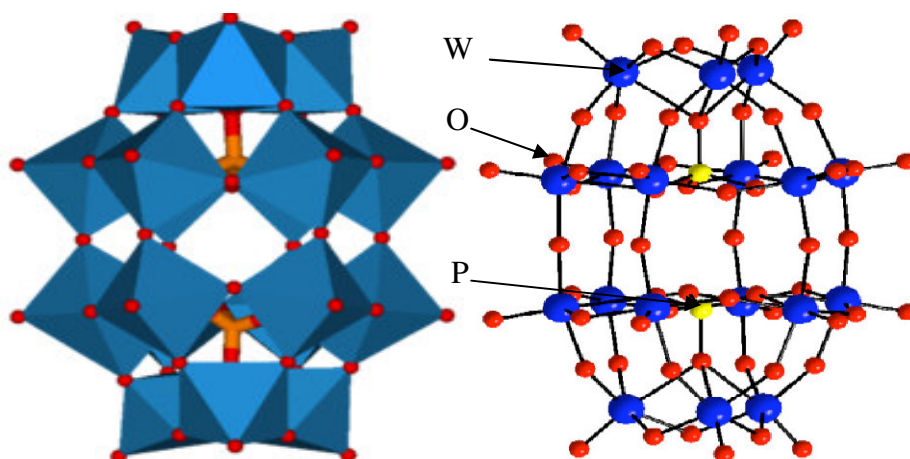


**Figure I-4:** Représentation polyédrale et éclatée du cluster de Keggin  $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  [32]

### I-3.4 Structure de Dawson $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$

L'assemblage de deux monomères de la forme  $[XM_9O_{34}]^{m-}$  conduit à la formation d'un dimère de formule générale  $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$  dit de Dawson (le rapport  $M/X = 18/2$ ).

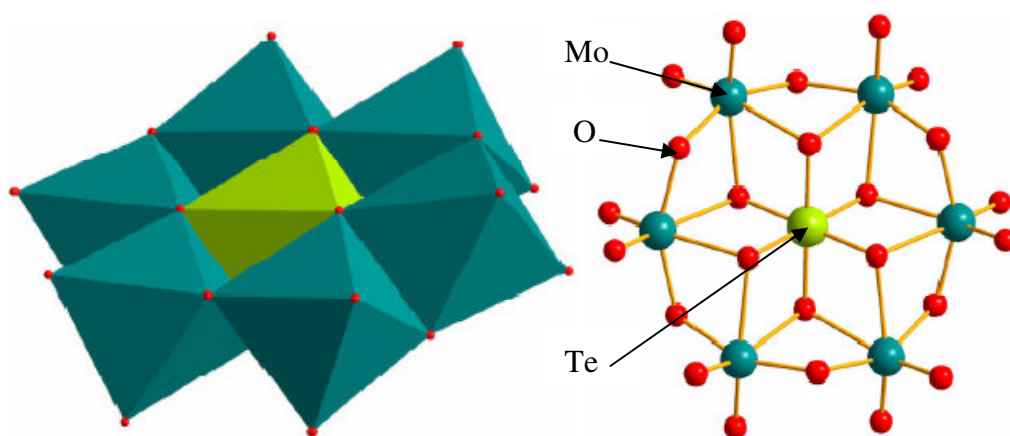
De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent cinq isomères ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) dont les deux principaux sont  $\alpha$  et  $\beta$ . La figure I-5 présente un exemple d'une représentation polyédrale et une autre éclatée du cluster  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ .



**Figure I-5:** Représentation polyédrale et éclatée du cluster de Dawson  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  [33]

### I-3.5 Structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$

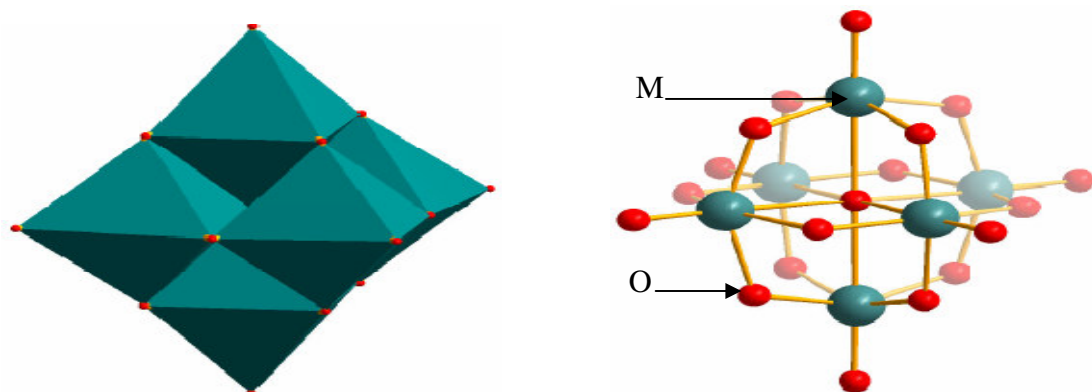
L'hétéropolyanion d'Anderson se présente comme une structure plane hexagonale composée d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. L'octaèdre central est entouré d'une couronne de six groupes octaédriques  $MO_6$ . Chaque  $MO_6$  partage une arête avec chacun de ses deux  $MO_6$  voisins et une autre arête avec l'octaèdre  $XO_6$  ou  $X(OH)_6$ . Les octaèdres sont tous déformés par rapport à l'octaèdre régulier symétrique de façon à étirer la molécule radialement vers les oxygènes extérieurs de l'anion. Une telle distorsion peut certainement résulter de la répulsion mutuelle des atomes métalliques chargés puisqu'il n'y a pas d'autre interaction entre ces atomes [34]. La figure I-6 est une représentation polyhédrale et éclatée du premier cluster d'Anderson  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ .



**Figure I-6:** Représentation polyhédrale et éclatée du cluster d'Anderson  $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$  [35]

### I-3.6 Structure de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$

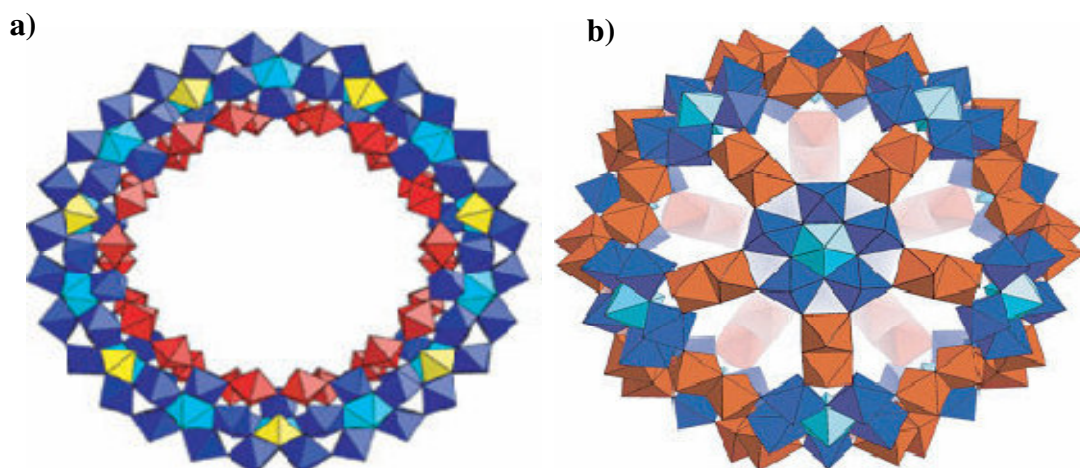
Les composés de type Lindqvist sont des isopolyanions résultant de la fusion de six octaèdres  $MO_6$  possédant un atome d'oxygène en commun. L'environnement des six centres de M est identique et il y a seulement un atome d'oxygène terminal autour de chaque atome M [34]. La figure I-7 explique bien la structure de Lindqvist.



**Figure I-7:** Représentation polyhédrale et éclatée de l'isopolyanion de Lindqvist  $[M_6O_{19}]^{n-}$  [35]

### I-3.7 Les polyoxométallates géants:

Les structures primaires des HPC et les quatre familles présentées précédemment constituent les structures les plus couramment étudiées dans la littérature. Cependant, la chimie des POM est très vaste, et des structures diverses et variées ont pu être synthétisées, comme en témoigne l'exemple de POM géants. Ils sont des clusters de grosses masses moléculaires. On prend le cas de clusters à base de molybdène, dont ses compositions étaient inconnues jusqu'à l'année 1995, Müller et ses collègues [36] ont rapporté la synthèse de ces clusters à partir d'une solution de molybdène et la caractérisation structurale de ces composés. L'équipe a synthétisé en 1995 une première « roue moléculaire », POM géant contenant 154 atomes de molybdène Mo<sub>154</sub> (Mo-Bleu Whell) de formule chimique [Mo<sub>154</sub>O<sub>462</sub>H<sub>14</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]<sup>28-</sup> (figure I-8.a). Par une modification du pH et une augmentation de l'agent de réduction, le même groupe a pu synthétiser en 1999 [37] un autre cluster sphérique géant Mo<sub>132</sub> (Mo-Brown Sphere) de formule chimique [Mo<sub>132</sub>O<sub>372</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>30</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>72</sub>]<sup>42-</sup> [31,37] (figure I-8.b).



**Figure I-8:** Représentation polyédrale de clusters polymolybdates [35]: a): Mo<sub>154</sub>; b): Mo<sub>132</sub>

Après ces travaux, les recherches dans le domaine de synthèse des HPC possédant des tailles plus grandes n'ont en effet pas cessé de progresser.

## I-4 Synthèse et propriétés des HPA de Dawson

### I-4.1 Synthèse des HPA de Dawson

Généralement, la méthode de synthèse la plus courante implique la dissolution d'oxoanions [MO<sub>x</sub>]<sup>n-</sup> qui après acidification s'assemblent en arrangement moléculaire d'unité octaédrique MO<sub>6</sub>. Pour les composés de Dawson, les groupes d'octaèdres WO<sub>6</sub> ou/et MoO<sub>6</sub>, sont incorporés avec un ou plusieurs hétéroatomes ; le plus souvent le phosphore P.

Ce dernier est entouré par les atomes d'oxygène des octaèdres  $MO_6$ . Les hétéropolanions de Dawson sont synthétisés par dissolution d'une solution aqueuse contenant les oxoanions ( $WO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ) dans un acide contenant l'hétéroatome désiré qui est généralement l'acide phosphorique concentré  $H_3PO_4$ . Après l'ajout des sels contenant l'oxyde de tungstène ou/et de molybdène dans la solution de l'acide phosphorique, les sels d'hétéropolyanions peuvent être précipités directement sous l'effet de la température et par un ajout successif des sels de type  $ACl$  ( $A = K, NH_4, \dots$ ) suivi d'un refroidissement et d'une filtration.

L'hétéropolyacide désiré est obtenu par acidification de l'hétéropolyanion en utilisant une solution d'acide chlorhydrique. Le composé désiré est souvent isolé par une méthode d'extraction au diéthyléther. L'addition d'éther dans la solution acidifiée contenant l'anion donne, après agitation efficace, trois phases :

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

L'éthérate est ensuite hydrolysé par ajout d'une solution aqueuse. Deux phases apparaissent: l'une aqueuse contenant l'HPA et l'autre éthérée quasiment pure.

Après filtration et évaporation, des cristaux d'HPA de grande pureté sont alors récupérés de la solution aqueuse. Généralement, plusieurs structures de Dawson peuvent être obtenues selon plusieurs variantes. Pour une structure désirée, la synthèse dépend de : la nature de l'addenda et de l'élément de substitution, du pH de la solution et de la concentration des ions de polyanion.

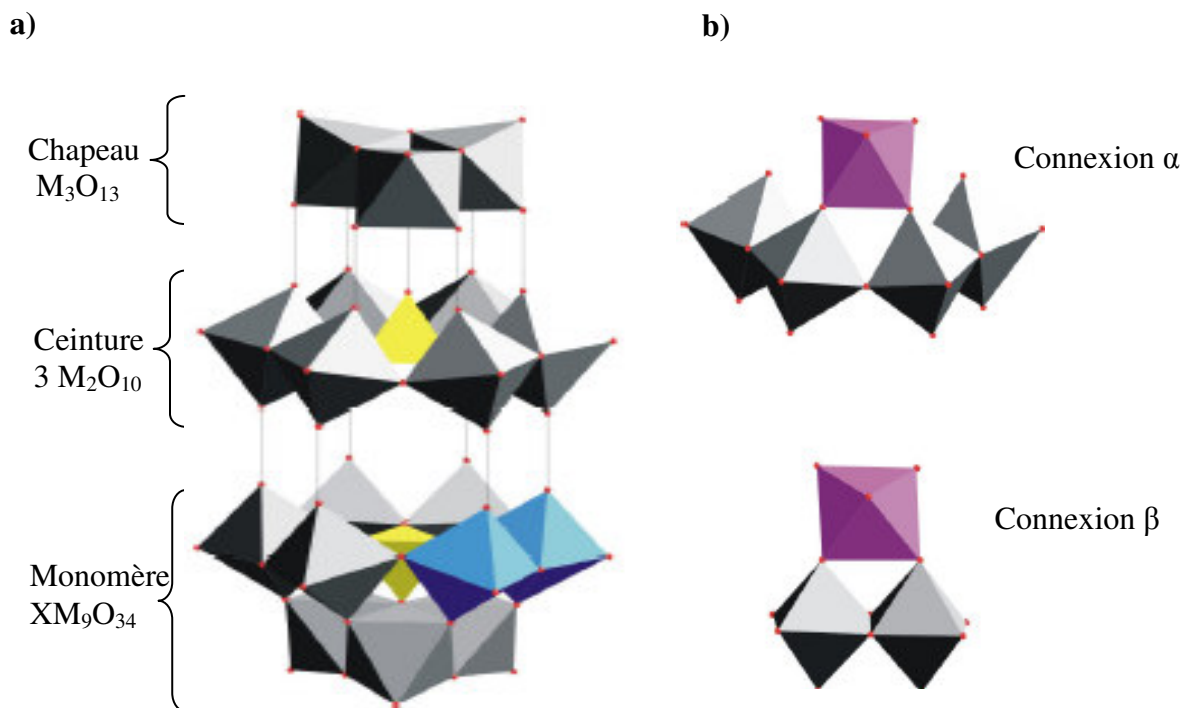
#### **I-4.2 Propriétés des HPA de Dawson**

Les HPA de Dawson présentent des structures et des caractéristiques remarquables qui leur permettent d'être l'objet de nombreuses études. Depuis les travaux de Strandberg [11] et D'Amour [12], l'étude de la structure de ces composés, de leurs propriétés structurales, oxydo-réductrices, photochimiques, anti corrosifs, ...et surtout leurs potentiels catalytiques, connaissent un essor considérable.

### I-4.2.1 Propriétés structurales

La structure de l'HPA de Dawson a une symétrie identique de groupe de points  $D_{3h}$  (symétrie tétraédrique). Les informations fournies par cette structure sur la nature de l'ensemble des octaèdres, sont non seulement la distinction géométrique de HPA de Dawson par rapport aux autres HPA mais aussi la distinction entre le sommet (chapeau) et les régions équatoriales (ceinture) dans l'HPA de Dawson lui-même ce qui produit une exhibition de différentes zones dans la structure [39].

Comme le montre la figure I-9.a ; la liaison entre les deux monomères étant assurée par la mise en commun de six atomes d'oxygène. Chacun de ces monomères est un édifice constitué d'un tétraèdre central  $XO_4$  autour duquel sont assemblés en un groupe de  $M_3O_{13}$  comme le type Keggin, appelé chapeau, et trois dimères  $M_2O_{10}$  formant la ceinture. Le groupement dimétallique  $M_2O_{10}$  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 [1].



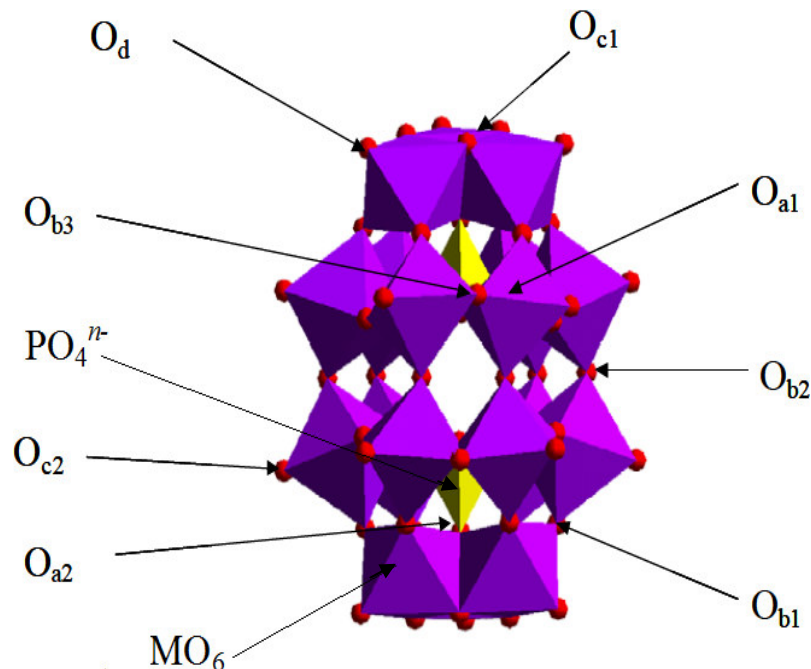
**Figure I-9:** a) Description de la structure de Dawson ; b) : Représentation des jonctions de type  $\alpha$  et  $\beta$  [1]

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  $\alpha$ , tandis que lorsque chaque octaèdre du chapeau est lié à un seul dimère  $M_2O_{10}$  de la ceinture, la connexion est de type  $\beta$  (voir Figure I-9. b).

Selon la répartition des atomes d'oxygène dans la structure de l'HPA on peut distinguer 8 types d'atome O comme le montre la figure I-10:

- ❖ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{a1}$  communs à chaque tétraèdre et aux 2 octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$  ;
- ❖ 2 atomes d'oxygène notés  $O_{a2}$  communs à chaque tétraèdre et aux 3 octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$  ;
- ❖ 12 atomes d'oxygène notés  $O_{b1}$  réalisant la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$  et  $M_3O_{13}$  ;
- ❖ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{b2}$  réalisant la jonction par les sommets entre les groupements  $M_2O_{10}$  ;
- ❖ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{b3}$  réalisant la jonction entre les octaèdres des groupements  $M_2O_{10}$  ;
- ❖ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{c1}$  communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$  ;
- ❖ 6 atomes d'oxygène notés  $O_{c2}$  communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_2O_{10}$  ;
- ❖ 18 atomes d'oxygène notés  $O_d$  reliés à un seul centre métallique M (oxygènes terminaux).

Les hétéroatomes P sont piégés à l'intérieur de la cavité formée par 9 octaèdres  $MO_6$  constituant la cage.



**Figure 10 :** Les différents atomes d'oxygène de la structure de Dawson [40]

Selon Wells [9], les molécules d'eau sont arrangées entre les ions de l'hétéropolyanion et associées avec les ions  $H^+$  pour faire la cohésion entre les ions obtenus afin de former l'hétéropolyacide de Dawson.

### I-4.2.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique varie beaucoup d'un hétéropolycomposé à un autre, en fonction du rapport X/M, de la structure, du nombre et de la nature des addendas. Elle est le plus souvent évaluée à partir des courbes d'analyse thermique qui reflètent un phénomène dynamique fortement dépendant des paramètres cinétiques [40].

Généralement les HPA sont des composés hydratés dont, deux types de molécules d'eau contenues dans l'HPA peuvent être éliminées sous l'effet d'une augmentation de température tel que: l'eau de cristallisation assez peu liée et l'eau de constitution qui correspond à la perte des protons de l'acide avec les atomes d'oxygène de l'HPA de Dawson, dont la structure se décompose en quelques oxydes comme  $WO_3$ ,  $P_2O_5$  ou  $MoO_3$  ou bien se détruire sous l'effet du traitement thermique à température trop élevée.

Briand et al en 2000 [41] ont fait le traitement thermique pendant 8h du composé  $H_6P_2W_{18}O_{62}$ . La structure se décomposait en  $WO_3$ - $P_2O_5$  à une température de  $700^\circ C$ . En effet, des pics de DRX correspondant à la phase  $W_{18}$ - $P_2O_5$  ont été enregistrés. Aussi, le traitement à  $600^\circ C$  du composé  $\alpha/\beta$ - $K_6 P_2W_{18}O_{62}$  a montré que sa structure se décompose en trois composés: le composé de Keggin  $PW_{12}O_{40}$ ,  $P_2O_5 \cdot 18WO_3$  et  $WO_3$ - $P_2O_5$ - $K_2O$ .

### I-4.2.3 Propriétés acido-basiques

Du fait de leur grande ionicité, les HPA possèdent l'avantage de pouvoir être solubles en milieux aqueux et organiques. Une étude établie par Briand et al en 2002 [42] sur la stabilité à l'hydrolyse du sel d'ammonium de Dawson  $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62}$  a démontré que l'ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  n'est pas stable en milieu aqueux pour des périodes de temps prolongées. Plus tard en 2003 la même équipe [18] a montré que les sels d'ammonium et de potassium à base de tungstène  $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62}$  et  $K_6P_2Mo_{18}O_{62}$  sont stables à pH compris entre 3 et 6.

La protonation des hétéropolyanions conduit à la formation d'hétéropolyacides, qui sont de très forts acides de Brønstedt possédant des propriétés acido-basiques intéressantes. La majorité des travaux de recherche a été consacrée qu'à l'étude de l'acidité des HPA. Timofeeva [43] a trouvé que les constantes d'acidité ( $pK_a = -\log K_a$ ) de plusieurs HPA parmi les quels les HPA  $H_6P_2W_{18}O_{62}$  et  $H_6P_2Mo_{18}O_{62}$  sont clairement plus fortes que la majorité des acides habituels ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HBr$ ) ainsi que les acides plus forts comme  $HClO_4$ .

Les propriétés acido-basiques des HPA peuvent être expliquées non seulement par leur forte acidité de Brønstedt mais également en tenant compte aussi de l'acidité de Lewis. Pope [19] a démontré que les ions  $\alpha/\beta$ - $P_2W_{18}O_{62}^{n-}$ ,  $As_2W_{18}O_{62}^{n-}$ ,  $P_2Mo_{18}O_{62}^{n-}$  et  $As_2Mo_{18}O_{62}^{n-}$  sont

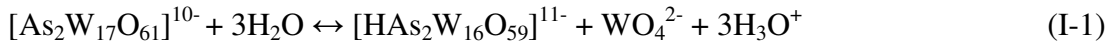
capable de recevoir jusqu'à six électrons par anion dans les milieux neutres ou acides (à pH <3) [18]. Selon Briand et al [18], la réduction des HPA à base de molybdène est plus facile à ceux à base de tungstène. Par conséquent, les addendas dans l'HPA constituent potentiellement des sites acides de type Lewis.

#### I-4.2.4 Propriétés oxydoréductrices

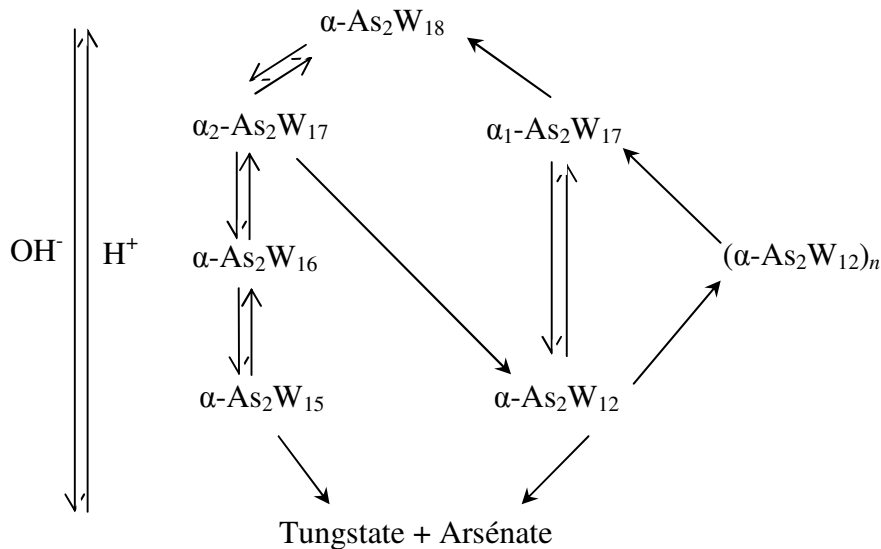
En solution, les HPA sont des espèces capables d'échanger des électrons par plusieurs mécanismes réactionnels. Les propriétés red-ox sont fonction du milieu, de la nature de l'addenda, de l'hétéroatome et du contre cation.

Contant et Thouvenot [44] ont étudié les propriétés oxydo-réductrices du tungstoarsénate HPA de type Dawson par les méthodes polarographiques.

A partir de différentes valeurs de  $pK_a$  et de différents pH obtenus, ils ont montré que l'équilibre  $[As_2W_{17}O_{61}]^{10-} / [HAS_2W_{16}O_{59}]^{11-}$  peut être représenté par l'équation suivante :



Ils ont présenté aussi l'ensemble des relations existant entre les différentes espèces lacunaires dérivant de  $\alpha$ - $[As_2W_{18}O_{62}]$  par le mécanisme schématisé dans la figure I-11.



**Figure I-11** : Différents dérivés de la structure de Dawson  $\alpha$ - $[As_2W_{18}O_{62}]$  obtenus en solution aqueuse en fonction du pH [44]

On remarque que les propriétés oxydoréductrices de ces composés changent en fonction du pH de milieu dont plusieurs réactions misent en jeu et l'ionisation de l'HPA se font de différentes manières et donnent plusieurs espèces lacunaires selon la basicité et l'acidité du

milieu. Le composé  $\alpha$ -[As<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup> possède la même structure établie à celle du composé phosphorique ainsi que les mêmes dérivés. Donc on peut considérer que les processus de synthèse et les propriétés oxydo-réductrices sont voisins [44]. D'une autre part, des travaux récents ont été réalisés afin d'étudier les propriétés red-ox des HPA de Dawson par des méthodes électrochimiques. Les potentiels de réduction des HPA H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub> et H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub> ont été mesurés par rapport à l'électrode d'hydrogène par Park et al [45]. Ils ont obtenu des valeurs différentes: -0,525V pour le tungstate HPA et -0,076V pour le molybdate HPA. Ces résultats montrent l'influence de l'addenda sur les propriétés red-ox de l'HPA.

Récemment, Park et al en 2010 [46] ont étudié l'influence de la substitution de l'HPA de Dawson H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub> par différents cations sur le potentiel de réduction. Ils ont montré que le potentiel de réduction des HPA substitués diminue en fonction de l'électronégativité des éléments de substitution. Le potentiel de réduction diminue comme suit: H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub><Ta-HPA<Nb-HPA<V-HPA.

#### I-4.2.5 Propriétés catalytiques

La majorité des hétéropolycomposés sont appliqués dans le domaine de la catalyse dont environ 80-85% de brevets. Des travaux dans la littérature ont été consacrés pour l'investigation de l'activité catalytique des HPC [47].

A travers plusieurs applications catalytiques en phase homogène ou hétérogène, en solution aqueuse, solvant organique et même en phase gazeuse, les propriétés catalytiques des HPA de Dawson ont été exploitées en particulier, leur structures particulières, leur forte acidité de Brönsted, leurs propriétés redox, leurs stabilités thermiques et leurs bonnes solubilités surtout dans l'eau en comparaison avec des sels classiques.

Depuis de nombreuses années, les hétéropolycomposés font l'objet d'une attention soutenue, car ils interviennent dans des processus industriels importants. Le champ d'application de ces composés est vaste. Il a touché la synthèse organique et la dépollution des eaux, aussi les propriétés inhibitrices des sels de Dawson ont été exploitées dans le domaine biomédical pour développer des médicaments anti-tumoraux, antibiotiques,...etc.

Quelques applications catalytiques de l'HPC de Dawson peuvent être présentées comme suit :

❖ **Synthèse organique** : les applications catalytiques des HPA de Dawson dans la synthèse sont très vastes. Dans les milieux organiques les HPA de Dawson sont généralement peu solubles que dans les solvants polaires. Leur faible solubilité conduit à leur utilisation comme catalyseur hétérogène dans plusieurs réactions de synthèses organiques.

Récemment, l'activité catalytique du sel de cérium (III) de l'acide phosphotungstique ( $\text{Ce}_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) de type Dawson a été évaluée par Xiaohua et al [48] par leur investigation dans la réaction de synthèse de l'acétate de n-butyle, obtenu par estérification de l'acide acétique par n-butanol. L'activité catalytique du catalyseur est comparée avec certains catalyseurs hétérogènes rapportés dans la littérature et utilisés dans la même synthèse. Il est indiqué que le présent catalyseur est plus efficace que les catalyseurs rapportés tels que  $\text{CePW}_{12}\text{O}_{40}$  [48,49],  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}/\text{SiO}_2$  [48,50] et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$  [48,51].

Par ailleurs, des HPA de Dawson ont été utilisés comme catalyseurs dans des réactions de synthèse en phase gazeuse. On prend le cas des HPA à base de vanadium. L'influence de la substitution du vanadium a été étudiée pour la déshydrogénation en phase vapeur du cyclohexanol [52]. Des différents HPA  $\text{H}_{6+x}\text{P}_2\text{Mo}_{18-x}\text{V}_x\text{O}_{62}$  ( $x = 0, 1, 2$  et  $3$ ) ont été utilisés et leur activité catalytique a été comparée à ceux des HPA de Keggin  $\text{H}_{3+x}\text{P}_2\text{Mo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ .

Il est obtenu que les HPA de Dawson montrent la meilleure activité catalytique. Le rendement de déshydrogénation diminue dans l'ordre suivant :  $\text{V}_2 > \text{V}_1 > \text{V}_3 > \text{V}_0$  pour les deux structures.

Les applications catalytiques des HPA de Dawson dans la synthèse sont très vastes. Les travaux de Briand et al [17] restent les plus riches travaux dans ce domaine.

❖ **Applications biomédicales et médicales:** un groupe de chercheurs à Paris en 1970 [53,54] a remarqué l'effet inhibiteur antiviral de l'acide silicotungstique ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) dont le surnageant de culture de cellule a été obtenu en présence de cet acide [55]. Plus tard, l'étude des propriétés antivirales est la plus avancée. Des tests in vivo et chez l'homme ont été effectués. De plus, les études des propriétés anti-tumorales, anti-biotiques et insulino-mimétiques démontrent clairement l'intérêt des HPC dans ces domaines.

En 2008, un groupe des chimistes et des biologistes [56] ont réalisé des travaux pour montrer l'effet de plusieurs polyoxométallates sur la protéine-kinase CK2 (enzyme hyper activée dans de nombreux cancers). Le rôle déterminant de cette enzyme dans le contrôle de la prolifération et de la survie cellulaire a été une cible importante pour la recherche de nouveaux médicaments. Ces travaux viennent d'être publiés dans la revue Chemistry and Biology par des chimistes de l'institut de chimie moléculaire (CNRS / UPMC) et des biologistes de l'institut de recherche en technologies et sciences pour le vivant de Grenoble (IRTSV-CEA) [56]. Ils ont montré que les POM inhibent spécifiquement et de façon très puissante la protéine-kinase CK2 dont ils ont obtenu le meilleur inhibiteur, la molécule molybdate de Dawson [ $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ ]<sup>6-</sup>. Ultérieurement, l'équipe a concentré ses études sur la

sélectivité inhibitrice de l'HPA  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  afin de déterminer le mécanisme biomédicale de ce composé qui permettra la conception de nouveaux médicaments.

Par ailleurs, les propriétés catalytiques des composés de Dawson ont été aussi investiguées dans la synthèse catalytique de quelques médicaments comme l'aspirine. Heravi et al [57] ont fait la synthèse de l'aspirine par acétylation de l'acide salicylique dans l'anhydride acétique en présence de plusieurs structures d'hétéropolyacides telles que la structure Preyssler, Keggin et Dawson. Ce composé présente un rendement de 91% pendant une courte durée de 30 min.

❖ **Dépollution des eaux** : parmi les applications aux problèmes de dépollution des eaux, les HPCs ont montré une activité catalytique pour la dégradation de matières organiques toxiques se trouvant dans les rejets industriels (colorants textile toxiques, pesticides...etc) et pour la diminution du taux de quelques matières minérales ne répondant pas aux normes imposés, comme le nitrite.

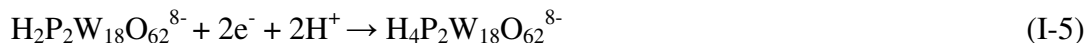
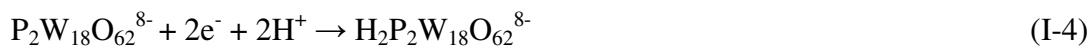
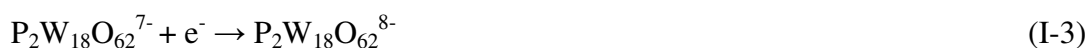
Les propriétés catalytiques et oxydo-réductives de la série de polyoxométallates tels que :  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ,  $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ ,  $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$  et  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  ont été investiguées par Toupis *et al* [58] pour la dégradation par photocatalytique d'un colorant azoïque tel que l'acide orange 7. En plus de l'étude des paramètres influençant et de l'activité catalytique de chaque HPA, les auteurs ont déterminé le potentiel redox de chaque HPA afin de montrer que les réactions d'oxydation-réduction sont thermodynamiquement possibles.

Plusieurs réactions de réductions électrocatalytiques du nitrite ont été étudiées en présence des différents catalyseurs. L'électrocatalyse de la transformation des ions nitrites en composés inoffensifs pour l'environnement ou même en composés énergétiquement intéressants reste un défi parce que ces processus nécessitent plusieurs électrons. L'HPA de Dawson est le meilleur choix dans ce cas.

Wang *et al* [59] ont élaboré par voie sol-gel une couche mince d'électrode modifiée par l'HPA de Dawson. Ils ont étudié leur performance pour la réduction électrocatalytique du nitrite en fonction du pH et de même leur stabilité à long terme.

La performance électrocatalytique est déterminée par méthode voltamétrie cyclique. La concentration de nitrite est suivie par une sonde ampérométrique.

La réaction électrocatalytique est étudiée pour des concentrations de nitrite allant de 0,02 à 0,34 mM dans un  $pH < 3$ . Les résultats présentent 4 pics de redox réversibles avec les valeurs de potentiels suivantes : +0,136, -0,025, -0,432 et -0,683 V qui correspondent à des réactions d'oxydation-réduction par :  $e^-$ ,  $e^-$ ,  $2e^-$  et  $2e^-$ , respectivement. Par conséquent, les réactions électrochimiques sur l'électrode modifiée peuvent être écrites comme suit [59]:



Selon Wang et ses collègues l'électrode modifiée présente un comportement électrocatalytique meilleur pour la réduction de l'ion nitrite.

#### I-4.2.6 Propriétés photocatalytiques

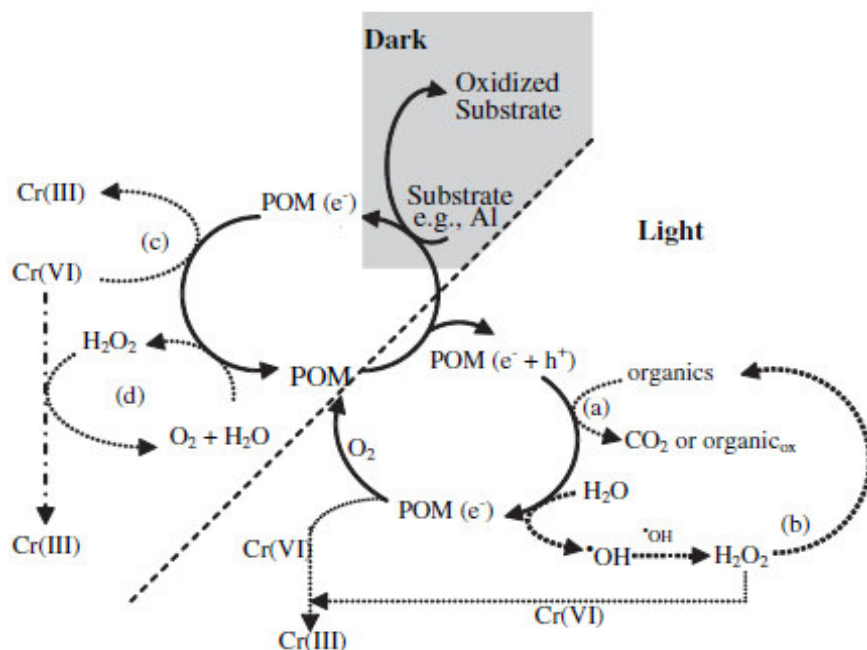
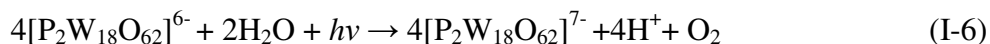
Les hétéropolycomposés sont une autre classe de matériaux photo actifs utilisés dans des processus homogènes ou des processus hétérogènes quand ils sont immobilisés sur divers supports. Ils sont organisés sous forme de complexes métal-oxygène-métal. Leur capacité à accepter puis à rendre des électrons sans changer leur structure, en fait des candidats de choix pour des applications photochimiques. Plusieurs travaux de recherches ont exploité les propriétés catalytiques des HPC dans plusieurs types de réactions d'oxydo-réduction sous des conditions photochimiques favorables. Song et al [60] et Hiskia et al [61] ont utilisé ces composés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions catalytiques. Ils ont prouvé que les HPC présentent de meilleures activités en présence des rayons UV [49].

Récemment, Lin et al [62] ont proposé un mécanisme de réduction photochimique du chrome par l'aluminium sous forme métallique de valence zéro catalysée en présence du polyoxométallate comme intermédiaire. La figure 12 illustre un mécanisme de réduction sous forme d'un cycle explicatif des différentes réactions mises en jeu.

Ce cycle montre qu'une grande partie de réactions d'oxydo-réduction est attribuée à la réduction rapide de Cr (VI) en Cr (III) par de POM réduit «POM (e<sup>-</sup>)». La forme réduite est obtenue par réduction de POM par un donneur d'électrons (H<sub>2</sub>O, matières organiques) dans le procédé photochimique en présence d'irradiation UV, d'une part et par l'Al sur le substrat en aluminium d'une autre part. Le POM subit une photo-réduction en présence de composés organiques comme les alcools pour assurer la formation de POM (e<sup>-</sup>). La formation de ce dernier est importante pour avoir une réduction du chrome maximale et continue.

Aussi, Bernardini et al [62] ont étudié la photoréduction de trois hétéropolyanions de type Dawson sous irradiation UV pour l'oxydation de l'eau en présence d'un liquide ionique et de diéthyléther séparément. La photoréduction de composés [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup>, [S<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup> et [S<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>4-</sup> ont eu lieu au niveau des interfaces des systèmes eau-liquide ionique et eau-

diéthyléther dans des conditions où l'eau agit comme donneur d'électrons et l'ion de Dawson comme accepteur. La réaction globale d'oxydo-réduction du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  est présentée comme suit :



**Figure 12 :** Mécanisme proposé pour la réduction du Cr (VI) en présence de POM et Al [63]

## I-5 Conclusion

Le terme «hétéropolyacide» est donné aux HPC qui contiennent des cations hydroniums. Plusieurs facteurs peuvent déterminer le type, la composition et les propriétés de la structure des composés synthétisés. Le type d'hétéroélément, les oxanions de bases, la forme lacunaire de l'HPC, les différents états de protonation, les cations substitués, la haute nucléarité de l'HPC, tous affectent nettement l'architecture et le type des HPC obtenus.

Dans notre étude la structure concernée est de type Dawson. Elle a une formule générale  $[(\text{X}^{n+})_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$ . Le cluster  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  est le plus fréquemment utilisé pour la synthèse des HPA de Dawson. Cependant, nous avons concentré nos efforts à présenter les différentes propriétés de ces HPA ainsi que leurs larges gammes d'applications rapportées dans la littérature, la plus part en catalyse. En catalyse, il est obtenu montré dans plusieurs travaux que les composés de Dawson ont montré une bonne activité photocatalytique en phase homogène. Aussi, ils ont été utilisés comme catalyseurs intermédiaires dans quelques systèmes de photo-réduction sur substrat métallique.



## Chapitre II :

---

Généralités sur les phénols  
et les procédés de dégradation

## **II Généralités sur les phénols et les procédés de dégradation**

### **II-1 Introduction**

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Toutefois, la dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée à partir de l'application de plusieurs types de procédés de traitements destructifs.

Dans ce chapitre, nous commençons par un état d'art sur le phénol et ses dérivés en mettant en évidence la pollution de l'eau liée aux phénols et ses toxicités. Nous nous intéressons aussi à présenter quelques procédés de traitement servant à la dégradation du phénol.

### **II-2 État d'art sur les phénols**

#### **II-2.1 Historique**

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrivit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de «phénol», nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot «phénol» est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [64].

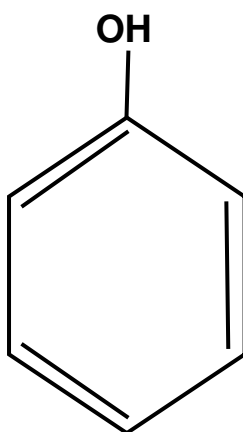
Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants,...[65].

#### **II-2.2 Définition**

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ( $-OH$ ). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est relativement simple,

le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure II-1). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire.

A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [66].



**Figure II-1:** Structure moléculaire du phénol

### II-2.3 Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [67]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux.

#### II-2.3.1 Les phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols...

Dans la prochaine section nous expliquerons un exemple de ce type de phénols tels que les chlorophénols.

## ❖ Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lequel le noyau phénolique est substitué en différentes manières par un ou plusieurs atomes de chlore remplaçant l'hydrogène du cycle aromatique. Par conséquent nous comptons 19 congénères des chlorophénols qui sont: (2 ; 3 ; 4)-chlorophénol, 2,(3 ; 4 ; 5 ; 6)-dichlorophénol, 3,(4 ; 5)-dichlorophénol, 2,3,(4 ; 5 ; 6)-trichlorophénol, 2,4(5 ; 6)-trichlorophénol, 3,4,5-tri-chlorophénol, 2,3,4 (5 ; 6)-tétrachlorophénol, 2,3,5,6-tétrachlorophénol et penta-chlorophénol [68].

Les chlorophénols servent pour produire des intermédiaires dans la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols comme les herbicides, les colorants, les pigments et les résines phénoliques.

Dans les stations d'épuration, les phénols peuvent se retrouver dans les eaux de surface destinées à la préparation d'eau potable. Après désinfection de cette eau par le chlore ou ses dérivés, les composés phénoliques peuvent générer des chlorophénols. Aussi, certains chlorophénols sont utilisés comme fongicides, antiseptiques, désinfectants et agents anti-gommage pour l'essence. D'une autre part, comme la plupart des composés phénoliques, les chlorophénols sont toxiques pour les milieux aquatiques. A certains seuils ils sont capables d'entraîner des changements histopathologiques mutagènes et cancérigènes [69].

### II-2.3.2 Les polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [70].

Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles: sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l' épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc [71]. Le polyphénol se présente comme un composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol.

Au-delà de leur implication reconnue dans «l'effet-santé» de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'œstrogène dans les systèmes biologiques. Les œstrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [72,73].

## II-2.4 Propriétés du phénol

### II-2.4.1 Propriétés physicochimiques

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles, sa formule chimique est la suivante :  $C_6H_6O$ . Dans le tableau II-1 sont regroupées certaines propriétés du phénol (aussi, voir annexe n°1 pour plus de détails)

**Tableau II-1:** Propriétés physicochimiques du phénol

Masse molaire (g/mol)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pK <sub>a</sub> à 25°C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible,
Limite d'explosivité	1,3%-8,6% Vol

En plus, le phénol est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Il est miscible dans l'eau. Sa solubilité est limitée entre 80- 100g/L à 25°C. Il est aussi très soluble dans plusieurs solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Les autres propriétés sont illustrées dans la fiche de données de sécurité en annexe A.

#### II-2.4.2 Propriétés oxydantes

L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous  $O_2$ . Elle conduit à la formation de radicaux phénoxydes qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie (voir figure II-2). C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air.

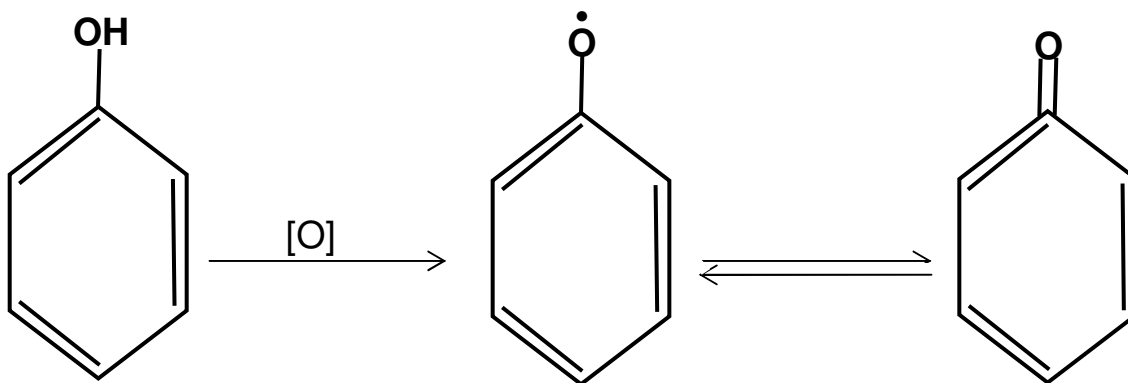


Figure II-2: Effet oxydant de l'air sur le phénol

Parfois, le phénol attaque certains métaux contenus en solution comme le plomb, le zinc, l'aluminium et aussi certains plastiques comme le polyéthylène.

#### II-2.4.3 Propriétés acido-basiques

En solution, le phénol forme un acide très faible. Par contre son acidité est plus forte que ceux des alcools (pKa à 25°C du couple phénol/phénolate est de l'ordre de 9,9). Le phénol peut perdre un ion hydrogène et l'ion phénolate (phénoxyde) se stabilise dans la solution. En effet, lors de la prise du proton  $H^+$  du groupement hydroxyle (-OH), la charge négative est ainsi délocalisée autour du cycle en en position ortho ou para selon la stabilité de résonance de l'ion phénolate comme le présente la figure II-3. L'une des paires d'électrons libres sur l'atome d'oxygène s'interfère avec les électrons délocalisés sur le noyau benzénique [74].

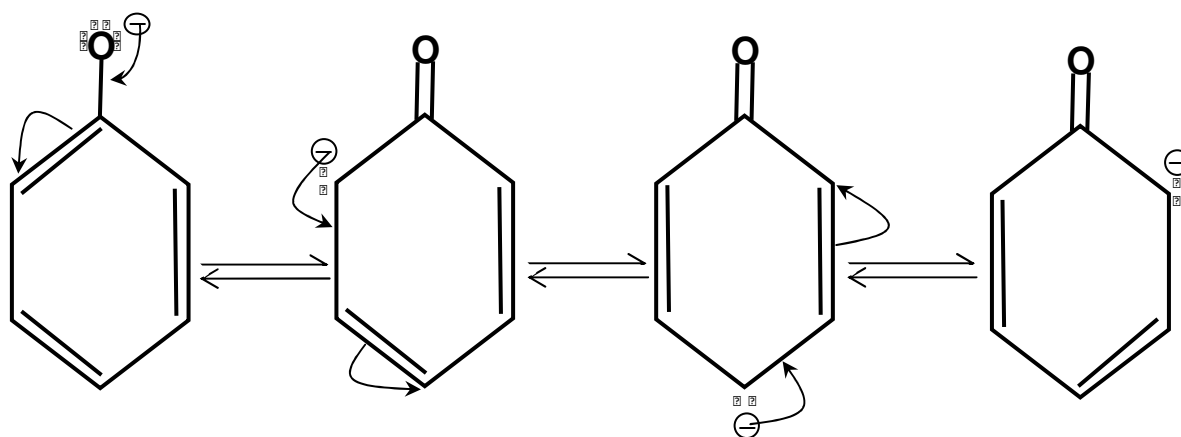


Figure II-3: Stabilité de résonance de l'ion phénolate [74]

## II-2.5 Impacts environnementaux des effluents phénoliques et leur toxicité

Généralement, le phénol entre comme intermédiaire dans plusieurs procédés de synthèse et de fabrication et parfois il est produit au cours de différentes réactions de transformation. Par conséquent, on le trouve dans les rejets des raffineries du pétrole, des industries de papetiers, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, cosmétiques, des industries pharmaceutiques,...etc. Il est trouvé même dans les cokeries et toutes les usines de transformation du charbon.

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé [65].

### II-2.5.1 Impact sur les eaux

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation. La bioaccumulation du phénol a été étudiée. Des poissons ont été exposés dans un système continu à une concentration en phénol de 2 mg/L. Il est prouvé qu'il peut également causer des dommages génétiques pour les poissons car ces derniers sont très sensibles. La concentration maximale en phénol admissible est de 35 mg/kg.

Les phénols chlorés aussi sont très toxiques pour les hommes et les animaux. En présence de chlore, le phénol forme des chlorophénols qui sont facilement absorbés par tractus gastro-intestinal provoquant une toxicité aiguë. Ils augmentent aussi la fréquence respiratoire, suivie de vomissements et de nausées. Même pour des concentrations aussi faibles de l'ordre de 0,1 mg /L, les chlorophénols produisent un goût désagréable lorsqu'ils sont mélangés avec de l'eau potable [65]. La toxicité augmente avec le degré de chloration qui pourrait générer des composés de chlorophénols mutagènes et cancérigènes [66].

### **II-2.5.2 Impact sur le sol**

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium). Comme le phénol est soluble dans l'eau et modérément volatil, il est très mobile dans les sols. Par conséquent, le phénol peut être lessivé facilement des sols et ainsi contaminé la nappe phréatique.

Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobie autant qu'anaérobies peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobie soit plus rapide.

Dans les plantes, malgré que le phénol est absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais joue un rôle dans la résistance aux dommages des plantes causés par les insectes. Ce phénomène peut être justifié par la métabolisation in vivo du phénol en composés moins mobiles [66].

Une étude d'environnement au Canada (1995) a révélé que l'émergence des semis de radis n'est pas affectée par un sol artificiellement traité avec 79 mg de phénol/kg de sol. A 125, 158, et 170 mg de phénol/kg de sol, l'émergence des semis de radis fut réduite de 25%, 41% et 50%, respectivement. Une expérience semblable portant sur l'émergence des semis de laitue n'a révélé aucun effet à 40 mg de phénol/kg de sol. Toutefois, l'émergence des semis fut réduite de 23%, 25% et 50% respectivement à 79, 83 et 131 mg/kg [75].

### **II-2.5.4 Impact sur l'atmosphère**

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel. Une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Le phénol est classé

comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique.

Une étude a consisté à déposer du phénol à des concentrations égales à 2,5-5-10 g/l sur les bras de personnes volontaires. Le phénol est absorbé de façon constante pendant une heure avec un flux égal à  $0,08 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . L'application du phénol concentré sur la peau peut provoquer des lésions cutanées sévères. Il existe des cas d'intoxications mortelles [65].

### **II-3 Les procédés de dégradation**

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel.

Comme le phénol est un produit toxique et qu'il n'est pas fortement biodégradable, il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs sociétés environnementales considèrent les phénols comme des polluants à traiter prioritairement, car ils sont nocifs et toxique même à faible concentration. Plusieurs procédés destructifs ont été étudiés. Dans notre étude, nous avons choisi de classer les différentes méthodes de dégradation en procédés classiques et en procédé d'oxydation avancés.

#### **II-3.1 Procédés classiques**

##### **II-3.1.1 Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines [76]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison de la toxicité, de la très faible biodégradabilité et des fortes concentrations de polluants. Le phénol peut inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées dès 400 mg/L [77].

###### **II-3.1.1.1 Biodégradabilité du phénol**

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport de  $\text{DBO}_5/\text{DCO} > 0,5$ , par contre elle est très limitée lorsque ce rapport est inférieur à 1/5. Ce rapport appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est élevée quand ce rapport tend vers zéro [76].

La biodégradation des phénols naturels est en générale très bonne par contre la biodégradabilité des phénols synthétiques est très faible, avec une cinétique trop lente, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Malgré ces inconvénients, ces procédés ont aussi quelques avantages comme la simplicité de la méthode, le faible coût de traitements.

### **II-3.1.1.2 Procédés de dégradation biologique**

L'utilisation de boues activées apparaît comme une solution plus attrayante en raison de ses divers avantages. Ce procédé consiste essentiellement en un traitement aérobie qui oxyde les matières organiques et autres contaminants des eaux usées en dioxyde de carbone, eau et biomasse. L'air est fourni par l'aération par diffusion ou mécanique. Les cellules microbiennes forment des boues activées qui sont traitées dans un clarificateur secondaire.

Lors de la dégradation aérobie du phénol, l'oxygène moléculaire hautement réactif est utilisé pour l'attaque initiale du noyau aromatique [65].

Plusieurs espèces de bactéries sont connues pour dégrader le phénol. Ce sont les *Alcaligenes* sp et *Acromobacter* sp, *Rhodococcus* sp, *erythropolis Rhodococcus*, *Acinetobacter* sp, *Candida tropicalis* et *Candida maltosa*, *Pseudomonas putida*, *thermoleovorans Bacillus*, et des champignons tels que *Fusarium* sp, *Aspergillus* sp, *Penicillium* sp et *Graphium* sp.

Une étude de solutions de phénol, ayant une concentration initiale égale à 120 mg/L, montre qu'un ensemencé avec une culture d'halophile permet d'éliminer 99,5% de phénol [65].

Des problèmes apparaissent lors du traitement de solutions phénolées ayant un taux élevé de charge organique. En effet, pour des charges élevées en phénol, les systèmes de réacteurs discontinus séquentiels classiques ont une faible efficacité et conduisent à des problèmes opérationnels, tels que la production de boues en excès, besoins énergétiques importantes, nécessitent des grands bassins d'aération.

### **II-3.1.2 Procédés d'oxydation classique**

#### **II-3.1.2.1 Incinération**

Le mot incinérer signifie «réduire en cendres» ou, dit autrement, qu'on brûle complètement les matières à incinérer. L'incinération donc est une technique de transformation par l'action du feu. Elle est appliquée sur des eaux non biodégradables ou très lentement biodégradables. Cette technique est rarement utilisée pour traiter les effluents phénoliques liquides que comme un procédé complémentaire (incinération des boues), car elle n'est pas pratiquée dans le cas de grands volumes. Aussi, elle est soumise à une réglementation

de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de composés provenant des fumées d'incinération [76]. La réaction de combustion est totale mais requiert une énergie importante et un traitement des fumées afin de limiter l'émission des poussières et des gaz de fumées, par conséquent, implique des coûts de fonctionnement importants [78].

### **II-3.1.2.2 Oxydation par Voie Humide**

L'oxydation par voie humide (OVH) consiste à chauffer une solution aqueuse à haute température et sous pression élevée avec une mise en contact d'un agent oxydant (air, oxygène, peroxyde d'hydrogène) jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité d'effluent. Le traitement de chauffage à haute température (250° à 300°C) a pour but de dégrader rapidement les matières organiques réfractaires contenues dans l'effluent aqueux. La pression élevée (de 20 à 250 bars) est pour maintenir l'eau à l'état liquide et augmenter la solubilité de l'oxygène. Si, l'oxydation est complète, les produits de la dégradation sont : l'eau, le dioxyde de carbone et des résidus minéraux.

Cette oxydation est connue depuis les années 1950, avec les travaux de Zimmermann qui débouchèrent sur la création du procédé Zimpro d'oxydation par l'oxygène de polluants organiques en phase liquide, dans les domaines suivants de température :  $150 < T < 325^{\circ}\text{C}$ , et de pression :  $2 < P < 20 \text{ MPa}$  [78].

Un avantage de l'OVH est que la majorité des contaminants reste dans la phase aqueuse. Les effluents de l'OVH sont habituellement traités biologiquement, permettant ainsi à la majorité des composés organiques produits d'être dégradés. La plupart des unités d'OVH installées sont utilisées pour le traitement des boues de stations d'épuration. L'OVH a été aussi utilisée avec succès pour traiter des eaux résiduelles industrielles. Cependant, les fortes températures et pressions posent un problème de coût non seulement du côté énergétique mais aussi les installations des équipements nécessaires et leur maintenance augmentent le prix du procédé [78]. La réponse à ces impératifs est souvent d'utiliser un catalyseur, on parle alors de procédé d'oxydation catalytique.

### **II-3.1.2.3 Chloration et ozonation**

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Les oxydants couramment utilisés sont : le chlore, l'acide chlorhydrique, le dioxyde de chlore et l'ozone. Le chlore et l'ozone sont généralement utilisés pour la désinfection de l'eau, mais comme ils agissent sur les métaux et inactivent les bactéries, il dégradent aussi les matières

organiques. Dans l'eau, le chlore libre est présent sous plusieurs formes selon les propriétés acido-basiques du milieu. En Milieu acide, l'acide hypochloreux (HClO) est majoritaire et possède l'action biocide la plus efficace. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques. Par contre l'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles. Ces derniers, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés organiques [79].

### **II-3.2 Procédés d'oxydation avancés POA**

Le traitement biologique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques persistants, non biodégradables et/ou bactéricides. Les oxydations par chloration et ozonation demeurent souvent partielles à cause de la faible réactivité des oxydants avec certains polluants organiques [79]. Aussi, les fortes températures et pressions, et la difficulté à récupérer directement l'énergie, font que le procédé d'OVH et l'incinération ne sont pas rentables économiquement. Pour toutes ces raisons, les chercheurs dans le domaine de dépollution des eaux ont concentré leurs études sur d'autres procédés plus efficaces et moins coûteux que ceux adoptés dans les procédés conventionnels pour la dégradation des matières organiques réfractaires [78].

Ces technologies innovatrices du traitement sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau.

Par rapport aux procédés classiques, les POA offrent de nombreux avantages tels que:

- Efficacité de traitement;
- Simple à manipuler ;
- Les radicaux hydroxyles générés ne sont pas corrosifs pour les équipements de procédé ;
- Minéralisation des polluants organiques est totale par plusieurs POA;
- Pas de production d'autres composés toxiques dans la majorité des cas ;
- Aucune accumulation de boues à la fin du traitement;
- Capacité à traiter des molécules organiques de composition très variables.

### II-3.2.1 Mécanismes de formation des radicaux hydroxyles et leurs réactivités

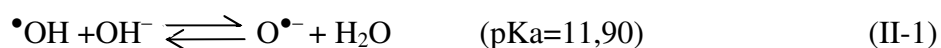
Le principe des POA est basé sur la génération d'espèces radicalaires très réactives et oxydantes, les plus couramment sont les radicaux hydroxyles qui permettent une oxydation poussée de la matière organique. Ces radicaux sont caractérisés également par la rapidité et la faible sélectivité. Ils peuvent être considérés comme des attributs utiles pour un oxydant utilisé dans le traitement des eaux de rejets industriels pour résoudre des problèmes de pollution [80]. En effet, le radical  $\bullet\text{OH}$  ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ ) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène ( $E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ ) ou l'ozone ( $E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ ).

Le tableau II-2 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés.

**Tableau II-2 :** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [80]

Oxydant	Potentiels d'oxydation (V/ESH)
XeF	3,40
FO <sub>2</sub>	3,29
$\bullet\text{OH}$	2,80
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub> $\bullet$	1,70
MnO <sub>2</sub>	1,67
HClO <sub>2</sub>	1,57
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

Ces potentiels ont été mesurés à 25 °C par rapport à l'électrode standard à hydrogène. Les valeurs de potentiels montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante à l'exception des fluors (3,4 V/ESH pour XeF et 3,29 V/ESH pour FO<sub>2</sub>) qui ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau en raison de leur extrême réactivité, de leur nocivité sous formes réduites et de leur tendance à former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme [81]. Pour les pH acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile. Alors que dans les solutions fortement alcalines, les radicaux  $\bullet\text{OH}$  existent sous leur forme conjuguée  $\text{O}^{\bullet-}$  (voir réaction II-1 [82]) réagissant plus lentement par attaque nucléophile.



Les POA impliquent donc la formation des oxydants très réactifs et la réaction de ces oxydants avec des contaminants organiques dans l'eau. Toutefois, le terme de procédés d'oxydation avancés se réfère spécifiquement à des procédés dans lesquels l'oxydation des polluants organiques se produit principalement par réactions avec les radicaux hydroxyyles [82]. Ces derniers réagissent avec n'importe quel composé organique, organométallique et minéral selon les trois mécanismes principaux suivants :

❖ Arrachement d'un atome d'hydrogène. Ce type de mécanisme est réalisé sur la chaîne hydrocarbonée saturée du composé organique (R-H) au niveau du-elle se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène (réaction II-2). Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H ;



❖ Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique (réaction II-3) ;



❖ Transfert électronique. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions organométalliques et minéraux (réactions II-4 et II-5).



Il n'existe pas de mécanisme exact de l'oxydation des polluants organiques par les radicaux hydroxyyles, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions. Plusieurs paramètres influencent le mécanisme d'oxydation de composés organiques à savoir le type de matière à oxyder, les conditions opérationnelles,...etc. Dans certains cas, l'oxydation continue jusqu'à la destruction complète de la matière organique et dans des autres cas le procédé d'oxydation peut générer d'autres radicaux moins réactifs par rapport aux  $\bullet\text{OH}$  comme  $\text{HO}_2\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  pouvant influencer la cinétique d'oxydation et le mécanisme réactionnel, des intermédiaires peuvent être produits.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique d'oxydation des matières organiques par les radicaux hydroxyyles en milieux aqueux afin de montrer leur réactivité. Parmi eux, les études de Haag et Yao [83] qui déterminent les constantes cinétiques de  $\bullet\text{OH}$  à

travers l'oxydation de plusieurs types de matières organiques. Les résultats obtenus de ces études sont présentés dans le tableau II-3.

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle:

- ❖ Réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques;
- ❖ Réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH<sub>2</sub>), notamment le phénol ( $k=14 \times 10^9 \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$ ) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO<sub>2</sub>, -COOH) ;
- ❖ Présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

**Tableau II-3:** Constantes de vitesse de réaction des  $\bullet\text{OH}$  avec différentes matières organiques en milieu aqueux [76]

Composé	$k \text{ (mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}\text{)}$
Benzène	$7,80 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,50 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,90 \times 10^9$
Aniline	$15,00 \times 10^9$
Acide benzoïque	$4,30 \times 10^9$
Phénols	$14,00 \times 10^9$
Acide oxalique	$1,40 \times 10^6$
Acide formique	$1,30 \times 10^8$
Acide acétique	$2,00 \times 10^7$

### II-3.2.2 Principaux procédés d'oxydation avancés

Les processus de génération du  $\bullet\text{OH}$ , leur forte réactivité et leur grande instabilité font qu'ils sont produits de façon continue au moyen de plusieurs processus chimiques, photochimiques et/ou électrochimiques. Les principaux POA fréquemment cités dans la littérature sont mentionnés dans le tableau suivant :

**Tableau II-4** : Principaux procédés d'oxydation avancés

	<b>Procédés non-photochimiques</b>	<b>Procédés photochimiques</b>
<b>Phase Homogène</b>	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ Catalyseur/ $\text{H}_2\text{O}_2$ Catalyseur/ $\text{O}_3$ Oxydation anodique	$\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{solaires}}$
<b>Phase Hétérogène</b>	Sonolyse Support catalytique/ $\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{solaires}}$ $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$

Selon cette classification, les procédés générant des radicaux hydroxyles peuvent être regroupés en six catégories:

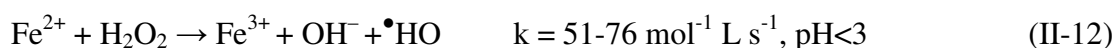
- ❖ Les procédés d'oxydation homogène : les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  ;
- ❖ Les procédés d'oxydation hétérogène : les radicaux sont générés par la réaction de l' $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur des supports catalytiques comme le charbon actif, Ni-silice,...
- ❖ La photolyse homogène: en solution homogène, ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  ou l'oxygène moléculaire pour générer les radicaux  $\bullet\text{OH}$ ;
- ❖ La photocatalyse hétérogène : une source lumineuse induit des réactions Photo-électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ ;
- ❖ Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés directement par électrochimie ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) ou bien indirectement en présence d'un catalyseur (électro-Fenton) ;
- ❖ Les procédés couplés : aujourd'hui, plusieurs chercheurs ont couplé ces procédés dans le but d'améliorer le processus de génération des  $\bullet\text{OH}$ . Dans ce cas, d'autres procédés peuvent être distingués tels que électrocatalytiques, électrophotocatalytique, sonophotochimiques,...etc.

En plus dans le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) d'autres catalyseurs sont utilisés en phase homogène tels que les métaux de transition ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$ ,...etc) et d'autres catalyseurs synthétiques (ligands, complexes, HPA, ...etc). Dans les systèmes hétérogènes, le dioxyde de titane est le plus utilisé en présence des rayons UV. Aussi d'autres supports catalytiques ont été testés, à savoir le charbon actif, Ni-silice,...etc.

### II-3.2.2.1 Procédés non photochimiques

#### II-3.2.2.1.1 Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

En 1876, Henry John Horstman Fenton, un chimiste britannique décrit que le fer ferreux favorisait la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation [84], et il en déduit sa structure deux années plus tard. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer les étapes réactionnelles. Ses travaux étant antérieurs à la découverte des électrons comme entités chimiques qui eut lieu vers 1904. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [85] montraient que le peroxyde d'hydrogène se décompose en présence de  $\text{Fe}^{2+}$  pour générer un grand nombre de radicaux hydroxyles selon un mécanisme réactionnel dit réaction de Fenton représentée comme suit :



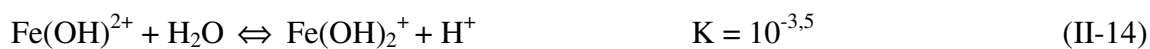
De nos jours, le réactif de Fenton est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants,...etc) mais aussi des sols pollués.

La réaction de Fenton est donc basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire des radicaux hydroxyles. Plusieurs variantes de système de Fenton existent, la complexité de l'hydrolyse du fer dans l'eau et la décomposition du peroxyde d'hydrogène mettent la formation des complexes du fer en jeu d'une part et la présence d'une substance organique d'une autre part [80].

#### *a) Hydrolyse du fer*

En solution aqueuse, le fer se présente sous la forme ferreuse ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Ces espèces sont présentes sous forme de complexes octaédriques hexacoordonnés par des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$ , en fonction du pH. Le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  ont des comportements très distincts en solution aqueuse. Pendant l'hydrolyse du fer, les ions de fer libérés dans l'eau, s'hydratent en s'entourant des molécules d'eau. Ces ions hydratés peuvent former des complexes hydroxo-ferriques par un ou plusieurs remplacements de molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ . Une présentation non exhaustive des réactions d'hydrolyse est comme suit [80, 86, 87]:



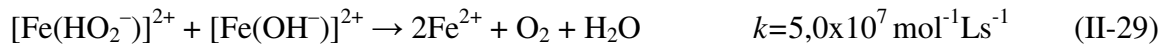
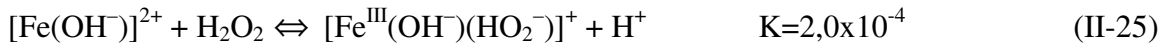
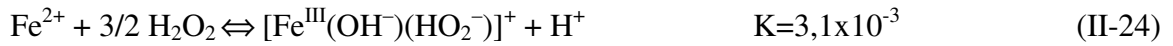
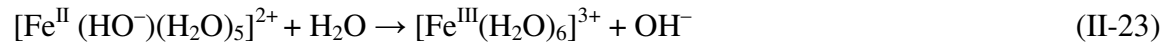
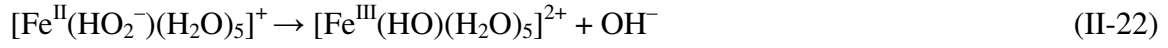
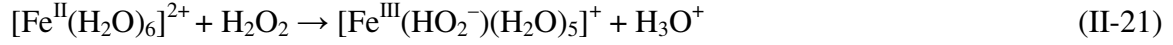


Généralement, l'hydrolyse du fer se produit en trois étapes : la monomérisation, la dimérisation et la polymérisation lors du vieillissement de la solution. Les temps de ces étapes sont respectivement d'environ:  $10^{-10}$  s,  $10^{-2}$  à 1 s et quelques secondes pour la troisième étape. L'analyse d'une solution  $10^{-3}$ M en fer a montré que 20% du fer sont sous forme d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ , 40% en  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ , 5% en  $\text{Fe(OH)}_2^+$  et 35% en  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Dans des solutions plus concentrées le dimère tétravalent est l'espèce la plus abondante et l'hydrolyse est plus prononcée à des pH plus élevés. En effet, la principale espèce obtenue en solution est le monomère anionique  $\text{Fe(OH)}_4^-$  en équilibre avec le précipité amorphe. A  $\text{pH} < 3$ ; les espèces dominantes solubles sont les ions ferriques et les monomères  $\text{Fe(OH)}_2^+$  et  $\text{Fe(OH)}^{2+}$ . Safarzadeh-Amiri et al. [88] ont déterminé la spéciation du  $\text{Fe}^{3+}$  et de ses complexes en milieu acide pour une concentration de  $10^{-3}$  M. A  $\text{pH} < 3$ , ils ont obtenu que l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe  $[\text{FeOH}]^{2+}$  en solution. A  $\text{pH} > 4$ , les ions de fer peuvent précipiter sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe(OH)}_3$ . Ce précipité étant très stable ( $K_s=10^{-38}$ ), la réduction du catalyseur (de  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ ) devient très lente et donc la cinétique du procédé d'oxydation sera limitante. Le pH proche de 3 semble être l'optimum pour le procédé de Fenton [79, 86, 87].

### **b) Réactions d'initiation**

Tandis que la formation des radicaux hydroxyles est initiée par une décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide (la réaction II-20), un mécanisme réactionnel cité par de nombreux chercheurs implique aussi la formation des radicaux hydroxyles et la génération des radicaux hydroperoxydes ( $\text{HO}_2^\bullet$ ). Les agents oxydants  $^\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont donc les réactifs principaux. Des études spectrophotométriques réalisées par Gozza [86] Gallard et al. [89] ont montré que la réaction de ces radicaux avec le  $\text{Fe}^{3+}$  et ses complexes conduit essentiellement à la formation des complexes Fe(III)-hydroperoxyde:  $[\text{Fe}(\text{HO}_2)]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$  par plusieurs réactions en chaîne. La décomposition de ces complexes permet de générer les

espèces oxydantes  $\text{HO}_2^\bullet$  (Eqs. II-27 et 28), de reproduire le  $\text{Fe}^{2+}$  (Eqs. II-27 à II-29) et de consommer le peroxyde d'hydrogène (Eqs. II-21, 24 et 26).

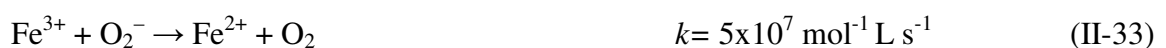


En présence de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les radicaux réagissent selon deux ensembles de réactions comme suit :

- Les réactions de propagation par lesquelles le fer subit des réactions d'oxydo-réduction et des réactions avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , tandis que les radicaux hydroxyles sont piégés par le peroxyde d'hydrogène dans la réaction ;
- Les réactions de recombinaison des radicaux entre eux dite de terminaison, afin de former le  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou  $\text{OH}^-$ .

### c) Réactions de propagation de chaîne

Le fer oscille entre la forme ferreuse et ferrique par réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (de Eq. II-30 à II-34), tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction II-35, les radicaux hydroperoxydes produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. II-36) [80, 86, 90-92].





#### d) Réactions de terminaison

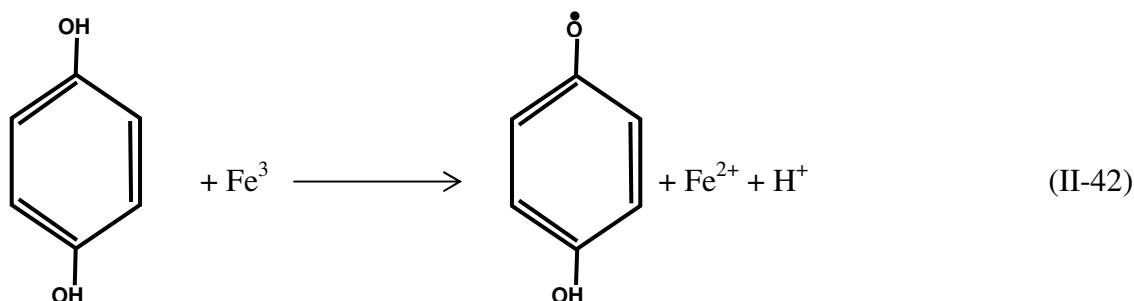
Dans cette étape, les radicaux se recombinent entre eux pour former  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  ou  $\text{HO}^-$  comme le montrent les réactions suivantes [80, 86, 90-92]:



Dans le système de Fenton, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  s'accumulent via les réactions II-20, II-24, II-25, II-31-II-31 et II-34, conduisant à leur précipitation sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions II-26, 27, II-28, II-29, II-33 notamment les réactions II-26, II-27 et II-32 dont les cinétiques de ces réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur [80].

#### d) Réactions des ions ferreux et ferriques en présence de matières organiques

Toutefois, la réactivité des ions ferreux et ferriques avec les composés organiques à dégrader joue un rôle important. C'est le cas notamment de certains composés aromatiques comme les hydroquinones (voir Eq. II-42).



Généralement, la présence de la matière organique modifie les réactions prépondérantes présentées précédemment dans le système Fenton, puisque celle-ci va réagir avec les radicaux présents dans le milieu, et tout particulièrement les radicaux hydroxyles. Les principales

réactions mettant en jeu la matière organique et susceptibles de se produire en milieu aqueux ont été présentées par Flottron [93] comme suit :



En pratique, les radicaux hydroxyles  $\bullet OH$  sont plus réactifs envers les composés aromatiques. Par conséquent, la réactivité augmente en présence de groupements donneurs d'électrons sur les composés aromatiques (par exemple  $-OH$ ) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (par exemple,  $-C=O$  et  $-COOH$ ) [93].

Aussi les radicaux  $HO_2\bullet$  (produit par réactions II-52 et II-59) et  $O_2\bullet^-$  (produit par réaction II-46) peuvent réagir avec les composés aromatiques mais, ils sont moins réactifs vis-à-vis au radical  $\bullet OH$  [93].

On note que le peroxyde d'hydrogène parfois réagit rapidement avec le catalyseur pour former des oxydants capable de dégrader la matière organique mais la cinétique de dégradation résultante est très lente, c'est pourquoi plusieurs réactions n'apparaissent pas dans

le mécanisme précédent. Aussi le mécanisme de dégradation de la matière organique notamment aromatique intervient sur les différentes étapes de procédé de Fenton dont des intermédiaires peuvent être produits, donc d'autres réactions doivent être ajoutées au mécanisme précédent.

Aussi, plusieurs paramètres opératoires peuvent influencer la cinétique de réaction de Fenton et le type des agents d'oxydation engendrés, par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de chercheurs. Parmi tous ces paramètres l'effet du pH de la solution et la concentration initiale en réactifs ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Le système de Fenton constitue un POA séduisant par sa grande efficacité et sa simplicité de mise en œuvre, mais possède un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde d'hydrogène. Par conséquent, la régénération du catalyseur est difficile, donc le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale soit accomplie [88].

#### II-3.2.2.1.2 Les procédés électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancés permettent d'éliminer ou de diminuer les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. Généralement, deux catégories de procédés électrochimiques ont été utilisées pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton).

##### II-3.2.2.1.2.1 Oxydation anodique

L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en  $\text{CO}_2$ , eau et ions inorganiques). La réaction d'oxydation a lieu à l'interface d'un conducteur électronique (l'électrode) dans un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte). Elle est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ( $\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$ ) sur la surface de l'anode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène :



La plupart de solutions de composés aromatiques sont lentement dépolluées lorsqu'on utilise des anodes comme le Pt, PbO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> dopé, SnO<sub>2</sub> dopé et IrO<sub>2</sub> à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Néanmoins, l'attaque par  $\bullet\text{OH}$  produit lors de l'oxydation anodique se produit uniquement sur la surface des anodes, ce qui limite la vitesse du processus. Gherardini *et al.*, [94] ont trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés lorsqu'on utilise une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore (BDD).

Pour le phénol, Li *et al.*, [95] ont proposé le mécanisme d'oxydation anodique du phénol à concentrations élevées, présenté dans la figure II-4.

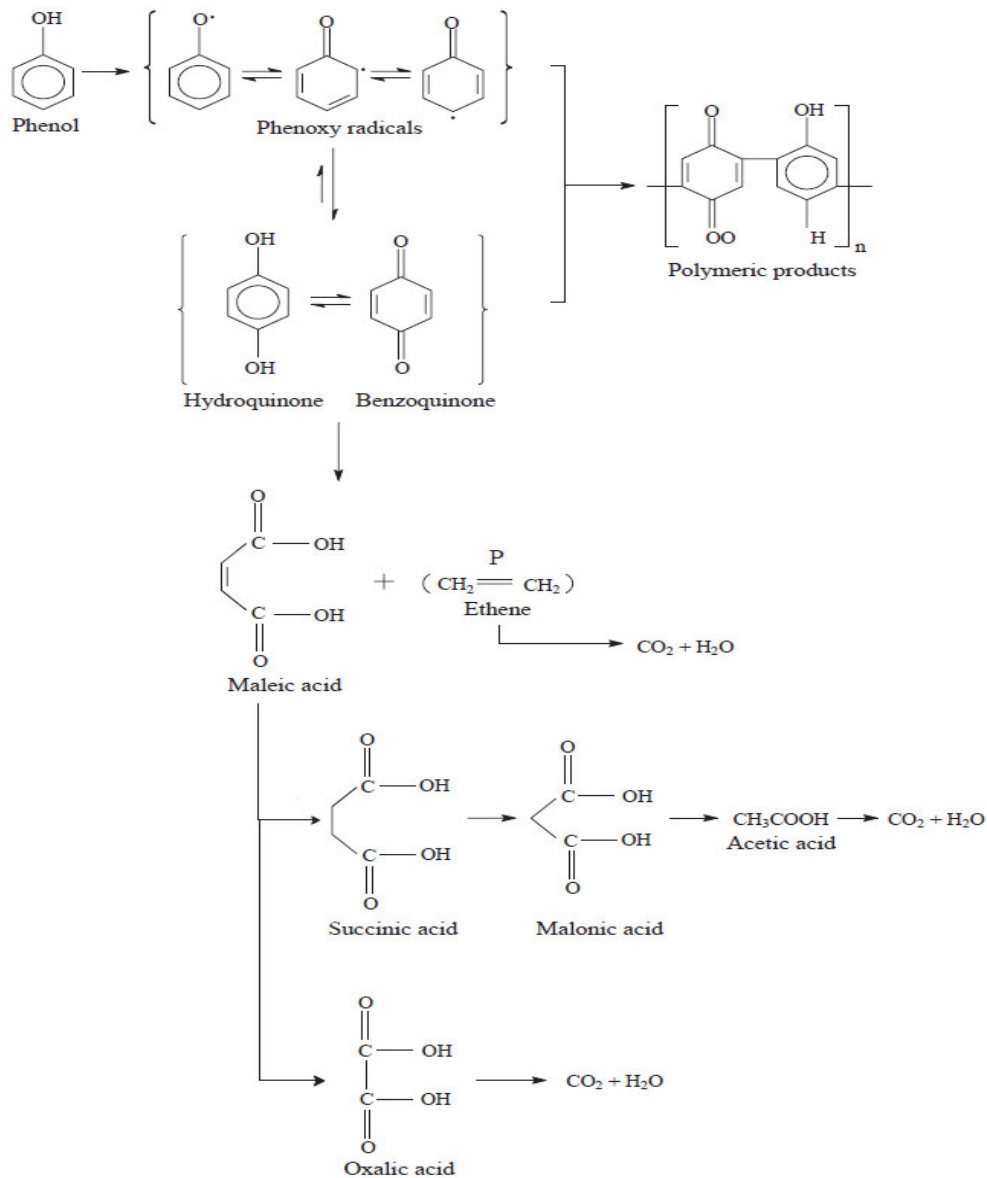


Figure II-4 : Chemin réactionnel lors de la dégradation électrochimique de phénol [95]

### II-3.2.2.1.2.2 Procédé d'électro-Fenton

Récemment, des méthodes indirectes d'électro-oxydation (souvent appelé électro-Fenton) ont été développées afin de générer *in situ* le fer(II) et/ou le peroxyde d'hydrogène (ou radicaux  $\bullet\text{OH}$ ) dans le milieu.

Le procédé électro-Fenton se distingue donc des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton de façon continue conduisant à la production des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie.

Le dioxygène est formé par oxydation anodique de l'eau (Eq II-61). Oturan et al., [96] estiment que 75% du dioxygène exploité par le système est fourni par la réaction anodique de l'eau à une électrode de platine. De même, le peroxyde d'hydrogène constituant le réactif de Fenton peut être produit électrochimiquement par réduction de l'oxygène moléculaire à la cathode en milieu acide (Eq II-62). En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

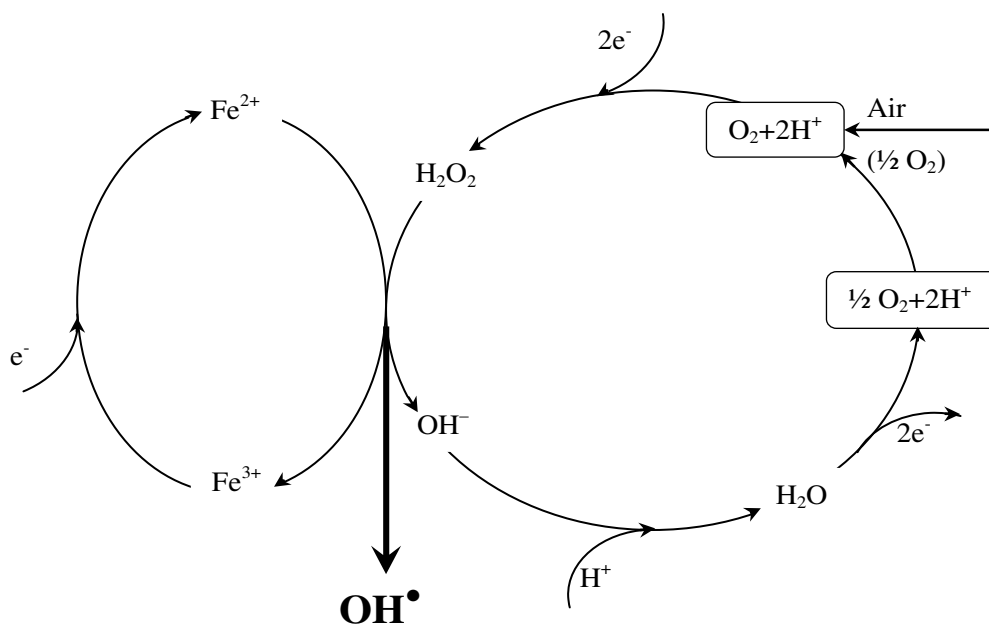
Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles (Eq II-63) et les polluants organiques sont alors détruits par ces radicaux produits.

De plus, la régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique est faite selon le système de Fenton. Les ions ferreux sont aussi régénérés électrochimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode selon la réaction (II-64) [96].



Dans le procédé électro-Fenton, l'ensemble des réactions sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique proposé par Oturan et al., [96] (figure II-5).

Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires. Les quantités de sels de fer sont considérablement faibles puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Plusieurs types d'électrodes ont été utilisés. La réduction du fer(III) a souvent été réalisée sur des cathodes en carbone. Une nappe de mercure a également été mise en œuvre dans certaines applications (Oturan et al., [96,97]).



**Figure II-5** : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [96]

### II-3.2.2.1.3 Procédés sonochimiques

Parmi les POA, est apparue depuis une vingtaine d'années, la sonochimie avec les ultrasons de puissance, qui peut également être développée pour la dégradation des composés organiques persistants dans les effluents aqueux.

La sonolyse est apparue comme une méthode alternative conduisant à la minéralisation complète des polluants organiques.

La dégradation des polluants en solution aqueuse par les ultrasons se fait de deux manières :

➤ ***Pyrolyse dans les bulles de cavitation (sonolyse physique) :***

En effet, les bulles de cavitation ont été générées par les ultrasons à partir de l'inclusion de gaz ou de vapeur piégée dans les microfissures de la surface des parois du réacteur, des particules en suspension et d'autres impuretés présents en solution lorsque une poche de vapeur d'eau se trouve soumise à une phase de diminution de la pression hydrostatique moyenne son volume augmente, et peut donner naissance à une cavité. Lors de la formation des bulles de cavitation, les ultrasons créent 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.

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.

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). Aussi, 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. En effet, la destruction/oxydation des polluants peut se faire soit par attaque des radicaux libres, ou soit par pyrolyse.

➤ **Oxydation par les radicaux  $\bullet\text{OH}$  formés lors de la sonolyse (sonolyse chimique):**

Elle est souvent obtenue à haute fréquence et conduit à la génération de radicaux ( $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ ...etc) induites par rupture homolytique de la molécule d'eau (Eq II-65) [82].



Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau.

L'objectif, dans le cas du traitement des eaux usées contenant des composés persistants, est de produire un maximum de radicaux libres  $\bullet\text{OH}$ . Des études ont montré qu'à fréquence peu élevée (100 à 20 kHz), l'intensité de la cavitation augmente impliquant alors une plus grande formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$  et donc une meilleure efficacité de dégradation des composés à l'intérieur de la bulle de cavitation.

Aussi, plusieurs études ont montré l'efficacité des procédés d'oxydation sonochimique pour dégrader certains composés organiques présents dans les eaux usées. Ils ont efficacement éliminé le phénol à la fréquence de 541 kHz en formant par oxydation des composés intermédiaires (hydroquinone et catéchol) puis en attaquant ceux-ci jusqu'à minéralisation complète. De même, Petrier et Francony [98] ont eu la même approche avec le 4-chlorophénol à 500 kHz conduisant à la formation de sous-produits caractéristiques de l'oxydation par les radicaux  $\bullet\text{OH}$ , suivie d'une dégradation finale ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCOOH}$ ).

### II-3.2.2.2 Procédés photochimiques

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de photo-Fenton). Dans cette partie, nous présentons brièvement les notions de principe d'irradiation par le rayonnement d'UV-254 nm

utilisé, quelques études d'irradiation des composés phénoliques dans la littérature récente, puis quelques notions et exemples utilisés pour éliminer les composés organiques [73].

### II-3.2.2.2.1 Principe de la photolyse UV-254

Une réaction nucléaire dans le noyau central du soleil crée de très grandes quantités de rayonnements. Cette énergie, aussi appelée «spectre électromagnétique», se présente sous forme d'ondes radio, de micro-ondes, de rayonnement infrarouge, de lumière visible, de rayons ultraviolets, de rayons X et de rayonnement gamma.

La figure II-6 montre que la classification des rayonnements est fonction de longueur d'onde. Selon leur longueur d'onde, les différentes zones de rayonnements peuvent être présentées comme suit :

- La zone des rayons  $\gamma$  pour  $\lambda < 0,03$  nm ;
- La zone des rayons X pour  $0,03 \text{ nm} < \lambda < 10$  nm ;
- Les infrarouges nous procurent de la chaleur avec  $\lambda < 780$  nm ;
- La lumière visible nous permet de voir pour  $400 \text{ nm} < \lambda < 780$  nm ;
- Les ultraviolets sont positionnés entre 100 nm à 400 nm.

Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm), UV-C (200-280 nm) et UV extrêmes (100-200 nm).

Généralement, l'énergie transportée par un photon peut être déterminée par la relation de Planck :

$$E = h\nu = h C / \lambda \quad (\text{II-66})$$

$h$  : Constante de Planck =  $6,6256 \times 10^{-34}$  (J.s.photon<sup>-1</sup>)

$C$  : Vitesse de la lumière =  $2,9979 \times 10^8$  (m.s<sup>-1</sup>)

$\nu$  : Fréquence de la radiation (Hz)

$\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation (m).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ( $N = 6,023 \times 10^{23}$ ) est alors égale à

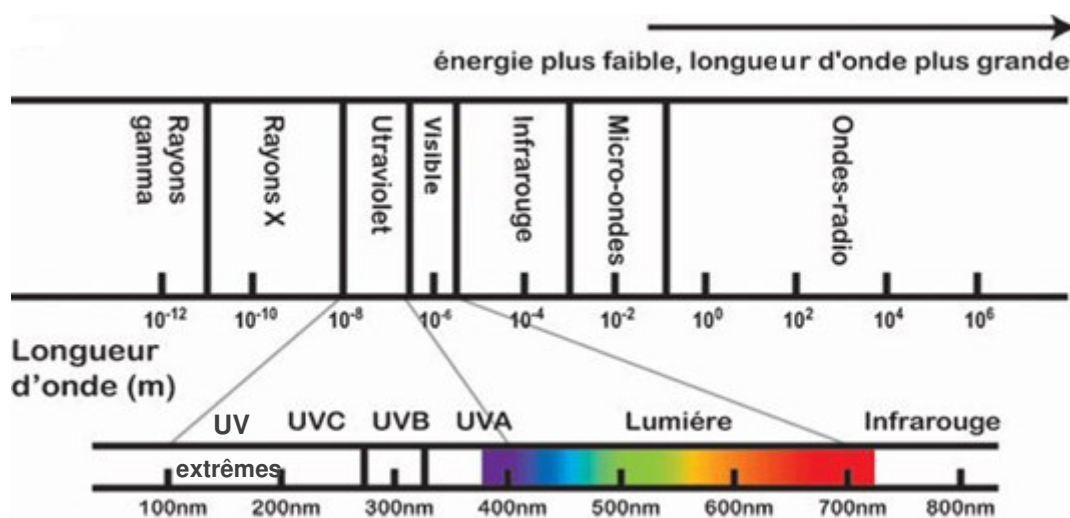
$$E = N h C / \lambda \text{ en Joule.Einstein}^{-1} \text{ (1 Einstein = 1 mole de photons)}$$

En remplaçant  $h$ ,  $C$  et  $N$  par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à  $E = 1,197 \times 10^{-4} \lambda$  (kJ.Einstein<sup>-1</sup>).

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm par exemple, l'énergie diminue de 598 kJ.Einstein<sup>-1</sup> (à 200 nm) à 149,6 kJ.Einstein<sup>-1</sup> (à 800 nm), donc il sera plus faible (figure II-6) dont l'énergie est égale à 471,9 kJ.Einstein<sup>-1</sup>

à  $\lambda = 253,7 \text{ nm} \approx 254 \text{ nm}$  (raie principale des lampes basse pression à vapeur de Hg) [99]. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types de liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV.

C'est pourquoi la lampe UV à basse pression de vapeur de mercure avec  $\lambda = 253,7 \text{ nm}$  a été utilisée dans plusieurs travaux, correspond aux domaines de la photolyse des composés organiques (domaine UV-C).



**Figure II-6 :** Classification des rayonnements et les spectres électromagnétiques correspondants

La photolyse directe par UV consiste donc en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 400 nm, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber les rayons UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés, comme le phénol, par exemple.

Les procédés ultraviolets sont largement appliqués, ceci est dû à l'effet des réactions primaires telles que: la photooxydation, photoionisation, etc... sur la matière à dégrader.

#### II-3.2.2.2 Procédés photochimiques homogènes

Pour lutter contre la pollution des eaux par le phénol, les méthodes photochimiques semblent être bien adaptées pour générer des radicaux  $\bullet\text{OH}$ , ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène (photochimie assistée) et parfois en présence d'un catalyseur dit procédé photocatalytique ou encore le procédé de photo Fenton.

### II-3.2.2.2.1 Photolyse directe

Elle consiste en l'irradiation de la solution à traiter par rayonnement UV de longueur d'onde voisin de 254 nm pour que l'énergie des photons soit absorbée par le milieu. Les réactions photochimiques sont initiées par absorption de la lumière sur la matière organique à dégrader (R). Les principales réactions misent en jeu dans le système sont présentées comme suit :

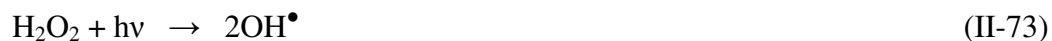


Dans la plupart des cas, la minéralisation reste partielle, et dans certains cas, des intermédiaires plus toxiques que le polluant de départ se forment. La faible efficacité et le coût de fonctionnement de la photolyse directe ont conduit au développement d'autres procédés photochimiques plus efficaces [79].

### II-3.2.2.2.2 Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UV ( $\lambda \leq 400$  nm).

Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq. II-73).



Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène [76].

Par conséquent, la vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène est fonction non seulement du pH de la solution mais aussi du polluant à traiter.

### II-3.2.2.2.3 Procédé O<sub>3</sub>/UV

Le procédé O<sub>3</sub>/UV, un peu plus complexe que le procédé d'ozonation, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles.

Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes:



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O<sub>3</sub>/UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous l'effet du rayonnement UV [76].

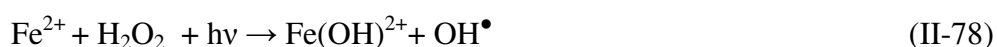
### II-3.2.2.2.4 Procédé photo Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton couplée à l'irradiation UV. Le couplage a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique. L'irradiation UV augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH<sup>•</sup> par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique et photolyse du peroxyde d'hydrogène (réaction II-73) d'autre part [76].

Comme nous l'avons mentionné dans le procédé de Fenton, plusieurs complexes ont été formés. La grande majorité des travaux antérieurs sur la spéciation du Fe<sup>3+</sup> confirment que [Fe(OH)]<sup>2+</sup> constitue l'espèce la plus prédominante lorsque le pH de la solution avoisine une valeur de 3. La photolyse du Fe<sup>3+</sup> sous forme de complexe Fe(OH)<sup>2+</sup> en milieu acide à un pH voisin de 3, conduit à la formation des ions Fe<sup>2+</sup> ainsi que des radicaux hydroxyles (Eq. II-77).



Par conséquent, il combine le réactif de Fenton et le rayonnement UV, en régénérant de manière continue les ions ferreux et les radicaux OH<sup>•</sup> par combinaison de la réaction II-77 et la réaction suivante :



Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients tels que génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH.

### II-3.2.2.2.3 Procédés photocatalytiques hétérogènes

La photocatalyse est une opération destructive, dans le traitement de l'eau. Son principal objectif est d'éliminer les matières en suspension, les matières flottables, de traiter les espèces organiques biodégradables et de détruire tous organismes pathogènes.

Pour la mise en œuvre d'un procédé photocatalytique, il est indispensable d'avoir un photocatalyseur ou un semi-conducteur, une source lumineuse et un système de réacteurs.

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène. Au cours des 20 dernières années, elle est devenue une méthode de plus en plus fiable. Elle est utilisée dans la réhabilitation environnementale, car elle est capable d'oxyder complètement des molécules Organiques.

L'irradiation UV du dioxyde de titane,  $\text{TiO}_2$  sur l'incidence d'un photon avec une énergie équivalente ou supérieure à l'énergie de bande du semi-conducteur de photocatalyse aboutit à la formation d'électrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction et à des trous positifs ( $h^+$ ) dans la bande de valence, ainsi qu'à la formation de radicaux hydroxyles. Les radicaux libres sont générés quand la position des trous avec des radicaux hydroxyles ou tout autre donneur d'électrons sont adsorbés à la surface du catalyseur.

La photo-dégradation est considérée comme la réduction de l'oxygène par les électrons piégés sur la surface de semi-conducteurs pour produire des espèces réduites en oxygène telles que les ions superoxydes  $\text{O}_2^{\bullet-}$  qui sont de puissants oxydants. Ces radicaux hautement réactifs et libres oxydent les composés organiques comme le phénol et ses dérivés.

La photocatalyse peut être effectuée dans des conditions ambiantes. Elle présente de nombreux avantages : elle n'utilise pas de produits toxiques. Elle est peu coûteuse et est d'une grande efficacité lorsque l'activation utilise de la lumière ultraviolette ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) [100].

La dégradation photocatalytique du phénol a été largement étudiée. La plupart des systèmes photocatalytiques traitant les solutions phénolées utilisent du  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 commercial en poudre qui possède une surface spécifique relativement importante ( $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Du  $\text{TiO}_2$  standard a néanmoins été employé. Mais il existe des problèmes qui limitent le potentiel du  $\text{TiO}_2$  dans le traitement des eaux usées, quand il est sous forme de nano- $\text{TiO}_2$ .

## II-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'établir un état d'art sur les phénols, les méthodes de traitement des eaux pouvant être utilisées pour dégrader ce type de polluants organiques. Ces données mettent en évidence la nécessité de traitement des eaux contenant des matières organiques toxiques. On a choisi le phénol comme polluant modèle en raison de ses propriétés suivantes :

- Peut représenter la majorité des types des phénols ;
- Toxicité élevée ;
- Bonne solubilité dans l'eau,
- Bonne stabilité;
- Volatilité trop faible ;
- Grande réactivité vis-à-vis de la photolyse UV ;
- Analyse aisée par chromatographie liquide.

Plusieurs procédés classiques peuvent être dégradés les composés phénoliques contenus dans les rejets industriels. Toutefois, les procédés biologiques sont très coûteux et produisent beaucoup de boues après traitement. Aussi, la présence des phénols réduit fortement la biodégradation des autres composants dans les stations d'épuration. En plus, les procédés d'oxydation classiques ne peuvent pas dégrader complètement la matière organique, dont des sous-produits plus toxiques peuvent être générés. En effet, les procédés d'oxydation avancés basés sur la génération d'espèces plus actives (radicaux hydroxyle généralement) sont plus favorables et plus performants.

Les travaux antérieurs prouvent la capacité des radicaux hydroxyles, en tant qu'oxydants puissants, à dégrader la matière organique. Ces radicaux produits par divers procédés sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants en raison de leur grand pouvoir oxydant et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

La plupart des auteurs affirment que la majorité des mécanismes réactionnels passent par oxydation de la matière organique après la formation des radicaux hydroxyles ou bien réagissent directement avec l'oxydant alors que d'autres suggèrent des complexes avant la formation de ces oxydants intermédiaires.



# Partie expérimentale

---



## Chapitre III :

---

# Synthèse et caractérisation des catalyseurs

### III Synthèse et caractérisation des catalyseurs

#### III-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons voulu reproduire les synthèses des hétéropolyanions en particulier les sels de potassium et les formes acides correspondantes en se basant sur des méthodes décrites dans la littérature.

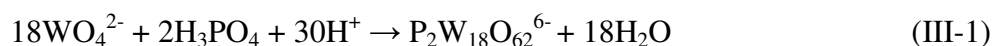
Dans le but de développer les propriétés catalytiques du composé de Dawson, ainsi que pour favoriser les interactions entre les éléments constituant la structure (P, W et Mo), les HPA obtenus se prêtent à une addition de cations métalliques suivants  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cs}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  afin d'obtenir des HPA plus stables ayant des performances catalytiques meilleures. Les catalyseurs obtenus sont caractérisés par analyses élémentaires, spectroscopie IR-TF et RMN  $^{31}\text{P}$ .

#### III-2 Synthèse des catalyseurs

##### III-2.1 Préparation du sel hétéropolyanionique $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62},n\text{H}_2\text{O}$

La façon la plus simple d'obtenir les HPA de Dawson est l'acidification d'une solution aqueuse contenant les oxoanions  $\text{WO}_4^{2-}$ .

Généralement, la synthèse du précurseur  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62},n\text{H}_2\text{O}$  peut être schématisée de la manière suivante :



##### ❖ *Mode opératoire*

L'acidification est réalisée selon la méthode décrite par Contant et Ciabrini [101]. Dans ce cas, 500 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissous dans 1000 ml d'eau distillée et 420 ml d' $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentré (85%) sont maintenus à l'ébullition à reflux pendant 4 h. La solution d'abord incolore, devient de plus en plus jaune. A la fin du temps de réaction, la solution est refroidie à température ambiante. Le produit formé est précipité par 200g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , récupéré par filtration puis lavé par une solution de 50g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans 200ml d'eau.

Le produit est redissout dans 500ml d'eau (en chauffant entre 40 et 50°C). Après refroidissement, le produit est précipité par 80g de  $\text{KCl}$ . Le sel récupéré par filtration est redissout dans 500ml d'eau à 80°C, puis abandonné pendant 2h. Un sel blanc se dépose sous forme d'aiguille de  $\text{K}_{14}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}, n\text{H}_2\text{O}$  qui sera éliminé par filtration. L'addition de 50g de

KCl au filtrat conduit initialement à la formation d'un mélange des isomères ( $\alpha+\beta$ )  $K_6P_2W_{18}O_{62}$ , l'isomère  $\alpha$  étant majoritaire. Le mélange ( $\alpha+\beta$ )  $K_6P_2W_{18}O_{62}$  est traité dans 500ml d'eau chaude à reflux pendant 6h pour convertir l'isomère  $\alpha$  en  $\beta$ . Après refroidissement, 50g de KCl sont ajoutés, l'isomère  $\alpha K_6P_2W_{18}O_{62}$ , noté par la suite  $\alpha P_2W_{18}$  est récupéré par filtration et laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours.

### III-2.2 Préparation du sel hétéropolyanionique $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},nH_2O$

Le composé  $\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$  est issu d'une stratégie consistant à remplacer des groupements tungstiques par des groupements de molybdène  $MoO_4^{2-}$  de manière à garder une seule lacune. Cette opération nécessite la formation d'un produit intermédiaire  $\alpha P_2W_{12}$ . Ce dernier est obtenu par l'hydrolyse de  $\alpha P_2W_{18}$  en milieu alcalin (pH=9) en présence de tris (hydroxy-méthyl) amino-méthane. Dans ce cas, deux groupements  $W_3O_{13}$  sont éliminés pour obtenir ce complexe trivacant.

Le composé  $\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$  est obtenu finalement par addition de molybdène à l'hétéropolyanion hexavacant  $\alpha P_2W_{12}$  à pH de solution compris entre 4 et 5.

#### ❖ Mode opératoire

20 g de  $\alpha P_2W_{18}$ , dissout dans 75 ml d'eau, sont traités par 50 ml d'une solution de tris (hydroxy-méthyl) amino-méthane (2M). Le produit formé est précipité par 20 g de KCl, puis 50 ml d'une solution de  $K_2CO_3$  (2M). L'hétéropolyanion  $\alpha P_2W_{12}$  précipite et apparaît en couleur blanche. Ce précipité est filtré, bien lavé avec une solution KCl saturée puis à l'alcool éthylique et séché à l'air libre. Pour préparer le composé mixte  $\alpha P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ , une solution préparée contenant 24 ml de molybdate de lithium (1M), 180 ml de HCl concentré ( $d=1,184$ ), dilué au tiers et 16 g de  $\alpha P_2W_{12}$ . Après agitation, on obtient une solution jaune bouton d'or bien limpide. L'ajout de 12 g de KCl conduit à la précipitation du  $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}$ . Le précipité obtenu est laissé à l'air libre pour sécher.

### III-2.3 Préparation des formes acides des hétéropolyanions saturés

Dans les hétéropolyacides, les protons sont reliés aux molécules d'eau par liaison d'hydrogène. Généralement, les formes acides de Dawson sont isolées des espèces saturées  $K_6P_2W_{18}O_{62},14H_2O$  et  $K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},10H_2O$  sous forme d'éthérate par extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid. Des cristaux de l'HPA se forment alors lentement pendant quelques jours afin d'obtenir des HPA ayant des formules chimiques suivantes. :  $H_6P_2W_{18}O_{62},14H_2O$  et  $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},10H_2O$ .

❖ *Mode opératoire*

10 g de chaque sel de potassium dissout dans 50 ml d'HCl (0,5M). La solution obtenue est mélangée avec 30 ml d'HCl concentré et 100 ml d'éther. Après agitation, on laisse la phase lourde se déposer au sein d'une ampoule à décanter. L'extraction de l'HPA est faite au bas de l'ampoule. A chaque 10 ml de l'HPA extrait on ajoute 5 ml d'eau puis on agite. On laisse l'HPA se recristallise à l'air libre pendant 5 jours.

### III-2.4 Préparation des hétéropolyacides substitués

La substitution est faite par échange ionique en solution avec les cations à substituer tels que  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La préparation est réalisée donc par addition de ces ions sur l'HPA saturée  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ .

❖ *Mode opératoire*

**- Préparation  $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 10\text{H}_2\text{O}$  (noté Fe-HPA)**

10 g de  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 40 ml d'eau sous agitation. On ajoute 1,15 g de  $\text{FeCl}_3$  à la solution. Une poudre de couleur jaune foncée a été obtenue après une évaporation naturelle pendant 5 jours.

**- Préparation de  $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$  (noté V-HPA)**

5 g de  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 50 ml d'eau sous agitation. On ajoute 10 g de  $\text{NaVO}_3$  dissout dans 100 ml d'eau distillée bouillante à la solution obtenue. Après refroidissement et ajustement du pH à 3, on laisse l'échantillon à l'air libre pour évaporer l'eau. Des cristaux de couleur verte claire ont été formés après 10 jours.

**- Préparation de  $\text{H}_{3,5}\text{Cs}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 19\text{H}_2\text{O}$  (noté Cs-HPA)**

On dissout 0,9 g de  $\text{CsCl}$  dans 10 ml d'eau et 10 g de  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  dans 10 ml d'eau. On mélange les deux solutions. Un précipité blanc est formé, filtré puis séché à l'air libre pendant deux jours.

**- Préparation de  $\text{H}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61}, 16\text{H}_2\text{O}$  (noté Co-HPA)**

10 g de  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, 14\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 40 ml d'eau sous agitation. On ajoute 1,553 g de  $\text{CoCl}_2$  à la solution obtenue. On laisse l'échantillon à l'air libre pour évaporer l'eau. Des cristaux rouges ont été formés après 5 jours.

### III-3 Détermination des structures des HPA préparés

Pour identifier la structure de chaque HPA, on détermine d'abord la composition chimique des composés puis on caractérise chaque HPA par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. En couplant ces deux dernières, nous pouvons caractériser les HPA, en combinant entre les spectres tous les éléments nécessaires à la détermination structurale du composé.

#### III-3.1 Composition chimique

L'analyse élémentaire des HPA a donné les compositions centésimales massiques classées dans le tableau III-1. A partir de la comparaison entre les résultats de l'EDS et les compositions proposées et calculées théoriquement on peut confirmer la constitution de chaque composé.

**Tableau III-1** : Analyses élémentaires des HPA synthétisés

Composé	Elément	% théorique	% expérimental	M	M/X <sup>(*)</sup> théorique	M/X expérimental
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> , 14 H <sub>2</sub> O	P	1,34	1,29	W	9,00	8,86
	W	71,60	67,8			
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>62</sub> , 10H <sub>2</sub> O	P	1,54	1,49	W	6,00	5,89
	W	54,85	52,12			
	Mo	14,31	13,78	Mo	3,00	2,99
H <sub>3,5</sub> Co <sub>2,5</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>61</sub> , 16H <sub>2</sub> O	P	1,29	1,18	W	9,00	8,89
	W	65,14	62,25			
	Co	3,08	4,19			
H <sub>3,5</sub> Cs <sub>2,5</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>61</sub> , 19H <sub>2</sub> O	P	1,23	1,21	W	9,00	8,79
	W	65,85	63,15			
	Cs	6,61	7,92			
H <sub>7</sub> VP <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>62</sub> , 14H <sub>2</sub> O	P	1,38	1,28	W	8,50	8,44
	W	69,61	64,15			
	V	1,13	1,23			
H <sub>3</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>61</sub> , 10H <sub>2</sub> O	P	1,52	1,44	W	6,00	5,98
	W	54,32	51,12			
	Mo	14,17	11,89	Mo	3,00	2,89
	Fe	1,37	1,84			

<sup>(\*)</sup> : le nombre d'atome de phosphore X est égale à 2.

Les résultats illustrés dans le tableau III-1 montrent l'existence de tous les éléments constituant les structures hétéropolyanioniques. Chaque métal de substitution est présenté dans la structure de l'HPA. La présence des éléments tungstates et molybdates constituant chaque HPA ont été enregistré.

On constate que les teneurs des éléments sont relativement inférieures à ceux des valeurs théoriques dans les HPA. Ceci est dû à la présence d'autres éléments en traces qui ont été entraînés parfois par l'hétéropolycomposé comme le Cl<sup>-</sup>, comme le montre les spectres d'analyse EDS présentés en annexes. Les spectrogrammes EDS montrent aussi la présence des éléments de constitution des différents HPA.

### III-3.2 Caractérisation par spectroscopie IRTF

Dans notre travail, la méthode utilisée est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF ou FTIR en anglais. La description de cette technique est décrite en annexe.

Généralement, cette technique est basée sur la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques signifiant les fonctions présentes dans l'HPA.

Pour discuter les résultats obtenus et interpréter les spectres caractéristiques des HPA, on se base sur les données infra rouges publiées par Rocchioli-Deltcheff et Thouvenot [102]. En rappelant que 8 types d'atomes d'oxygène sont répartis dans la structure de Dawson ;

2O<sub>a</sub>, 3O<sub>b</sub>, 2O<sub>c</sub> et O<sub>d</sub> (voir chapitre I), dont :

- O<sub>a1</sub> et O<sub>a2</sub> ; chacun est lié avec l'atome de phosphore et à trois octaèdres MO<sub>6</sub> d'un même groupement ;
- Atomes O<sub>b1</sub> : assurent une liaison entre les groupements bimétalliques et trimétalliques ;
- Atomes O<sub>b2</sub> : assurent la liaison entre chaque deux groupement bimétallique ;
- Atomes O<sub>b3</sub> : assurent la liaison entre les octaèdres de groupement bimétallique ;
- Atomes O<sub>C1</sub> et O<sub>C2</sub> : sont commun aux octaèdres de groupements trimétallique et bimétallique respectivement et sont liés aussi à O<sub>a1</sub> et O<sub>a2</sub> ;
- Atomes O<sub>d</sub> : sont des oxygènes terminaux liés à chaque octaèdre.

En ce qui concerne les données de l'IR, les bandes situées à 1090, 960, 912 et 780 cm<sup>-1</sup> pour le composé  $\alpha P_2W_{18}$  sont attribuées aux vibrations des bandes respectivement: P-O<sub>a</sub>-M, M=O<sub>d</sub>, M-O<sub>c</sub>-M et M-O<sub>b</sub>-M. On se base sur ces données pour analyser les spectres de l'IR de nos échantillons. Les spectres obtenus sont présentés sur les figures de III-1 à III-6 et les transitions principales de chaque HPA sont classées dans le tableau III-2.

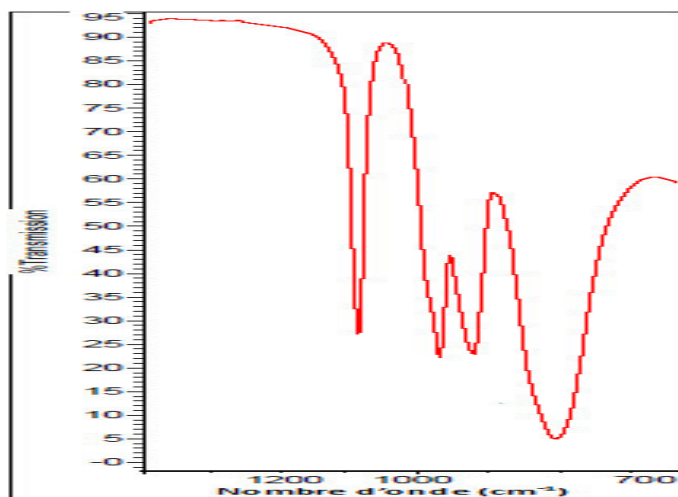


Figure III-1 : Spectre IR de l'HPA H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>

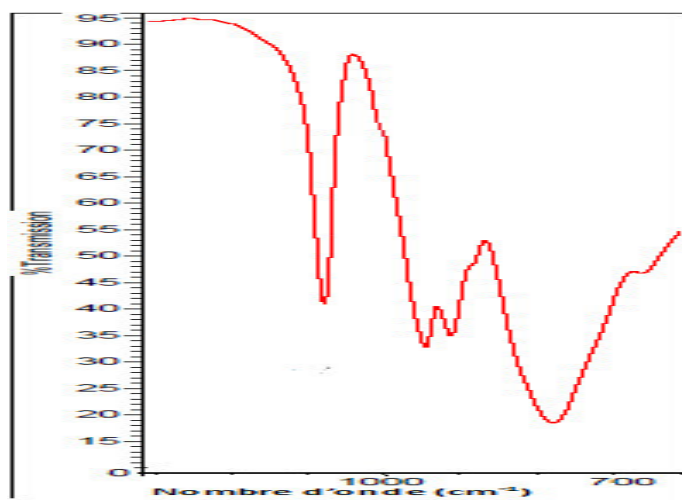


Figure III-2 : Spectre IR de l'HPA H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>Mo<sub>6</sub>

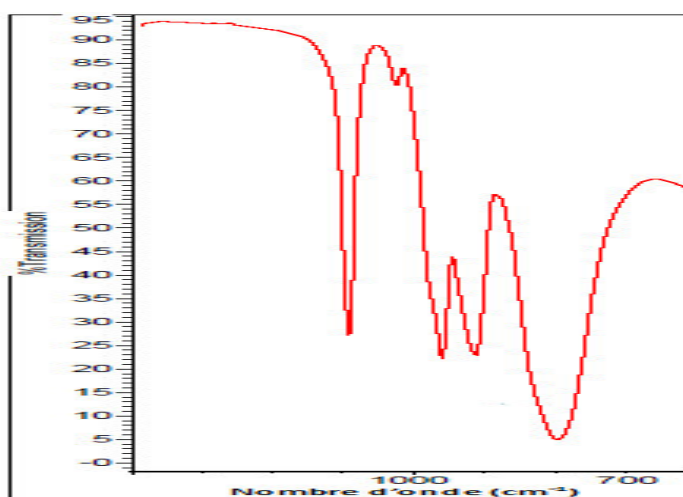


Figure III-3 : Spectre IR de l'HPA H<sub>3,5</sub>Co<sub>2,5</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>

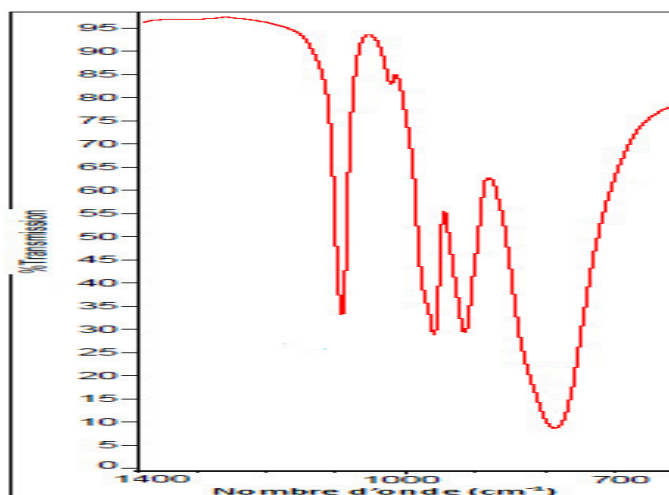


Figure III-4 : Spectre IR de l'HPA  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}$

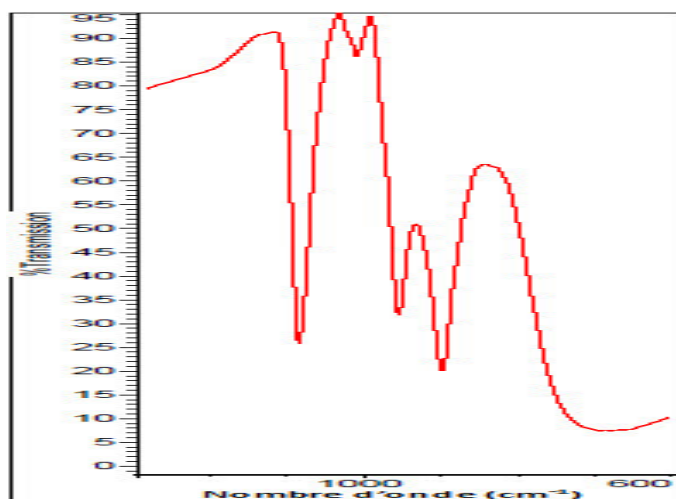


Figure III-5 : Spectre IR de l'HPA  $H_7VP_2W_{17}$

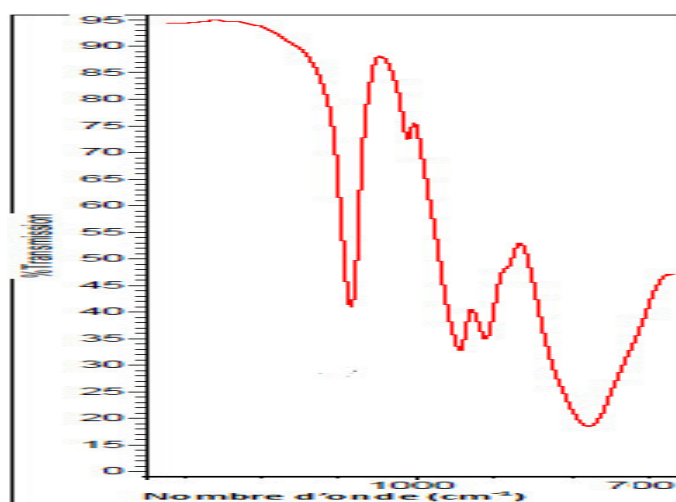


Figure III-6 : Spectre IR de l'HPA  $H_5FeP_2W_{12}Mo_6$

**Tableau II-2** : Fréquences de vibration en IR des différents HPA

HPA	Fréquences I.R (cm <sup>-1</sup> )			
	P-O <sub>a</sub>	M=O <sub>d</sub>	M-O <sub>b</sub> -M	M-O <sub>c</sub> -M
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub>	1090	960	913	797
H <sub>6</sub> P <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub>	1084	956	912	791
H <sub>3,5</sub> Co <sub>2,5</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub>	1091, 1025	959	913	797
H <sub>3,5</sub> Cs <sub>2,5</sub> P <sub>2</sub> W <sub>18</sub>	1091,1025	959	915	785
H <sub>7</sub> VP <sub>2</sub> W <sub>17</sub>	1082, 1022	955	898	694
H <sub>5</sub> FeP <sub>2</sub> W <sub>12</sub> Mo <sub>6</sub>	1084, 1011	944	911	778

Généralement, le tableau III-2 montre que toutes les bandes caractéristiques de la structure de Dawson apparaissent sur les spectres de tous les HPA. Le remplacement du tungstène par le molybdène induit une légère déviation de la bande P-O<sub>a</sub> (de 1090 à 1084 cm<sup>-1</sup>). Ce dernier est traduit par la perturbation de l'un des atomes de phosphore du composé dont il n'est plus dans le même environnement. La substitution par les différents éléments induit une faible bande située entre 1010-1050 cm<sup>-1</sup>. Elle apparaît dans tous les spectres des HPA substitués. Ceci montre la création de nouveaux composés lacunaires ayant tendance à combler leurs lacunes par les éléments de substitution afin de former les HPA substitués finaux.

Aussi, les bandes caractéristiques du V-HPA sont fortement décalées par rapport à la forme acide H<sub>6</sub>P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>. Ce changement est donc dû à l'influence du vanadium sur la bande M-O<sub>c</sub>. En effet les changements sont dans la symétrie de structure dont le vanadium est entré dans la structure primaire [46, 103].

### III-3.3 Caractérisation par R.M.N du <sup>31</sup>P

Les techniques de caractérisation des HPA sont celles communément utilisées en chimie de coordination en solution et à l'état solide. Parmi ces techniques nous avons mené des essais de résonance magnétique nucléaire du phosphore R.M.N <sup>31</sup>P. En effet, les déplacements chimiques des phosphores doivent être modifiés suite à la coordination de composés paramagnétiques tels que l'HPA. La technique R.M.N<sup>31</sup>P est plus détaillée en annexe.

La spectroscopie R.M.N du <sup>31</sup>P est utile parce qu'elle peut déterminer la différence entre les atomes de phosphore situés dans des différents environnements locaux. Les figures de III-7 à II-10 illustrent les spectres obtenus.

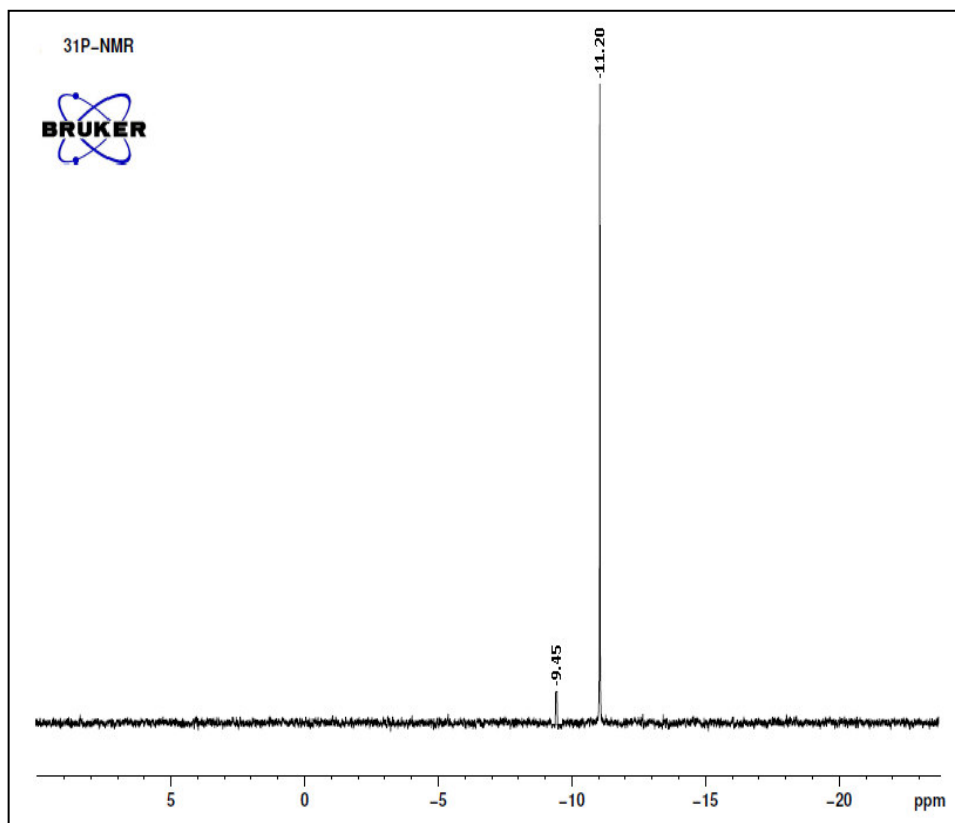


Figure III-7 : Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de l'HPA  $\text{H}_5\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$

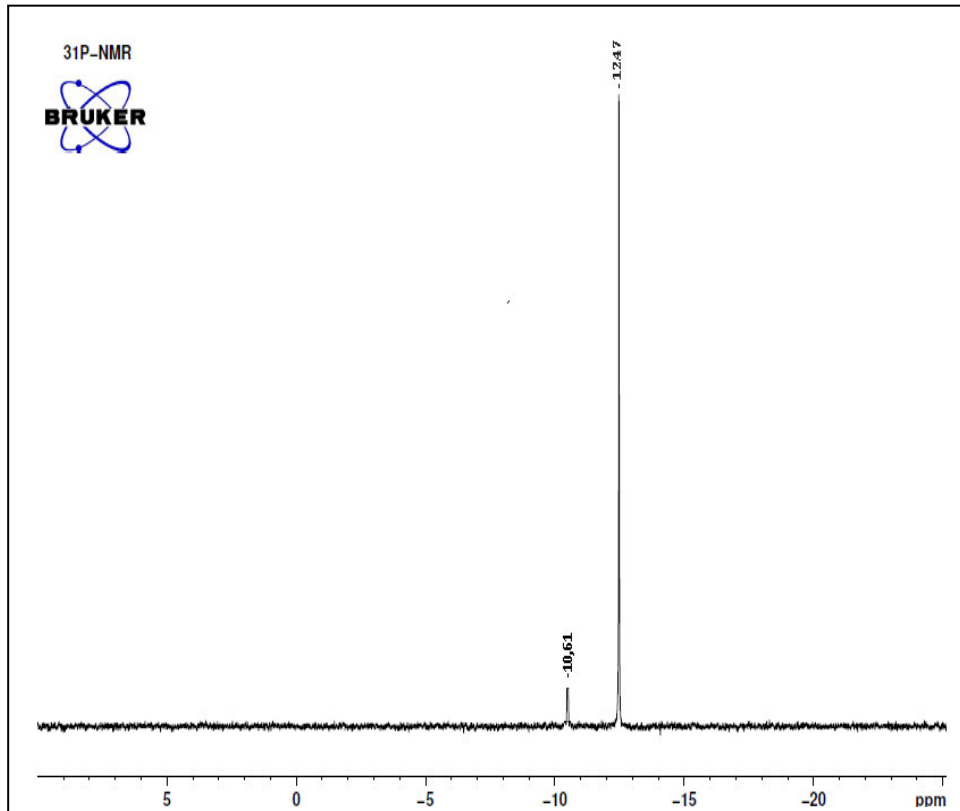


Figure III-8 : Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de l'HPA  $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}$

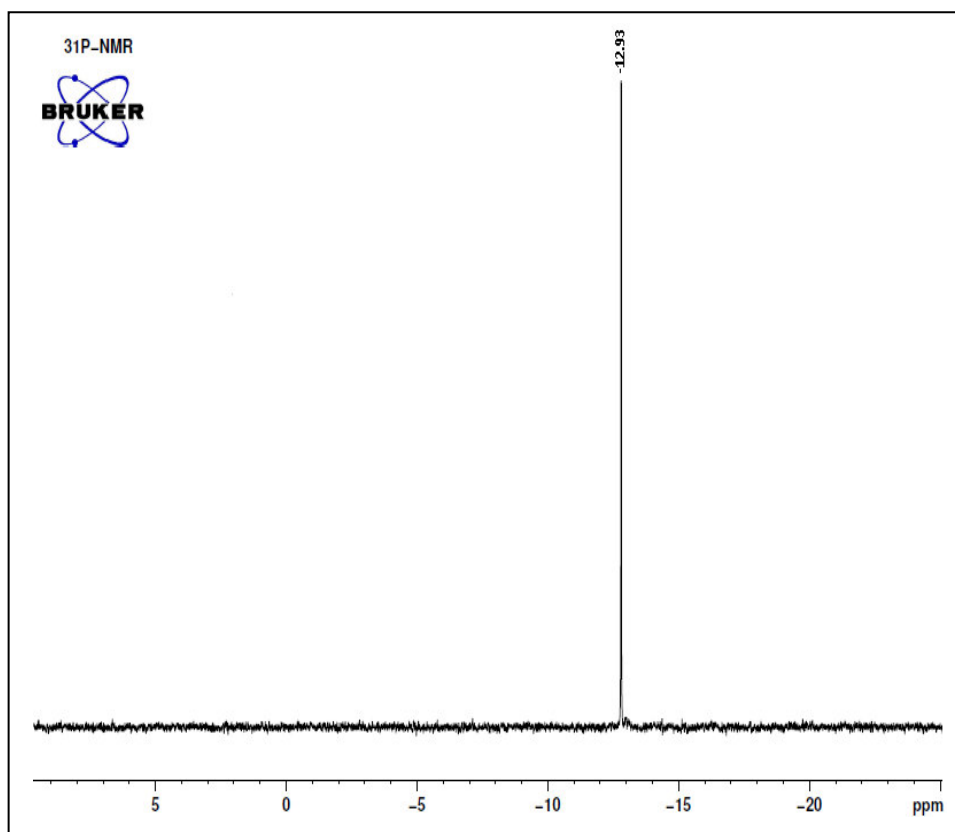


Figure III-9 : Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de l'HPA  $\text{H}_{3,5}\text{Cs}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}$

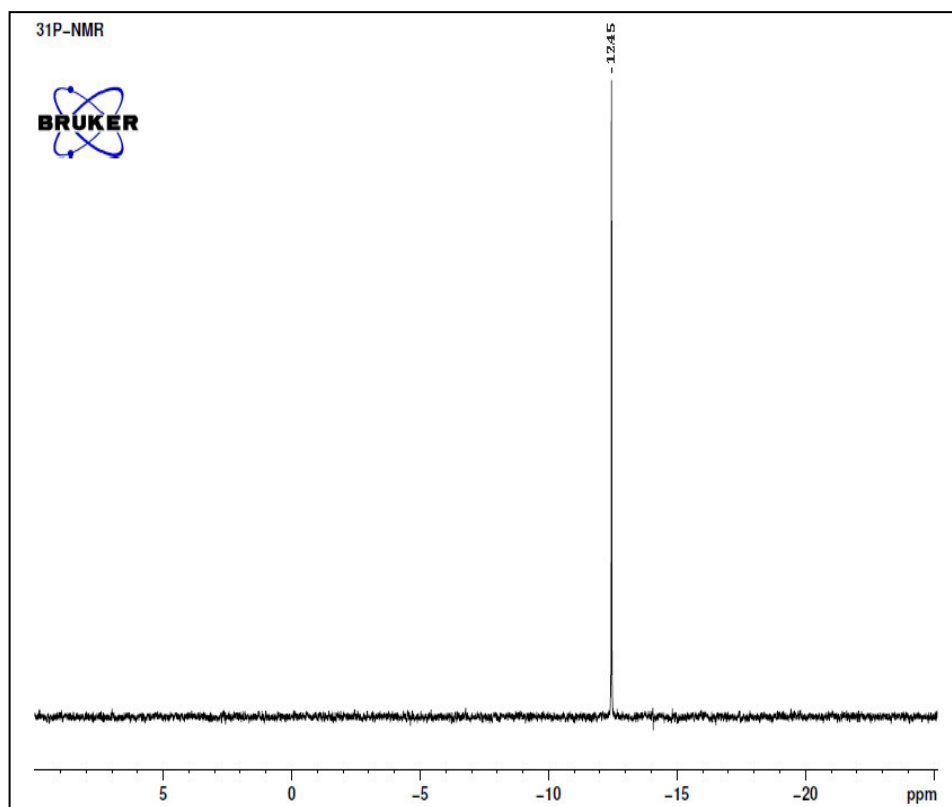


Figure III-10 : Spectre RMN du  $^{31}\text{P}$  de l'HPA  $\text{H}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}$

En rappelant que les HPA de Dawson contiennent deux atomes de phosphore, si ces derniers se localisent dans des environnements identiques, on obtient un seul signal dans le spectre RMN correspondant.

Pour notre cas, globalement, les signaux semblent moins élargis et moins déplacés. Dans le cas de Cs-HPA et Co-HPA, les signaux sont situés à -12,45, 12,51 ppm respectivement. Les deux gardent la même structure du composé saturé  $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$  qui possède une symétrie  $D_{3h}$  avec un seul signal situé à -12,44 ppm.

Pour le Fe-HPA et V-HPA, deux pics ont été enregistrés, dont un pic de faible intensité situé à -9,45 et -10,61 ppm respectivement pour chaque composé. L'autre signal situé à -11,20 et -12,47 ppm est correspond au composé majoritaire tel que l'HPA lui-même. Ce résultat indique que les deux atomes de phosphore se trouvent dans deux environnements différents.

#### III-4 Conclusion

Nous avons préparé les sels de potassium des hétéropolyanions de Dawson  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  et  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$ , les formes acides :  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$  et  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$  ainsi que les HPA substitués:  $\text{H}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\text{H}_{3,5}\text{Cs}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}$  et  $\text{H}_5\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6$ .

Après la synthèse de n'importe quel catalyseur, il est nécessaire de confirmer et de déterminer sa structure. La caractérisation nous a permis de : (i) déterminer les structures des HPA préparés par calcul de leurs rapports M/X et comparé par rapport aux valeurs théoriques ; (ii) confirmer les résultats de l'IR ; (iii) confirmer l'existence de signaux caractéristiques principaux en RMN  $^{31}\text{P}$  pour tous les HPA synthétisés.



## Chapitre IV :

---

Etude de la dégradation du  
phénol en présence des HPA de Dawson

## IV Etude de la dégradation du phénol en présence des HPA de Dawson

### IV-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à valoriser l'activité catalytique des différents HPA synthétisés et caractérisés dans le chapitre précédent. A travers un système photochimique, les HPA préparés seront utilisés comme catalyseurs homogènes pour dégrader le phénol en milieu aqueux. Le phénol a été choisi comme polluant organique non pas pour l'intérêt propre de sa dégradation catalytique, car cette molécule a été largement étudiée dans la littérature, mais pour sa large utilisation comme matière première dans l'industrie. Il représente l'une des matières organiques la plus toxique contenue dans les eaux de rejets industriels [104]. En effet l'objectif réside dans la comparaison des performances des catalyseurs qui ont été synthétisés.

Comme dans tous les procédés catalytiques, on tient compte de l'aspect cinétique du processus de photodégradation pour élaborer un nouveau système catalytique. Par conséquent, nous avons étudié la cinétique d'oxydation afin de mettre en évidence la performance de nos catalyseurs, d'une part et nous avons recherché les conditions permettant l'oxydation maximale de ce contaminant dans des solutions aqueuses d'une autre part.

Le montage expérimental de la photodégradation sera décrit en détail. L'étude de la cinétique de dégradation sera suivie par une méthode chromatographique en phase liquide à haute performance CLHP (ou HPLC). La dégradation du phénol sera suivie par la mesure du carbone organique totale résiduelle (COT).

### IV-2 Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

#### IV-2.1 Réactifs chimiques utilisés

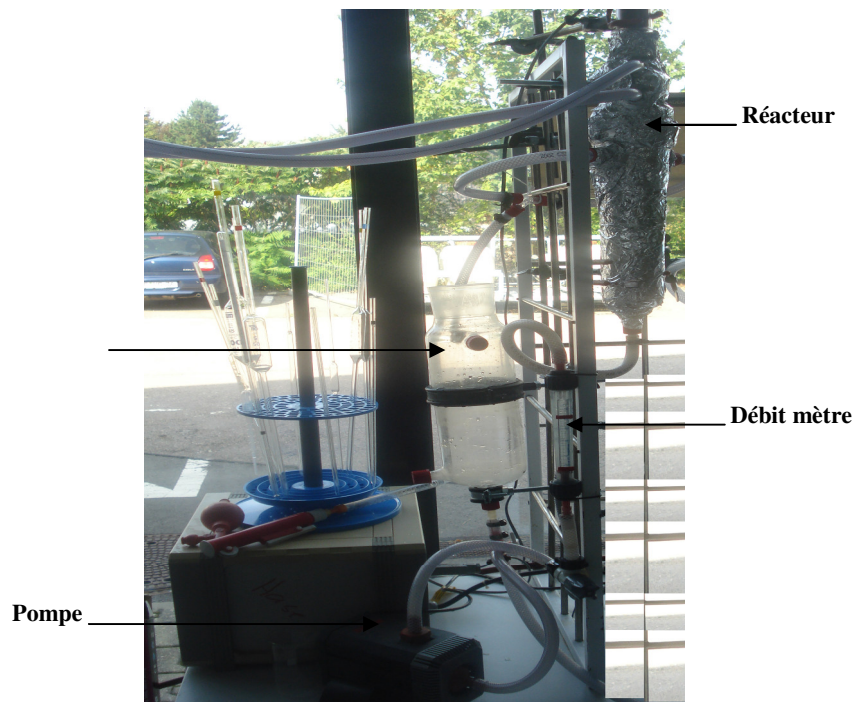
Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont de qualité analytique. Ils ont été manipulés sans purification préalable (tableau IV-1).

**Tableau IV-1** : Réactifs chimiques utilisés

Produits	Phénol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Acétonitrile	Méthanol
Pureté	99,5%	98%	98%	Qualité chromatographique	98%

## IV-2.2 Le photoréacteur

Les expériences de dégradation sont effectuées dans un réacteur cylindrique de 0,8 L en verre entouré d'une feuille d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis d'une part et éviter toute réaction impliquant la lumière solaire d'autre part. La lampe est placée dans une gaine en Pyrex transparente au rayonnement et est immergée en position axiale centrée dans le réacteur. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant la circulation en boucle fermée d'eau thermostatée à  $25\pm 1^\circ\text{C}$  assurée par une pompe afin de maintenir constante la température de la solution. Le volume de l'eau à traiter est de 1L. Elle progresse du réservoir vers le réacteur via une autre pompe péristaltique avec un débit de 150L/h. La figure IV-1 représente une photo du montage utilisé.



**Figure IV-1** : Montage expérimental du photoréacteur utilisé

La source d'irradiation UV est une lampe à vapeur de mercure à haute pression, de type Heraeus TQ 718 d'une puissance de 700 W. L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. Un rayonnement monochromatique correspondant à la raie de résonance du mercure est émis à une longueur d'onde de l'ordre de 254 nm. A cette longueur d'onde, la lampe irradie uniformément la solution contenue dans le réacteur à travers un tube de quartz de 60 mm de diamètre. La figure IV-2 est un schéma explicatif de la constitution du montage utilisé.

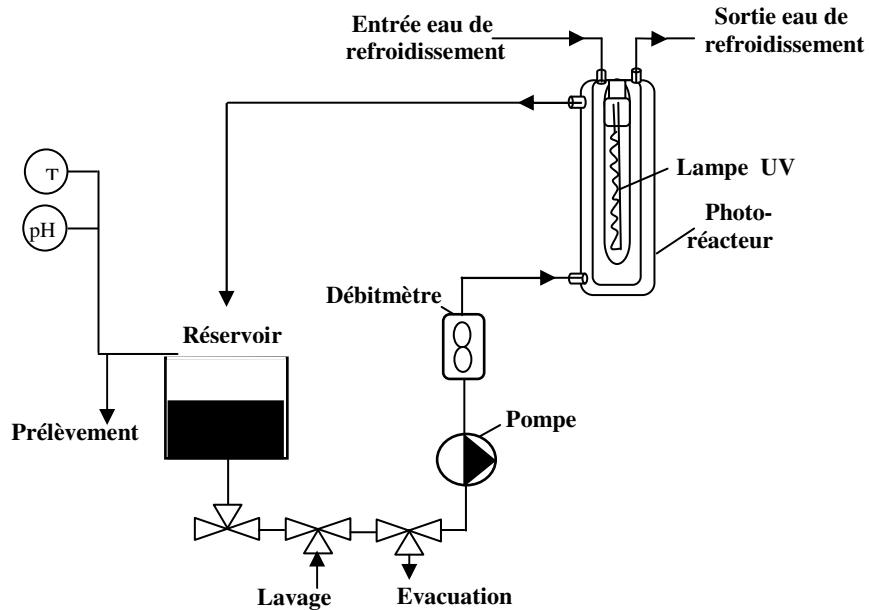


Figure IV-2 : Schéma du procédé de dégradation

### IV-2.3 Méthodes analytiques

L'échantillonnage se fait avant et après dégradation au niveau du réservoir. Les techniques d'analyses utilisées pour déterminer les concentrations des matières organiques et leur évolution lors du traitement sont la chromatographie CLHP et le COT.

#### IV-2.3.1 Chromatographie en phase aqueuse à haute performance

La CLHP est une méthode de séparation et d'analyse aussi bien qualitative que quantitative des constituants d'un mélange homogène. C'est un ensemble de techniques applicables à des mélanges moléculaires ou ioniques, basés sur des différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire disposée dans une colonne et une phase mobile (éluant) traversant en continu cette colonne.

Les différents composés organiques sont élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés lors de la traversée de la colonne. La théorie de la séparation montre que le signal enregistré en sortie de la colonne par un détecteur approprié a la forme d'un pic. Ici le détecteur UV à barrette de diodes permet l'acquisition du spectre de l'échantillon en temps réel (temps de rétention). L'ensemble des pics enregistrés en absorbance, pour une longueur d'onde, est appelé chromatogramme où chaque composé est représenté par un pic d'absorption. En CLHP, le temps de rétention d'un composé dans le système nous donne une

information qualitative sur sa nature, car un composé donné présente toujours le même temps dans les mêmes conditions opératoires. Sur le chromatogramme, chaque pic est caractérisé par son aire (A) proportionnelle à la concentration du composé étudié, ce qui constitue le paramètre d'analyse quantitative.

Dans ce travail, les analyses CLHP ont été effectuées à l'aide d'une chaîne chromatographique *Merck-Hitachi* (figure IV-3) équipé d'un détecteur UV (L-4250. 190-700 nm) et une pompe (modèle L-6200). La phase stationnaire est un support de 5  $\mu\text{m}$  rempli dans une colonne de type C18 de dimensions 250 mm  $\times$  4,6mm. Elle est constituée de microparticules sphériques de silice greffées avec des chaînes alkyles à 18 carbones.



**Figure IV-3** : Photographie de la chaîne chromatographique *Merck-Hitachi*

La phase mobile est un mélange acétonitrile / eau (70/30) élue avec un débit fixé à 1ml/min. Un volume de 20  $\mu\text{l}$  d'échantillon est injecté dans la colonne à l'aide d'une seringue et analysé par UV à 254 nm. Le surplus de solvant est évacué par purge.

Différents exemples de chromatogrammes sont présentés dans l'annexe où nous pouvons visualiser le pic correspondant au phénol et les intermédiaires.

#### **IV-2.3.2 Mesure du carbone organique total**

Le COT est la teneur en carbone liée à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. La valeur du COT est directement liée au contenu en matières carbonées de l'échantillon à analyser. Elle constitue un paramètre d'une

grande importance pour l'évaluation de la pollution de l'eau par ces matières. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydatives.

Pour mesurer le COT, il faut au préalable éliminer le carbone inorganique présent en solution principalement sous forme de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  par l'ajout de quelques gouttes d'acide phosphorique concentré à 84% à l'échantillon.

Ensuite, pour déterminer le COT, toutes les molécules organiques doivent être converties en  $\text{CO}_2$  est mesurées quantitativement par un détecteur IR à  $2350\text{ cm}^{-1}$

L'appareil utilisé est un analyseur à détecteur infrarouge de type *Elementar LiquiTOC II* assisté par ordinateur et équipé d'un injecteur d'échantillon (figure IV-4).



**Figure IV-4 :** Photographie de l'analyseur de COT *Elementar LiquiTOC II*

L'appareil doit être étalonné chaque fois en utilisant plusieurs étalons (voir un exemple de résultats d'étalonnage en annexe). Les valeurs de COT reproductibles ont été obtenues à partir de l'analyse des volumes d'échantillon pouvant atteindre 5 ml. Le principe est basé sur la combustion de l'échantillon jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  en présence d'un catalyseur et d'oxygène pur afin de minéraliser toutes la matière organique en  $\text{CO}_2$ .

#### **IV-2.4 Protocoles des essais**

Toutes les expériences de dégradation sont effectuées à partir de solutions préparées dans de l'eau ultra pure. Les concentrations initiales en phénol varient de 0,32 à 1,27 mM. Les catalyseurs sont introduits directement dans la cuve contenant le volume de solution

(réservoir). Le pH du milieu est ajusté au moyen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98% et NaOH, 98%. Pour contrôler le pH, on utilise un pH-mètre numérique de marque *Hanna HI 8424N*.

D'abord, on commence par l'établissement de la droite d'étalonnage de l'aire de pics  $A = f(C)$  obtenu par CLHP à partir de solutions de concentrations en phénol connues. La droite d'étalonnage obtenue est présentée en annexe. A partir de cette droite on détermine la concentration résiduelle du phénol des échantillons prélevés. Mes essais sont réalisés à des intervalles de temps réguliers. Le prélèvement d'échantillon est effectué à partir du réservoir contenant le volume d'eau à traiter afin de le soumettre aux différentes analyses pour mesurer la concentration résiduelle du polluant.

#### IV-2.5 Expressions de résultats

Les résultats expérimentaux figurant ultérieurement, seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront de suivre la dégradation du phénol et d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le déroulement des expériences d'oxydation.

L'efficacité du procédé du traitement est un facteur de comparaison et d'optimisation. En combinaison avec l'étude cinétique, elle nous donne un diagnostic complet du procédé de dégradation. Pour calculer l'efficacité de dégradation, on utilise la relation suivante :

$$\text{Efficacité de dégradation} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV-2})$$

$C_0$  : la concentration initiale du phénol exprimée en M.

$C_t$  : la concentration du phénol à l'instant (t) exprimée en M.

Par ailleurs, l'abattement du COT nous renseigne sur l'efficacité de la dégradation du phénol ainsi que les intermédiaires, donc toute la matière organique carbonée contenue dans la solution. Cette grandeur s'exprime par la relation suivante :

$$\%COT = \frac{(COT_0 - COT_t)}{COT_0} \times 100 \quad (\text{IV-3})$$

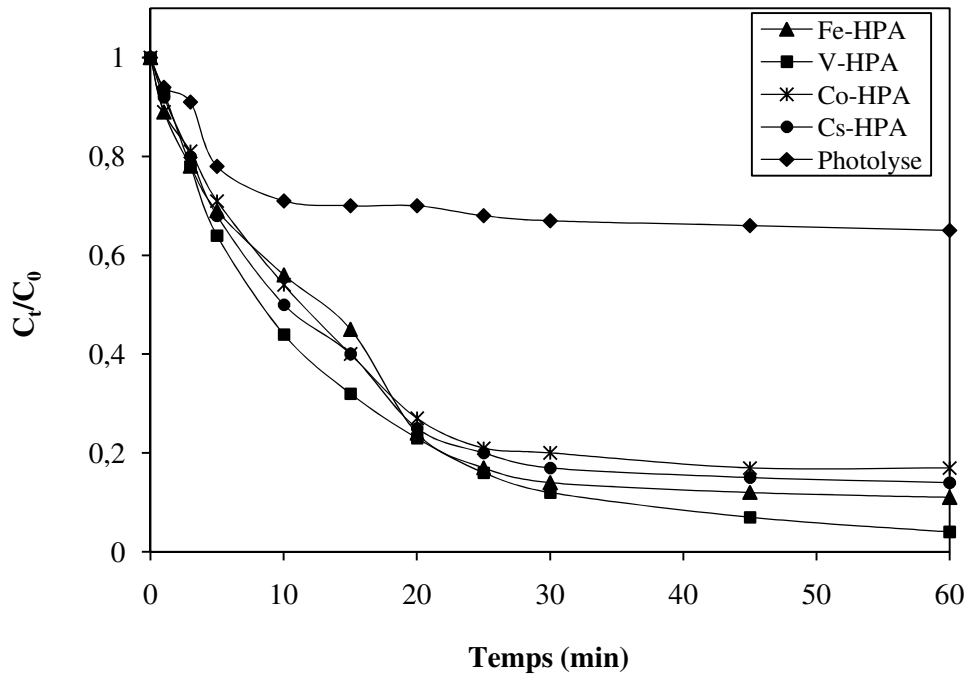
$COT_0$  : la valeur initiale du carbone organique total exprimée en mg C/L.

$COT_t$  : la valeur du carbone organique total à l'instant (t) exprimée en mg C/L.

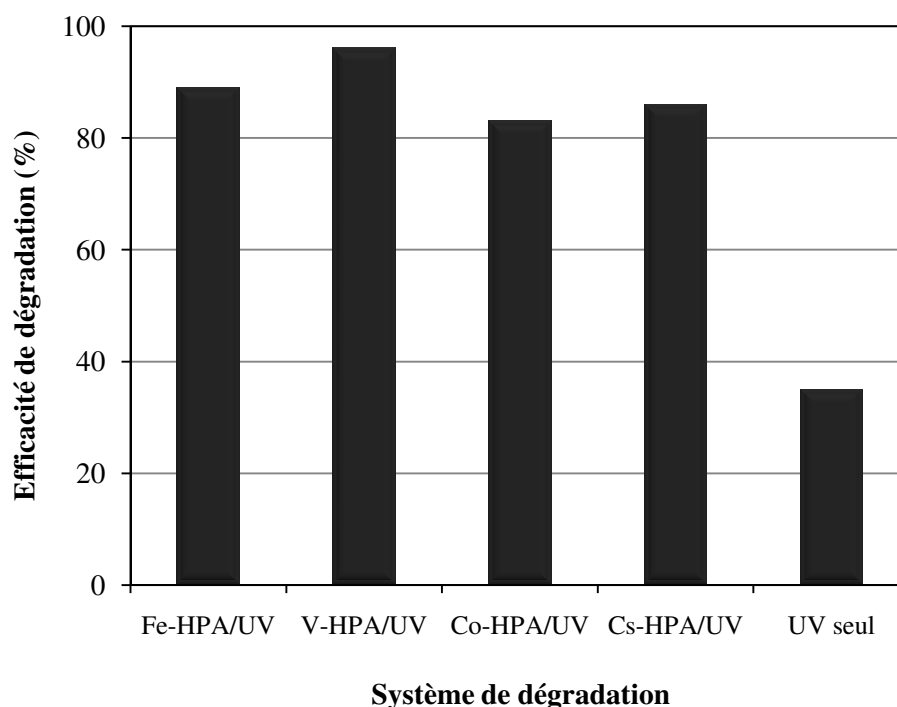
### IV-3 Résultats et discussion

#### IV-3.1 Activité catalytique des HPA et effet de l'irradiation par UV

Dans un premier temps, l'efficacité de la photodégradation a été étudiée initialement par photolyse direct sans catalyseurs et par procédé photolyse en présence de la même dose d'HPA  $8 \times 10^{-4} \text{M}$ . Par conséquent, cinq solutions aqueuses de même concentration initiale en phénol (1,06 mM) et dans les mêmes conditions opératoires ( $T=25^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=2,5$  ajusté après la dissolution du catalyseur), ont été exposées aux rayons UV pendant 60 minutes. La Figure IV-5 illustre l'ensemble des évolutions des concentrations relatives du phénol en fonction du temps.



**Figure IV-5:** Effet de rayonnement UV et des catalyseurs dans la photodégradation du phénol :  $[C_0]=1,06\text{mM}$ ,  $[\text{HPA}]=8 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pH}=2,5$  et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-6:** Efficacité de dégradation du phénol par chaque système de dégradation :

$[C_0]=1,06\text{mM}$ ,  $[\text{HPA}]=8 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $t=60 \text{ min}$ ,  $\text{pH}=2,5$  et  $T=25^\circ\text{C}$

Globalement, l'examen de ces résultats montre que la concentration diminue en fonction du temps. Dans le cas de la photolyse sans catalyseur, les résultats montrent une diminution très faible de la concentration relative du phénol au cours du traitement comme le montre la figure IV-6. Par contre, l'étude en présence du catalyseur a montré une amélioration significative du procédé photochimique. Le tableau ci-dessous récapitule les efficacités de dégradation pour les différents systèmes de dégradation après un temps de contact de 30 et 60 min.

**Tableau IV-2 :** Effet de l'addition des HPA sur la photolyse du phénol

	Efficacité de dégradation (%)	
	t= 30 min	t= 60 min
Photolyse seule	33	35
Fe-HPA/UV	86	88
V-HPA/UV	88	96
Cs-HPA/UV	80	89
Co-HPA/UV	79	83

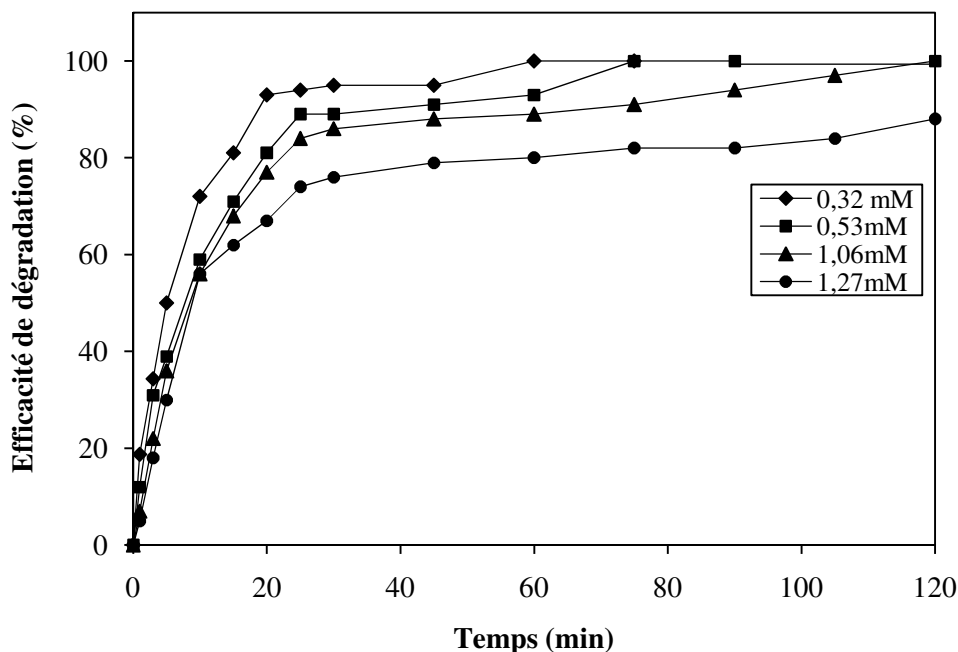
### IV-3.2 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous avons essayé de déterminer l'effet des paramètres sur l'efficacité de dégradation du phénol et les meilleures conditions opératoires pour assurer sa minéralisation totale. Parmi ces paramètres on peut citer la nature et la concentration du catalyseur, la concentration initiale du polluant organique et le pH du milieu. Cette étude est menée avec une méthodologie de recherche expérimentale qui permet un bon choix des essais et de leur enchaînement au cours de l'expérimentation. Elle est basée beaucoup plus sur les suivies de l'évolution de l'efficacité du traitement ainsi que la cinétique de dégradation du phénol en présence des HPA.

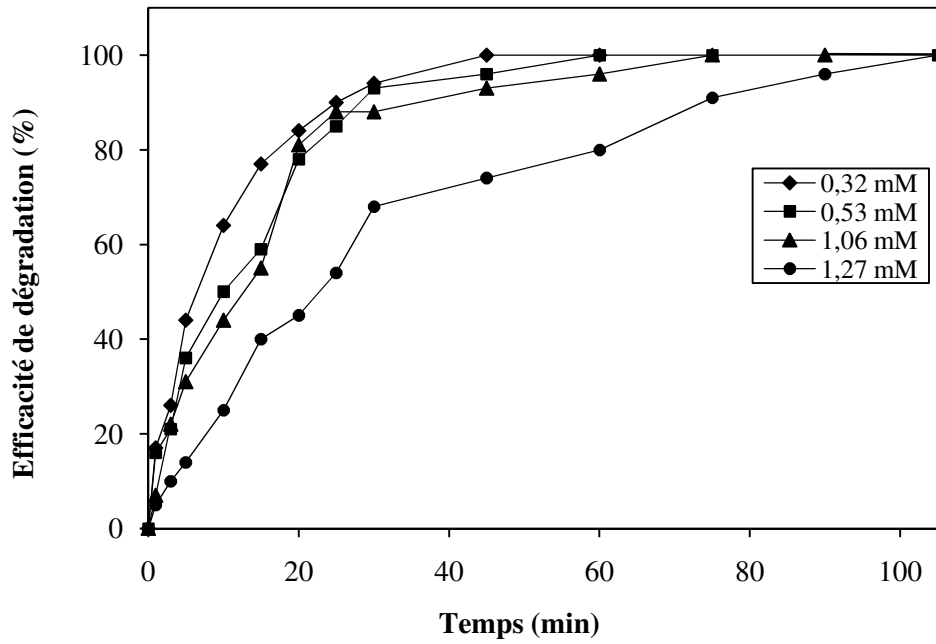
#### IV-3.2.1 Effet de la concentration initiale en phénol

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison, nous mettons l'étude de l'influence de la concentration initiale du phénol sur le procédé de dégradation en premier lieu. La dégradation a été étudiée dans un intervalle de concentration du phénol compris entre 0,32 et 1,27 mM, en gardant les mêmes conditions opératoires précédentes.

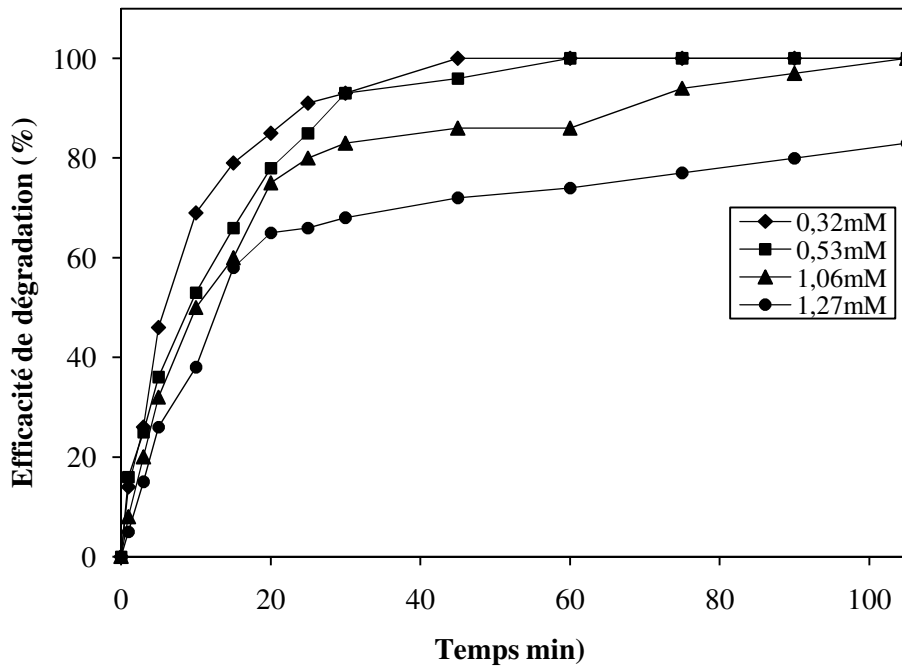
Les figures ci-dessous présentent l'évolution de l'efficacité de divers systèmes catalytiques :



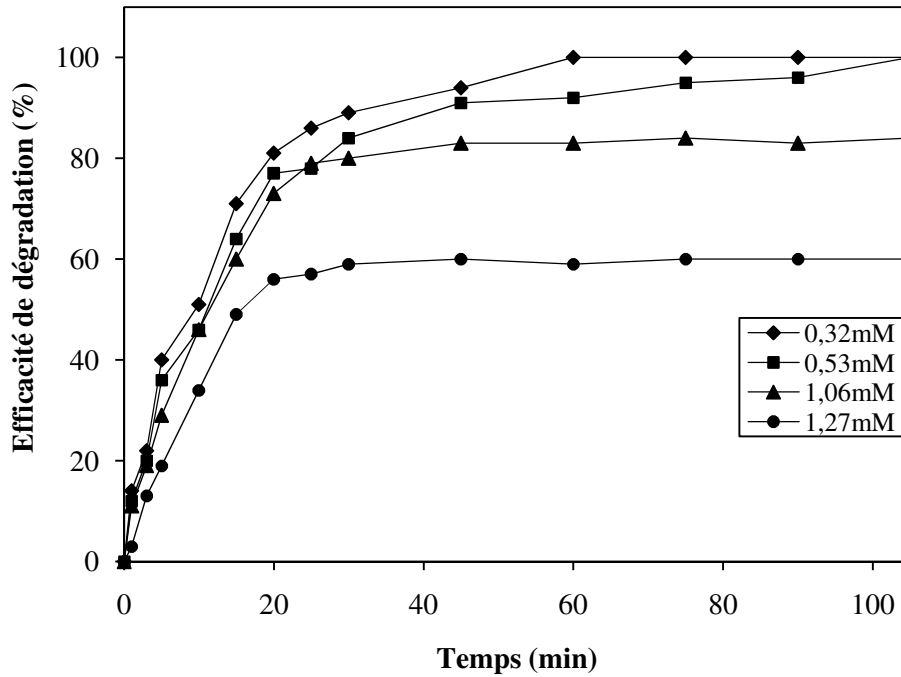
**Figure IV-7:** Photodégradation du phénol en présence de Fe-HPA, effet de la concentration initiale du phénol :  $[Fe-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ ,  $pH=2,5$  et  $T=25^{\circ}C$



**Figure IV-8:** Photodégradation du phénol en présence de V-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : [V-HPA]= $8 \times 10^{-4}$ M, pH=2,5 et T=25°C



**Figure IV-9:** Photodégradation du phénol en présence de Cs-HPA, effet de la concentration initiale du phénol : [Cs-HPA]= $8 \times 10^{-4}$ M, pH=2,5 et T=25°C



**Figure IV-10:** Photodégradation du phénol en présence de Co-HPA, effet de la concentration initiale du phénol :  $[Co-HPA]=8 \times 10^{-4}M$ ,  $pH=2,5$  et  $T=25^{\circ}C$

Généralement, ces figures illustrent que l'efficacité de dégradation du phénol diminue lorsque sa concentration initiale  $C_0$  augmente. Ils illustrent aussi que la cinétique de dégradation du phénol est lancée par une diminution rapide dans un premier temps, qui se poursuit à un rythme beaucoup plus lent dans un deuxième temps. Pour une concentration en phénol égale à 0,32 mM, l'efficacité de dégradation atteint 100% au bout de 45 min pour les systèmes V-HPA/UV, Cs-HPA/UV et dans 60 min pour les deux autres systèmes. Lorsqu'on augmente la concentration initiale en phénol jusqu'à  $C_0 = 1,27$  mM, les efficacités de dégradation diminuent jusqu'à 80% pour les systèmes V-HPA/UV et Fe-HPA/UV, 73% et 60% pour les systèmes Cs-HPA/UV et Co-HPA/UV, respectivement après un temps de contact de 60 min. En prolongeant le temps de traitement jusqu'à 2 hr, la cinétique devient très lente et les efficacités de dégradation ne dépassent pas 88%, 83% et 60% pour les systèmes Fe-HPA/UV, Cs-HPA/UV et Co-HPA/UV, respectivement. Par contre le phénol est complètement dégradé (100%) pendant 105 min par le système V-HPA/UV.

La détermination des vitesses initiales ( $r_{in}$ ) de dégradation du phénol nous permet de clarifier les résultats précédents. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3:** Vitesses initiales lors la dégradation du phénol par différents systèmes catalytiques HPA/UV

Système HPA/UV	$C_0$ (mM)	$r_{in}$ (mM.min <sup>-1</sup> )
Fe-HPA/UV	0,32	0,0205
	0,53	0,0288
	1,06	0,0540
	1,27	0,0489
V-HPA/UV	0,32	0,0271
	0,53	0,0393
	1,06	0,0643
	1,27	0,0609
Cs-HPA/UV	0,32	0,0240
	0,53	0,0314
	1,06	0,0572
	1,27	0,0527
Co-HPA/UV	0,32	0,0187
	0,53	0,0280
	1,06	0,0528
	1,27	0,0449

Les résultats expérimentaux présentés dans ce tableau montrent que la vitesse initiale  $r_{in}$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol dans une gamme de concentration initiale de phénol comprise entre 0,32 et 1,06 mM pour tous les HPA. Au-delà de la concentration de 1,06 mM, la vitesse initiale diminue.

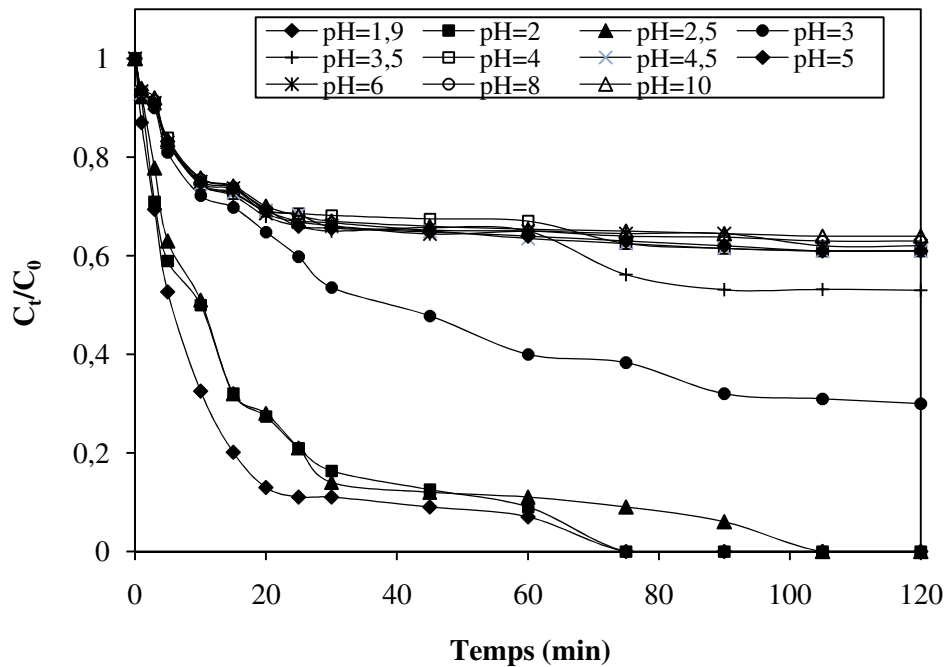
La vitesse initiale de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration en substrat jusqu'à un certain seuil. Ce résultat est en accord avec les travaux de Troupis et al [58, 105, 106]. Ces derniers ont décrit que la limitation de vitesse de dégradation peut être due à la grande consommation des radicaux hydroxyles avec des solutions de fortes concentrations. En outre la quantité des produits intermédiaires augmente.

Aussi, des concentrations de phénol trop élevées donnent des solutions de couleur jaune de plus en plus foncé ce qui défavorise la pénétration de la lumière UV, la solution devient imperméable à la lumière donc à l'irradiation UV qui limite la cinétique de dégradation. Ceci est en accord avec plus le taux d'absorption des photons par la solution augmente, plus le nombre des radicaux hydroxyles photo-générés augmente. Il résulte donc une accélération de l'oxydation des molécules de phénol.

Pour des fortes concentrations du phénol, la dose du catalyseur peut être jouée un rôle important sur la cinétique de dégradation du phénol dont leur optimisation est nécessaire.

### IV-3.2.2 Effet du pH

Le pH du milieu est un facteur très important. Il peut intervenir dans de nombreuses réactions de notre système de dégradation. Il joue un rôle majeur dans l'efficacité du procédé de photodégradation car il a aussi une influence sur la stabilité des catalyseurs en solution aqueuse. Dans ce travail, nous avons étudié la dégradation d'une solution de phénol (1,06 mM). L'effet du pH a été étudié dans une gamme comprise entre 1,9 et 10. L'évolution des concentrations relatives du phénol au cours du traitement nous permet de déterminer la fin du processus de dégradation pour chaque système étudié. Les figures ci-dessous regroupent les résultats obtenus.



**Figure IV-11** : Cinétique de dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV. Effet du pH:

$[C_0]=1,06$  mM,  $[Fe-HPA]=8 \times 10^{-4}$  M et  $T=25^\circ C$

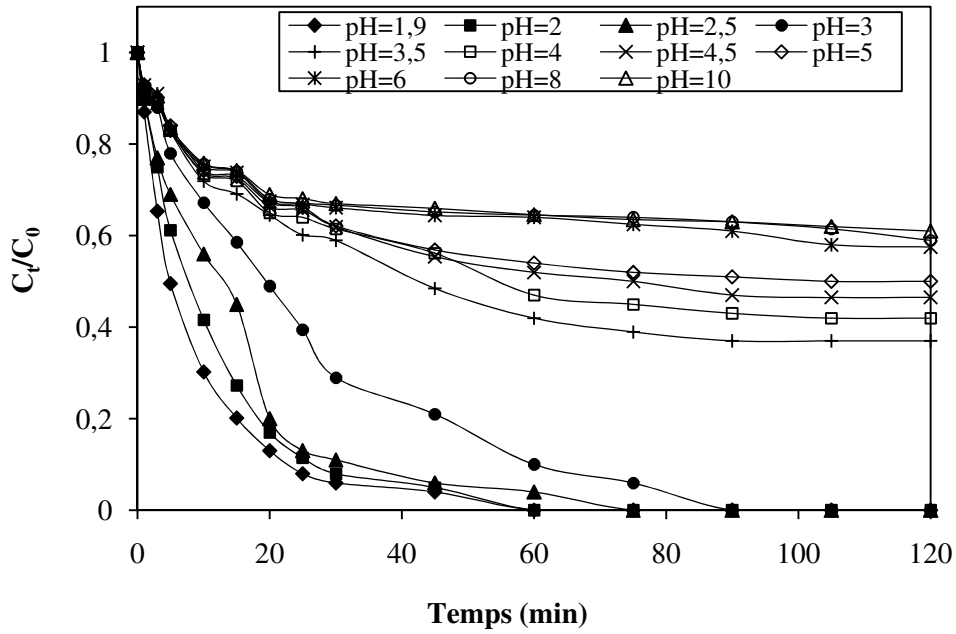


Figure IV-12 : Cinétique de dégradation du phénol par le système V-HPA/UV. Effet du pH:  
 $[C_0]=1,06$  mM,  $[V\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$  M et  $T=25^\circ\text{C}$

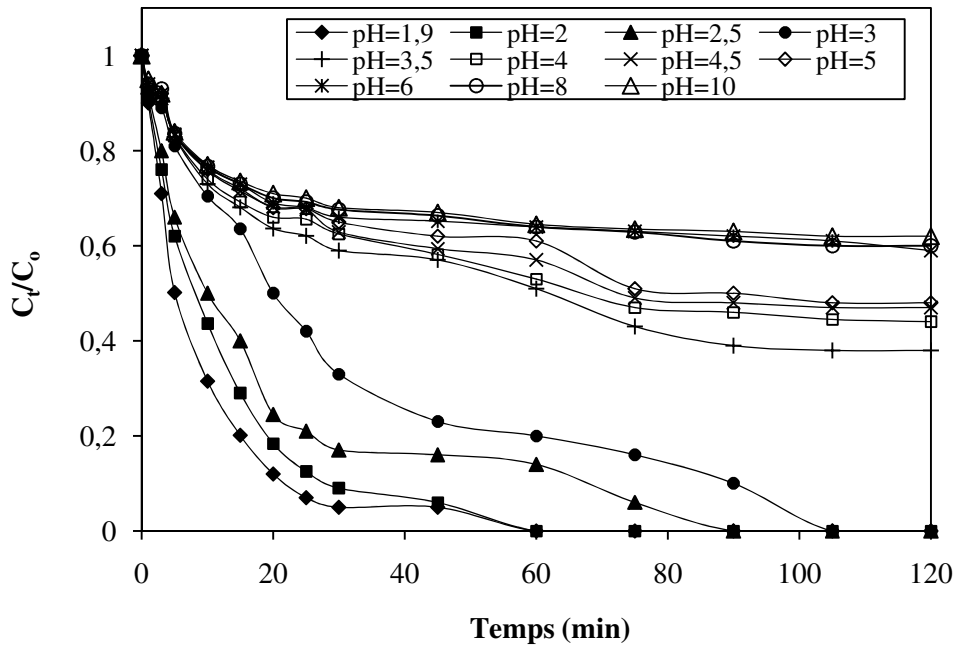
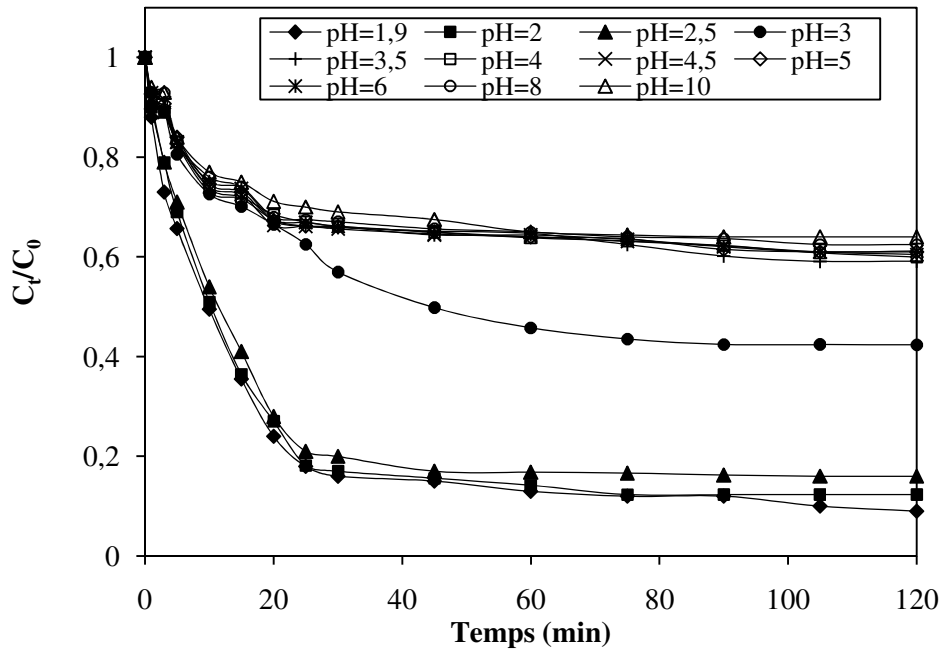


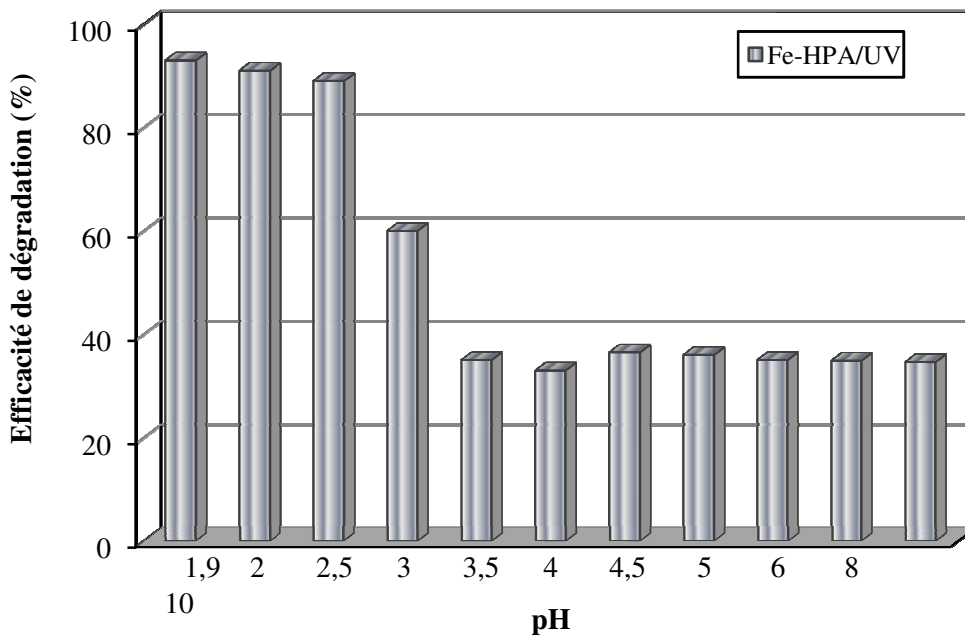
Figure IV-13 : Cinétique de dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV. Effet du pH:  
 $[C_0]=1,06$  mM,  $[Cs\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$  M et  $T=25^\circ\text{C}$



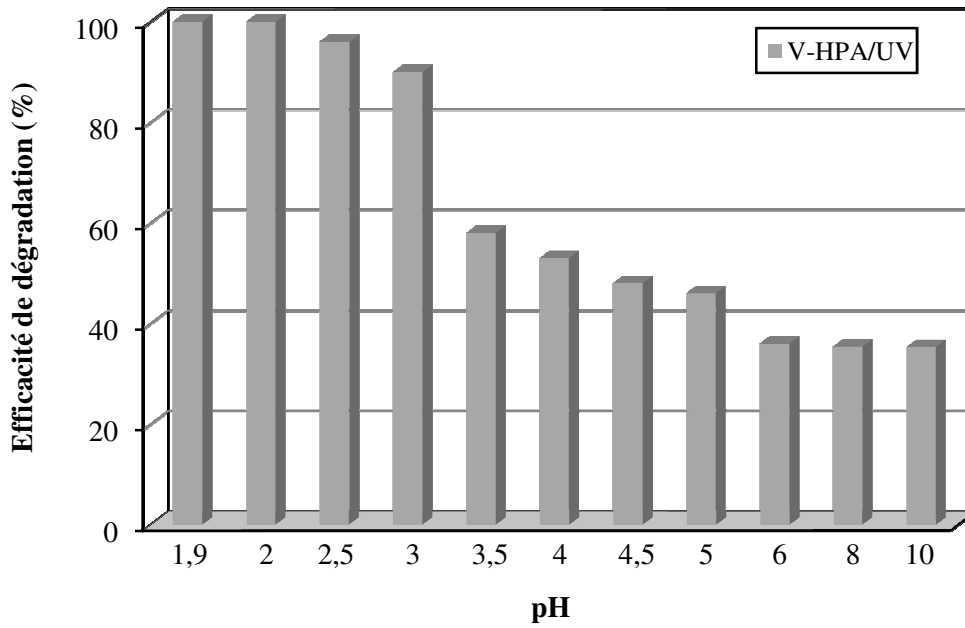
**Figure IV-14:** Cinétique de dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV. Effet du pH:  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Co-HPA]=8 \times 10^{-4}$  M et  $T=25^\circ C$

En outre, nous avons illustré aussi les efficacités de la dégradation pour les différents systèmes catalytiques sous forme d'histogrammes. Les efficacités de différents systèmes ont été comparées pour des temps de contact de 60 min.

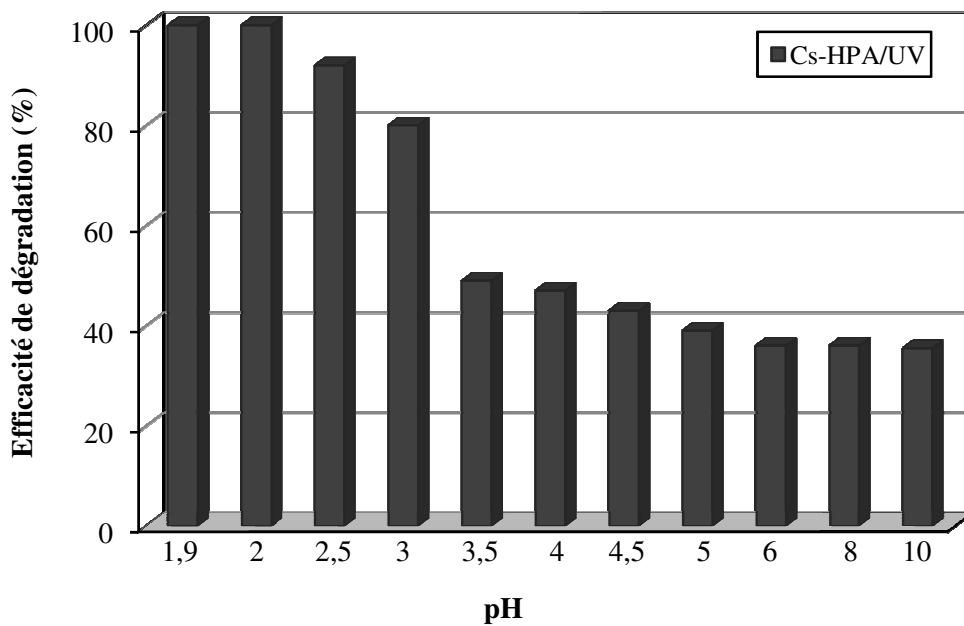
Les figures ci-dessous illustrent les résultats obtenus pour les quatre systèmes.



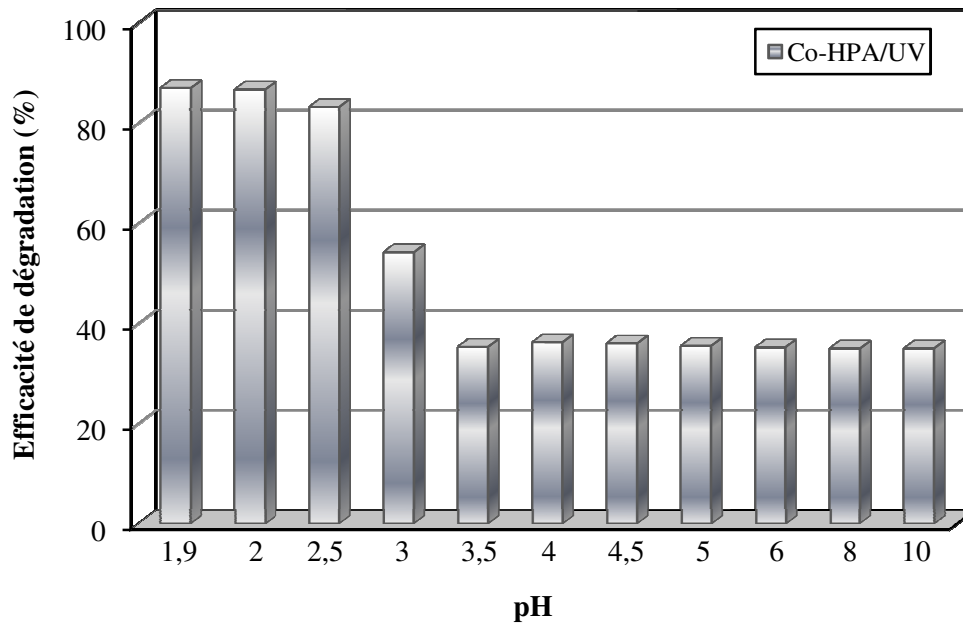
**Figure IV-15 :** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Fe-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Fe-HPA]=8 \times 10^{-4}$  M,  $t=60$  min et  $T=25^\circ C$



**Figure IV-16:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de V-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM,  $[V\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$  M,  $t=60$  min et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-17:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Cs-HPA :  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Cs\text{-HPA}]=8 \times 10^{-4}$  M,  $t=60$  min et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-18:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction du pH et en présence de Co-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Co-HPA]=8 \times 10^{-4}$ M,  $t=60$  min et  $T=25^\circ C$

Globalement, les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation du pH. Ils révèlent aussi que la vitesse d'oxydation du phénol (vitesse de diminution de sa concentration) augmente avec la diminution du pH.

Pour des  $pH \geq 6$ , aucun effet de catalyseurs sur l'efficacité et la cinétique de dégradation n'a été enregistré pour tous les systèmes. L'efficacité ne dépasse pas 36% pour tous les systèmes. Pour une gamme de pH compris entre 3,5 et 5, la cinétique de dégradation devient relativement plus rapide et l'efficacité de dégradation augmente avec la diminution du pH. Mais, l'efficacité reste loin de la valeur voulue. Elle ne dépasse pas 64% après un temps de contact de 2 h dans le cas des systèmes V-HPA/UV et Cs-HPA/UV. Elle est limitée par 47% et 42% pour Fe-HPA/UV et Co-HPA/UV respectivement.

Par ailleurs, les différents catalyseurs sont efficaces à des  $pH \leq 3$ . On obtient une dégradation complète du phénol (100%) à  $pH=2$  en utilisant les systèmes catalytiques V-HPA/UV et Cs-HPA/UV et pour des temps de contact de 45 min et 60 min respectivement. Les efficacités de dégradation des systèmes Fe-HPA/UV et Co-HPA/UV atteignent 90% et 85% respectivement pour un temps de contact de 105 min. Ces efficacités restent constantes même pour des temps de contact allant jusqu'à 2 h.

Comme la dégradation est très rapide et les catalyseurs sont plus efficaces à  $pH=2$ , on peut considérer que cette valeur de pH est l'optimale et doit être choisie pour les expériences de dégradation ultérieures.

➤ **Discussion**

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption des rayons UV par le polluant organique (S). Bien que le mécanisme photochimique s'avère complexe dans les eaux naturelles et dépend du type de substrat étudié. On peut schématiser d'une manière générale la photolyse du composé organique par la réaction suivante:



En présence d'O<sub>2</sub> l'oxydation se fait comme suit



S\* : composé excité

S<sub>ox</sub> : produits d'oxydation

Dans le cas de la photolyse de l'eau, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération des radicaux •OH selon la réaction suivante :



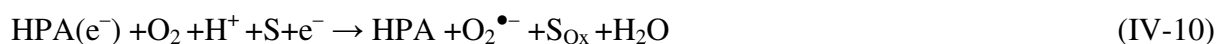
En présence des HPA, l'oxydation du polluant organique est concomitante avec la réduction de l'HPA. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé :



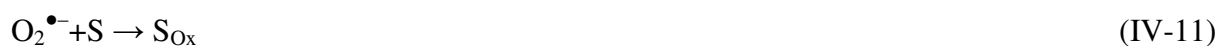
Le radical OH• peuvent être produit par réaction photochimique entre l'HPA et l'eau, stimulant la réduction de l'HPA selon la réaction suivante:



L'HPA réduit (HPA (e<sup>-</sup>)) est ensuite ré-oxydé par l'oxydant O<sub>2</sub> afin de régénérer le catalyseur et oxyder la matière organique. La réaction est comme suit :



Les radicaux superoxydes O<sub>2</sub><sup>•-</sup> peuvent oxyder la matière organique selon la réaction (IV-11).



Selon les équations IV-12, IV-13 et IV-14, on remarque que la ré-oxydation de l'HPA ( $e^-$ ) par  $O_2$  avec deux ou quatre électrons selon les réactions IV-13 et IV-14 est plus efficace. En raison de la grande capacité des HPA d'accumuler des électrons dans leur structure, la forme réduite HPA ( $e^-$ ) nécessite un grand nombre d'oxydation pour leur ré-oxydation.

Ce dernier est obtenu en présence de plusieurs protons  $H^+$ , c'est-à-dire en diminuant le pH du milieu pour assurer les réactions adéquates.



Si on a obtenu le  $H_2O_2$  à partir la réaction IV-13, ce dernier peut régénérer donc le catalyseur et générer des radicaux  $^\bullet OH$  comme suit :



Le rayonnement UV provoque par la suite le clivage homolytique de la molécule d' $H_2O_2$  afin de générer des radicaux hydroxyles comme suit :



Les radicaux  $OH^\bullet$  peuvent réagir aussi rapidement avec la matière organique comme suit :



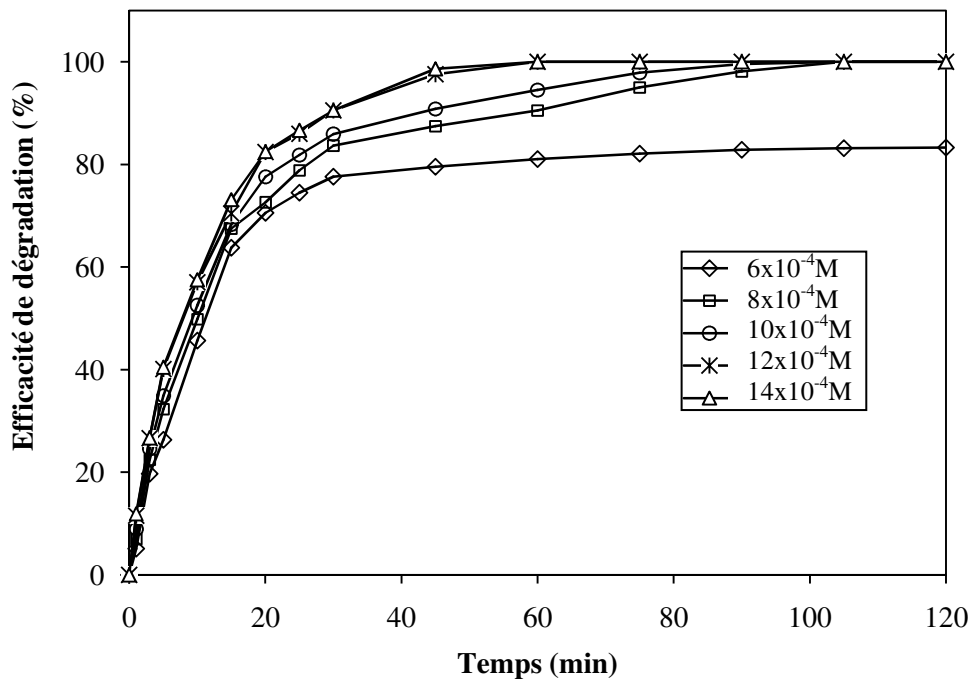
Toutes les réactions d'oxydation de la matière organique ainsi que les réactions de génération des agents d'oxydation peuvent assurer en présence des HPA, une série de réactions d'oxydo-réduction. Les HPA peuvent également servir de navette d'électrons entre un donneur d'électrons et un accepteur.

Par ailleurs, les HPA possèdent une acidité de Brønsted pure et les protons  $H^+$  jouent un rôle de sites catalytiques actifs. Plusieurs auteurs [107-110] ont indiqué que leur activité catalytique dépend de: (i) l'état d'hydratation, (ii) la force des sites acides et (iii) l'accessibilité des protons [111]. La stabilité de la structure des différents HPA dans la solution joue donc un rôle important car ils peuvent perdre leurs propriétés acides à pH élevé.

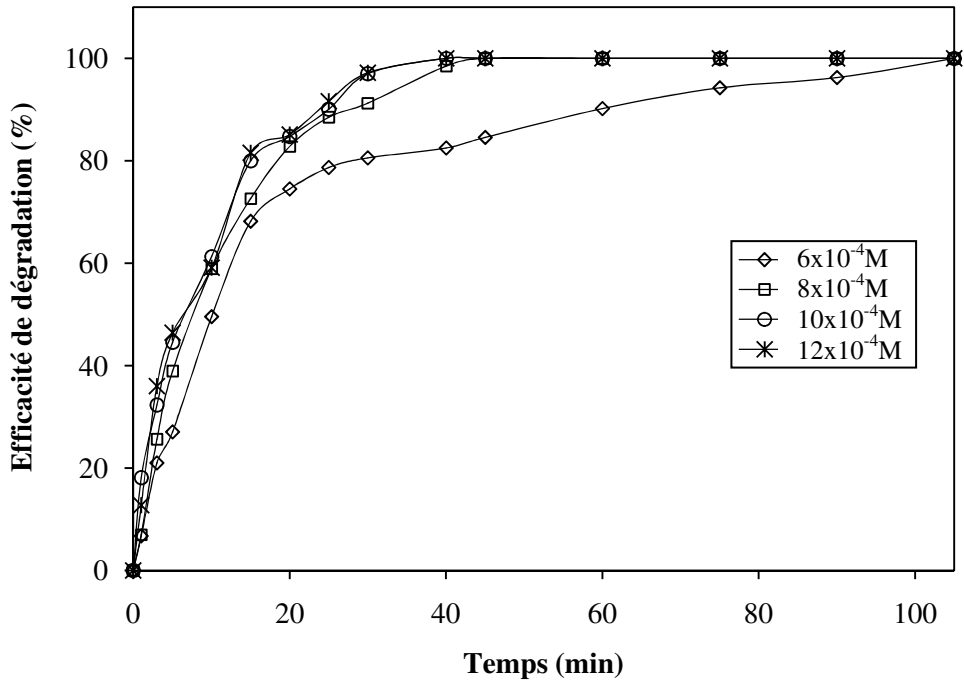
### IV-3.2.3 Effet de la quantité du catalyseur

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

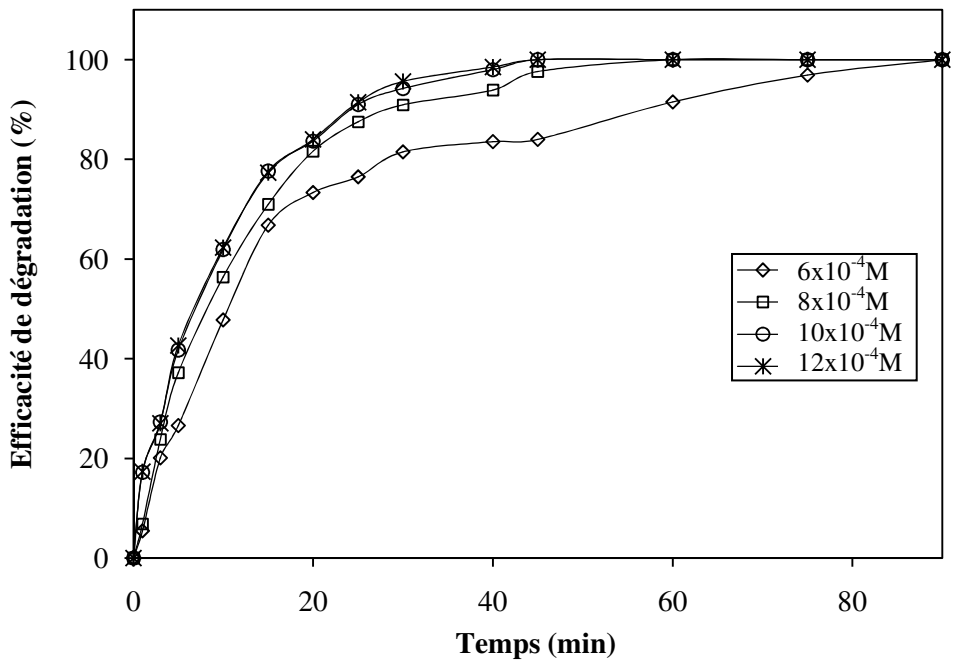
Dans cette étude, l'influence de la quantité des HPA a été étudiée dans la photodégradation du phénol en solution à  $\text{pH} = 2$ , en variant les concentrations des HPA de  $6 \times 10^{-4}$  à  $14 \times 10^{-4}$  M et en gardant les mêmes conditions expérimentales précédentes. En effet, les évolutions des efficacités de dégradation en fonction de la concentration du catalyseur sont illustrées dans les figures suivantes :



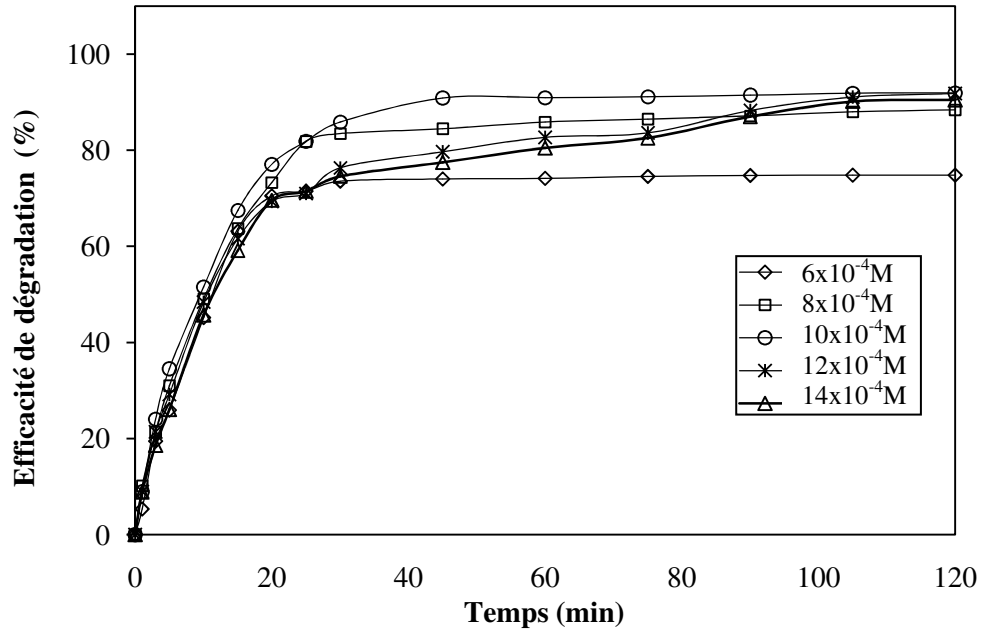
**Figure IV-19 :** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Fe-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM,  $\text{pH}=2$  et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-20:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur V-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-21:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Cs-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et  $T=25^\circ\text{C}$



**Figure IV-22:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur Co-HPA:  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T=25°C

Les valeurs de vitesses initiales sont récapitulées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-4 :** Vitesses initiales pour différentes dose de l'HPA

Système HPA/UV	$C_C$ (M)	$r_{in}$ (mM.min <sup>-1</sup> )
Fe-HPA/UV	$6 \times 10^{-4}$	0,0474
	$8 \times 10^{-4}$	0,0515
	$10 \times 10^{-4}$	0,0532
	$12 \times 10^{-4}$	0,0677
	$14 \times 10^{-4}$	0,0683
V-HPA/UV	$6 \times 10^{-4}$	0,0550
	$8 \times 10^{-4}$	0,0681
	$10 \times 10^{-4}$	0,0747
	$12 \times 10^{-4}$	0,0741
	$14 \times 10^{-4}$	0,0744
Cs-HPA/UV	$6 \times 10^{-4}$	0,0532
	$8 \times 10^{-4}$	0,0650
	$10 \times 10^{-4}$	0,0728
	$12 \times 10^{-4}$	0,0734
	$14 \times 10^{-4}$	0,0736
Co-HPA/UV	$6 \times 10^{-4}$	0,0506
	$8 \times 10^{-4}$	0,0565
	$10 \times 10^{-4}$	0,0605
	$12 \times 10^{-4}$	0,0552
	$14 \times 10^{-4}$	0,0512

Les résultats montrent que l'efficacité de dégradation croît avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. On constate également, que la cinétique de dégradation est rapide lorsqu'on augmente la concentration du catalyseur à l'exception du catalyseur Co-HPA qui génère en premier temps une coloration rouge de la solution et conduit à la diminution de la vitesse pour une concentration au-delà de  $10 \times 10^{-4} \text{M}$ . La couleur disparaît pendant le processus de photolyse avec le temps. A partir de la dose de  $10 \times 10^{-4} \text{M}$ , la coloration de la solution devient plus foncée et la cinétique de dégradation est ralentie.

La coloration rouge de la solution empêche l'absorption des rayons UV est réduit donc la production d'espèces actives comme les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{O}_2^{\bullet-}$  ce qui ralentit le processus de dégradation mais n'affecte pas l'efficacité finale du traitement et le taux de dégradation ne dépasse pas 92% après un temps de contact de 120 min.

Les vitesses initiales et les efficacités de la dégradation en présence des HPA : V-HPA, Cs-HPA et Fe-HPA augmentent en fonction de la dose d'HPA selon l'ordre suivant:  $6 \times 10^{-4} \text{M} < 8 \times 10^{-4} \text{M} < 10 \times 10^{-4} \text{M} < 12 \times 10^{-4} \text{M} < 14 \times 10^{-4} \text{M}$ .

La photodégradation du phénol est meilleure et rapide en présence de Fe-HPA à une dose optimale égale à  $12 \times 10^{-4} \text{M}$  et de  $10 \times 10^{-4} \text{M}$  pour les autres HPA. Dans les conditions optimales, la dégradation complète du phénol (100%) est obtenue au bout de 40 et 45 min pour les systèmes V-HPA/UV et Cs-HPA/UV respectivement. Des résultats similaires sont obtenus par le système Fe-HPA/UV pour des doses de catalyseur égales à  $12 \times 10^{-4} \text{M}$  au bout de 60 min. Par contre la dégradation du phénol est incomplète (92%) avec le Co-HPA pour une dose optimale égale à  $10 \times 10^{-4} \text{M}$  après un temps de contact de 2 h.

Ce résultat a montré relativement une faible activité catalytique du système Co-HPA /UV car il a présenté une dégradation incomplète du phénol. En plus, la possibilité de coloration de la solution en cas de surdosage du catalyseur rend leur contrôle difficile. En effet, il est important que l'HPA garde sa structure intacte même s'il subit progressivement plusieurs réactions d'oxydo-réduction en multi-électrons.

Généralement, les HPA de Dawson possèdent cette propriété d'où ils peuvent déclencher une navette de réactions d'oxydo-réduction. Ces propriétés rendent l'HPA attrayant pour des applications catalytiques. Au-delà de ces concentrations, le surdosage du catalyseur est inutile. Les valeurs obtenues des vitesses aux conditions optimales sont respectivement égales à :  $6,77 \times 10^{-5} \text{M} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le Fe-HPA,  $7,47 \times 10^{-5} \text{M} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le V-HPA,  $7,28 \times 10^{-5} \text{M} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le Cs-HPA et  $6,05 \times 10^{-5} \text{M} \cdot \text{min}^{-1}$  pour le Co-HPA.

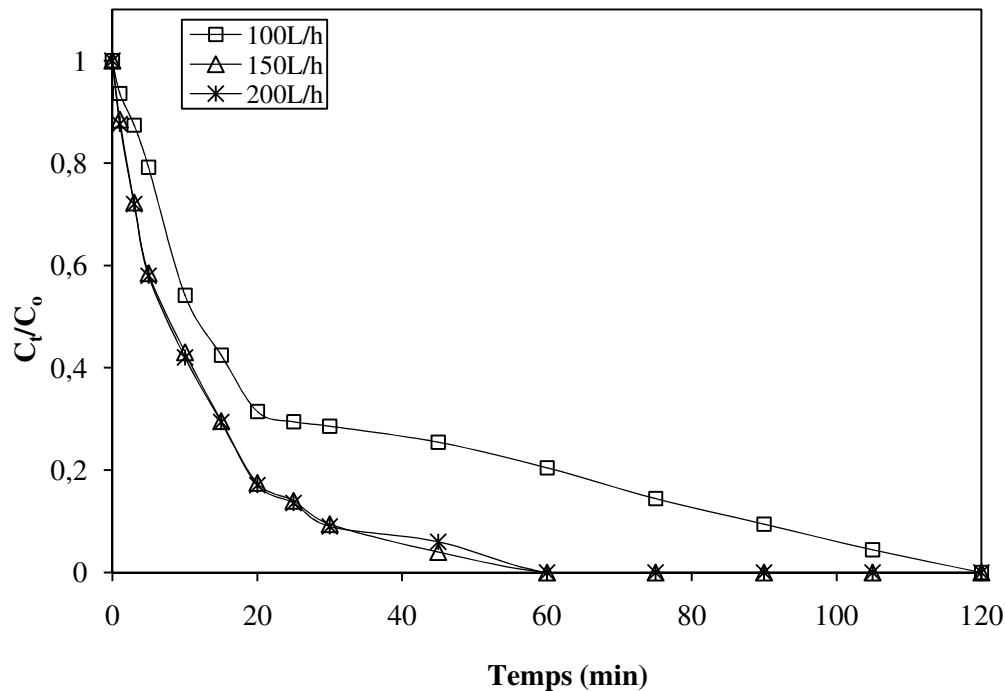
#### IV-3.2.4 Le choix du débit de recirculation de la solution

L'agitation et l'homogénéisation de la solution est assurée par la pompe péristaltique permettant la recirculation de l'eau à traiter. La recirculation de la solution se fait entre le réacteur et un réservoir pouvant contenir un volume allant jusqu'à 2 litres.

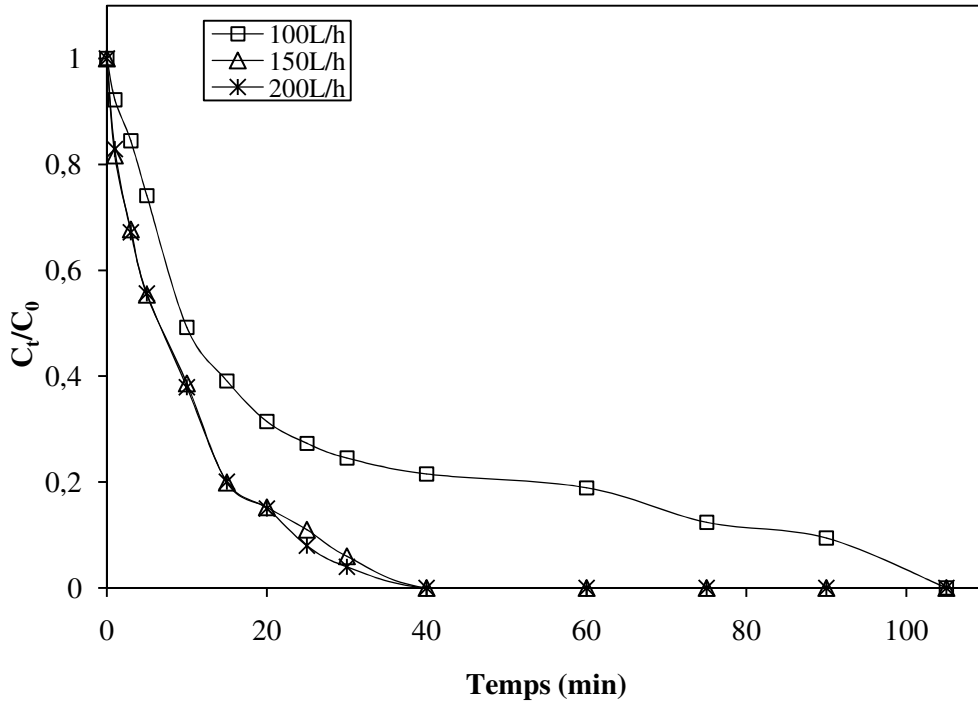
L'influence du débit sur les cinétiques de traitement est une information intéressante en vue du dimensionnement du procédé de traitement. Le débit volumique de circulation pourra être optimisé afin d'améliorer l'efficacité de dégradation. Pour étudier l'influence du débit de recirculation sur le traitement, nous avons choisi de varier le débit entre 100 et 200 L/h.

Les figures IV-23, IV-24, IV-25 et IV-26 présentent les cinétiques de dégradation du phénol obtenues aux différents débits de recirculation étudiés.

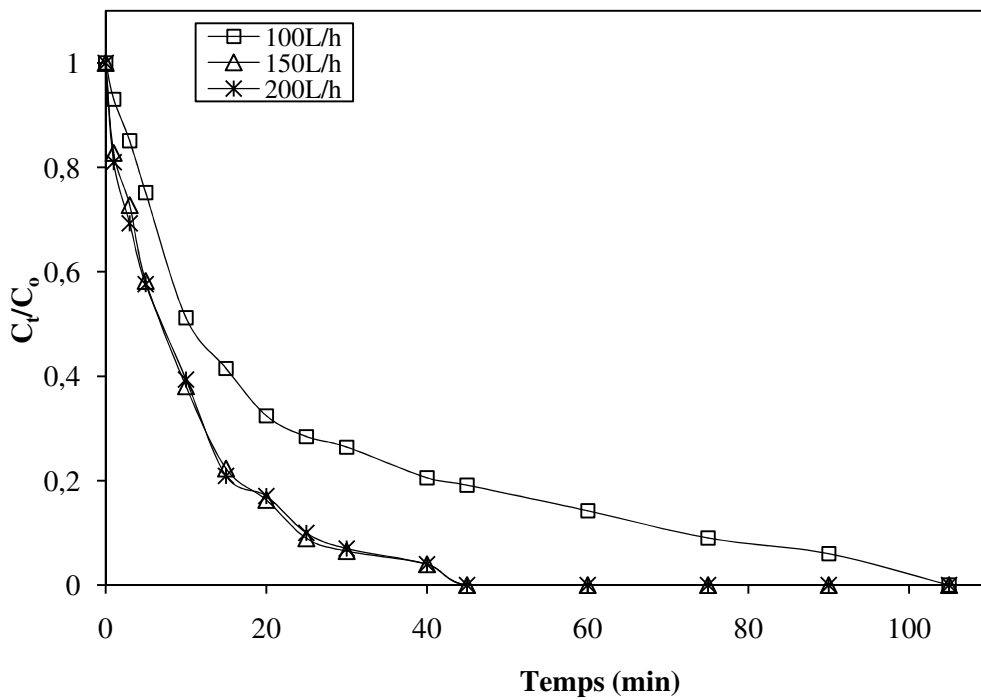
Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du phénol est affectée par le débit de recirculation. Nous notons dans chaque système que le phénol est dégradé avec les différents débits mais après des durées d'irradiation différentes. Les valeurs de vitesses initiales obtenues ont été regroupées dans le tableau IV-5.



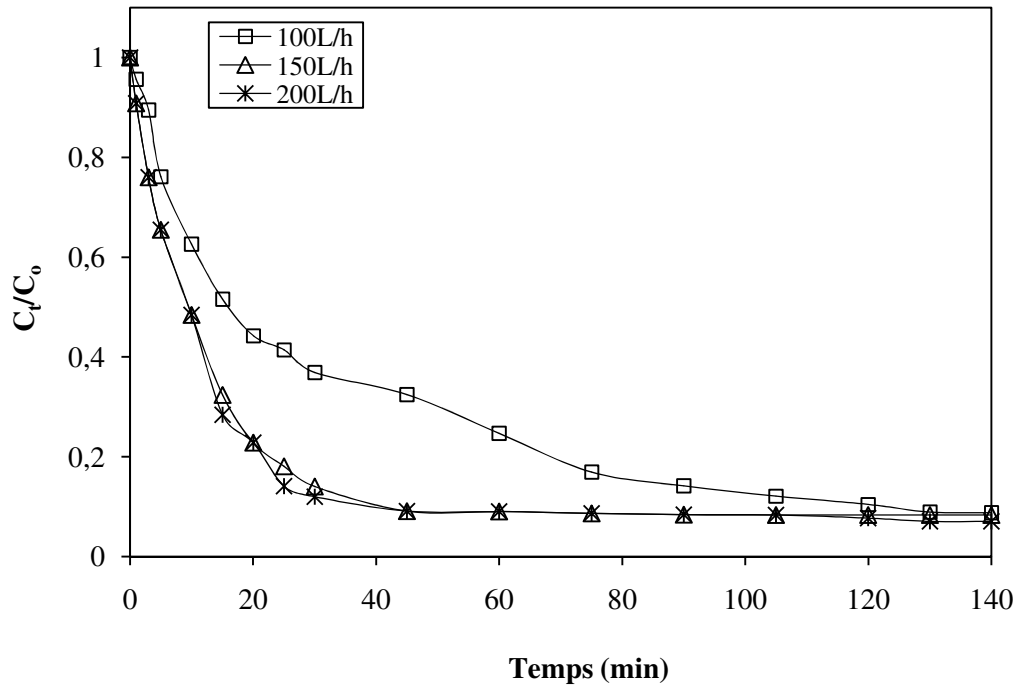
**Figure IV-23** : Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV :  $[C_0] = 1,06 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe-HPA}] = 12 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ \text{C}$



**Figure IV-24** : Effet du débit de recirculation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système V-HPA/UV :  $[C_0] = 1,06 \text{ mM}$ ,  $[V\text{-HPA}] = 10 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ \text{C}$



**Figure IV-25** : Effet du débit de circulation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV :  $[C_0] = 1,06 \text{ mM}$ ,  $[Cs\text{-HPA}] = 10 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ \text{C}$



**Figure IV-26** : Effet du débit de circulation sur la cinétique de dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV :  $[C_0] = 1,06 \text{ mM}$ ,  $[\text{Co-HPA}] = 10 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25 \text{ }^\circ \text{C}$

**Tableau IV-5** : Vitesses initiales pour différents débits de recirculation

Système HPA/UV	Débit (L/h)	$r_{in} \text{ (mM.min}^{-1}\text{)}$
Fe-HPA/UV	100	0,0476
	150	0,0685
	200	0,0696
V-HPA/UV	100	0,0543
	150	0,0758
	200	0,0752
Cs-HPA/UV	100	0,0521
	150	0,0732
	200	0,0730
Co-HPA/UV	100	0,0416
	150	0,0610
	200	0,0612

Le phénol a été rapidement dégradé avec un débit de recirculation de 150 L/h pour tous les systèmes HPA/UV. Il est inutile de travailler avec un débit supérieur à 150 L/h car on obtient presque les mêmes résultats de dégradation que ceux obtenus avec ce même débit. Il est avantageux aussi d'employer un faible débit de recirculation car les débits élevés entraîneraient une surconsommation énergétique de la pompe sans amélioration de la

performance du procédé. Pour un débit de 100 L/h, on constate que les vitesses initiales sont faibles ce qui indique que la cinétique de dégradation est lente. Cela est dû à une faible aération du milieu. Dans ce cas la diffusion d'une grande quantité d'oxygène atmosphérique dans la solution est nécessaire. La faible aération peut être observée visuellement par la faible présence de bulles d'air dans le réservoir.

Par conséquent, la cinétique de dégradation par les systèmes HPA/UV suit l'augmentation de débit de recirculation. Parmi les débits testés, 150 L/h est le débit optimal.

### **IV-3.3 Effet des différents sels sur la dégradation du phénol**

La photodégradation du phénol est également effectuée par la présence des anions inorganiques tels que les sulfates, les nitrates, les chlorures ...etc. Ces anions sont généralement dissous dans les rejets industriels avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. Jusqu'à présent, seulement quelques études de l'influence des ces anions sur les réactions de Fenton ont été examinées [112-116].

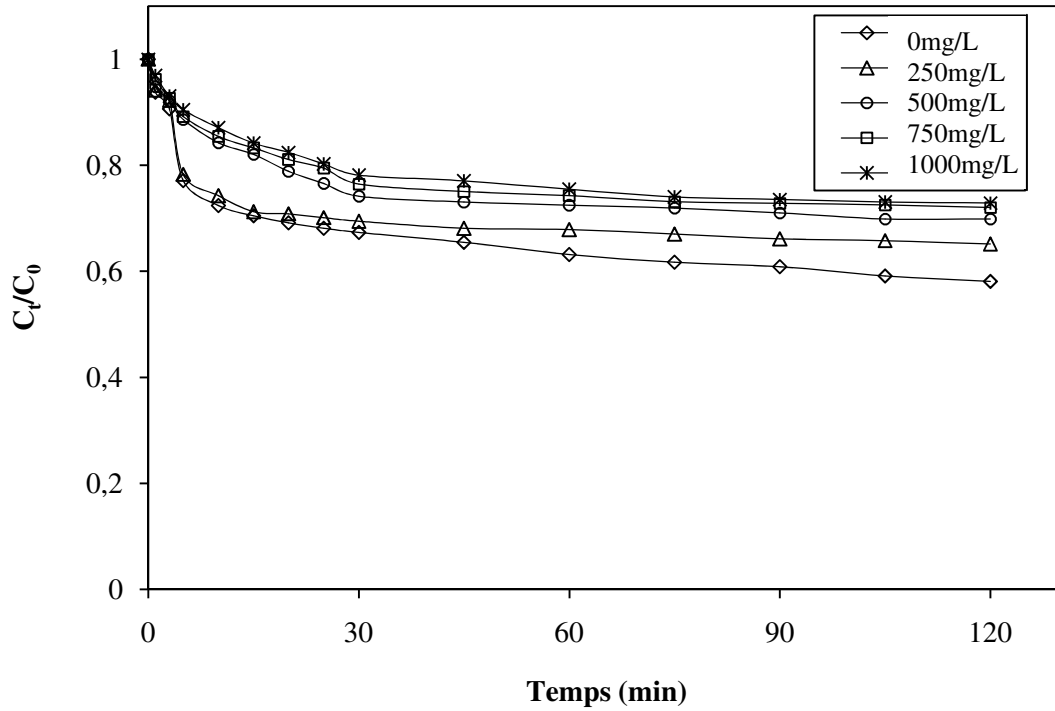
L'étude de l'effet des ces anions sur la dégradation du phénol est donc importante. Notamment, les chlorures qui peuvent avoir un effet considérable sur le rendement du procédé de dégradation.

Dans ce travail, l'effet des ions de sulfates, de chlorures sur la dégradation du phénol par chaque système a été évalué à différentes concentrations en ion testé. Les essais de dégradation ont été réalisés dans les conditions opératoires précédentes. Des solutions d'une concentration en phénol de 1,06 mM circulent dans le système avec un débit de 150 L/h.

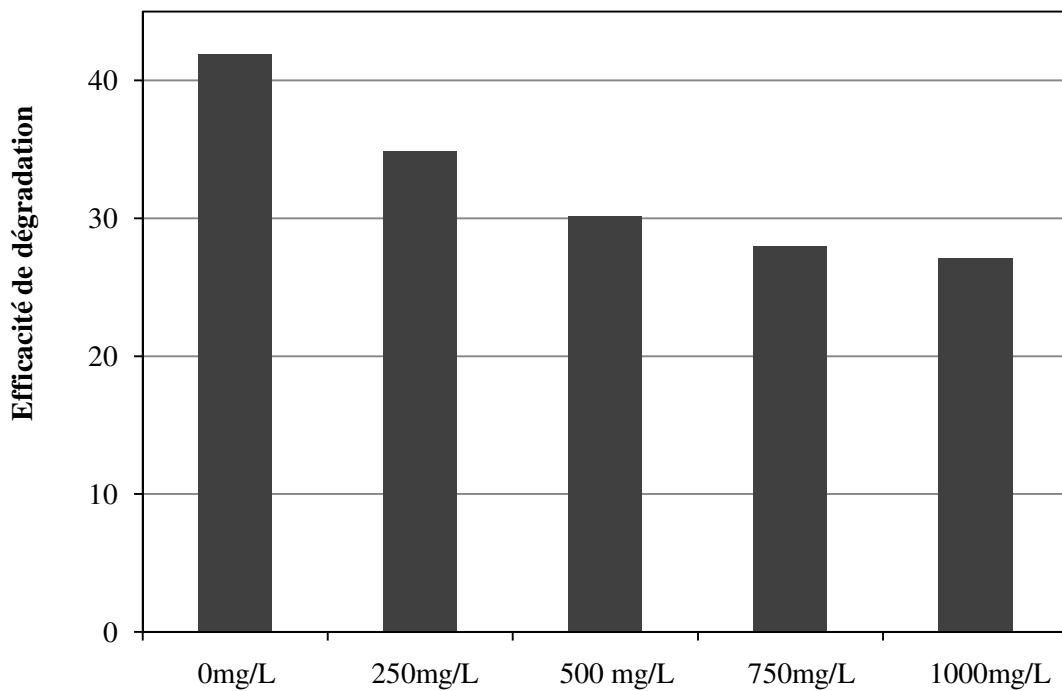
La dégradation est réalisée par photolyse directe d'une part et en présence des différents HPA d'une autre part.

#### **IV-3.3.1 Effet des ions sur la dégradation du phénol par photolyse seule**

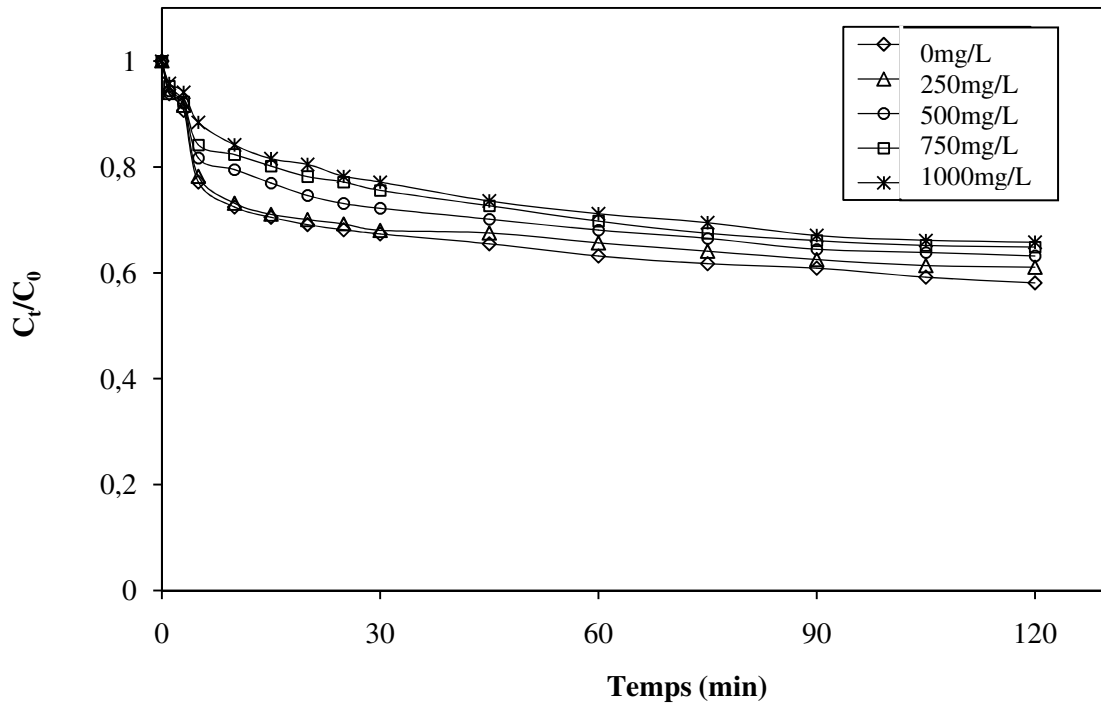
En premier temps, on commence par l'étude de l'influence des ces anions inorganiques sur le procédé de photolyse sans catalyseur. Pour évaluer l'effet des ions de chlorures et sulfates sur la photolyse du phénol, des solutions de phénol contenant un sel de l'ion à étudier pour des concentrations 250, 500, 750 et 1000 mg/L ont été irradiées pendant 2 heures dans les mêmes conditions opératoires précédemment décrites.



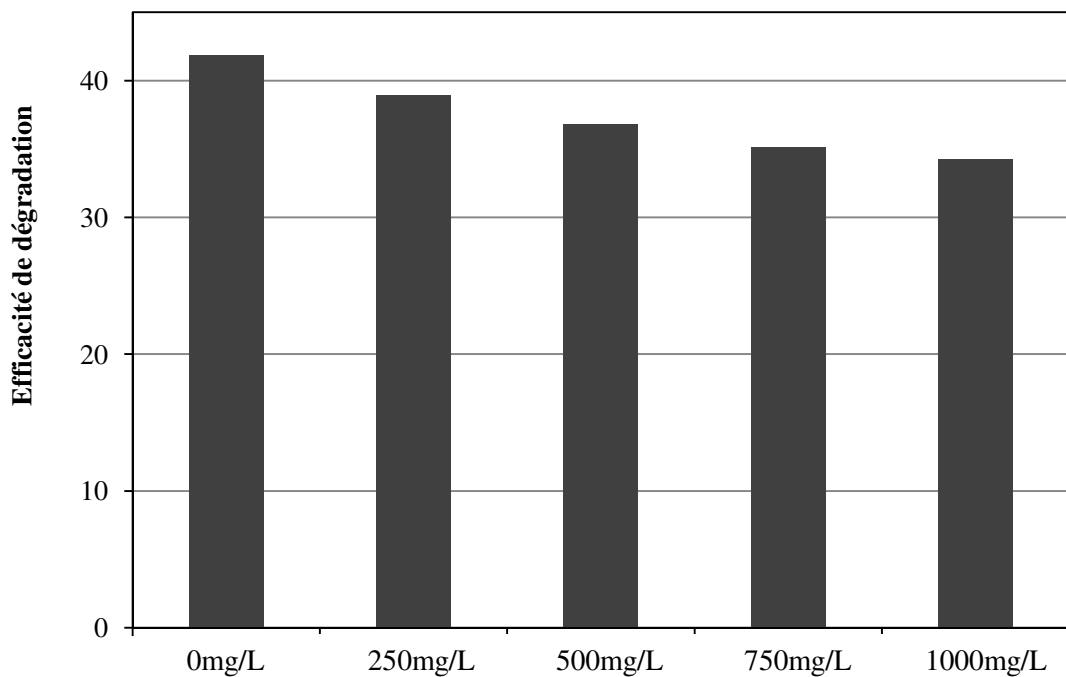
**Figure IV-27:** Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par photolyse seule, efficacités du traitement à t=120 min : [C<sub>0</sub>]=1,06 mM, pH=2 et T = 25°C



**Figure IV-28:** Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la concentration de chlorure: [C<sub>0</sub>]=1,06 mM, t=120 min, pH=2 et T = 25°C



**Figure IV-29** : Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par photolyse seule, efficacités du traitement à t=120 min :  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T = 25°C



**Figure IV-30**: Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la concentration de sulfate:  $[C_0]=1,06$  mM, t=120 min, pH=2 et T = 25°C

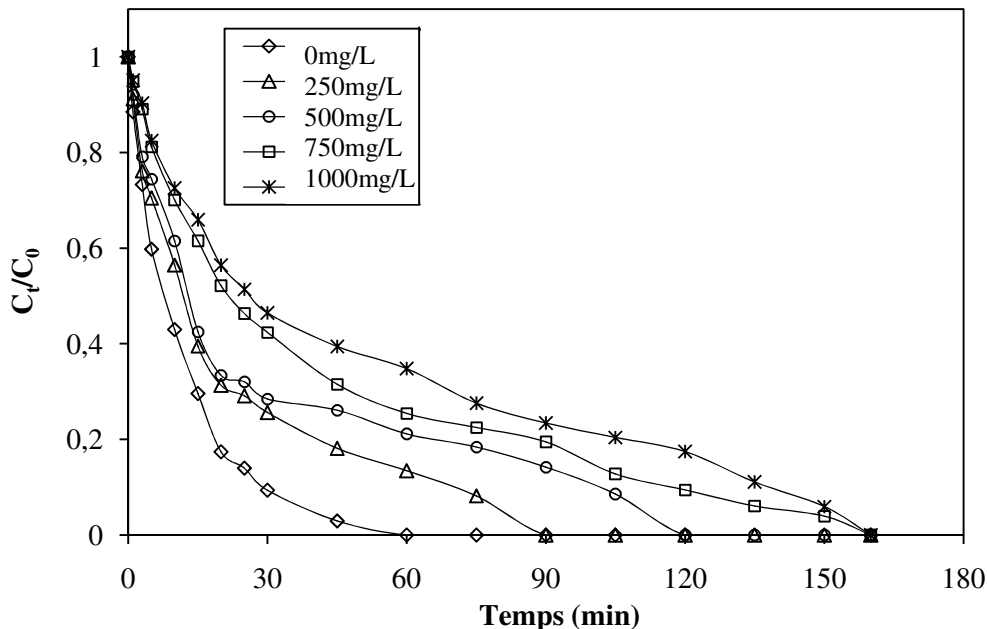
La figure IV-27 montre que les ions chlorure ont un effet inhibiteur sur la cinétique de dégradation du phénol. On peut remarquer que cet effet est important pour une concentration

supérieure à 0,5 g/L. A cette concentration, 30% du phénol a été dégradé après un temps de contact de 2 heures. Pour une concentration en chlorure égale à 1 g/L, environ 27% du phénol a été dégradé après 2 heures de contact (voir figure IV-28).

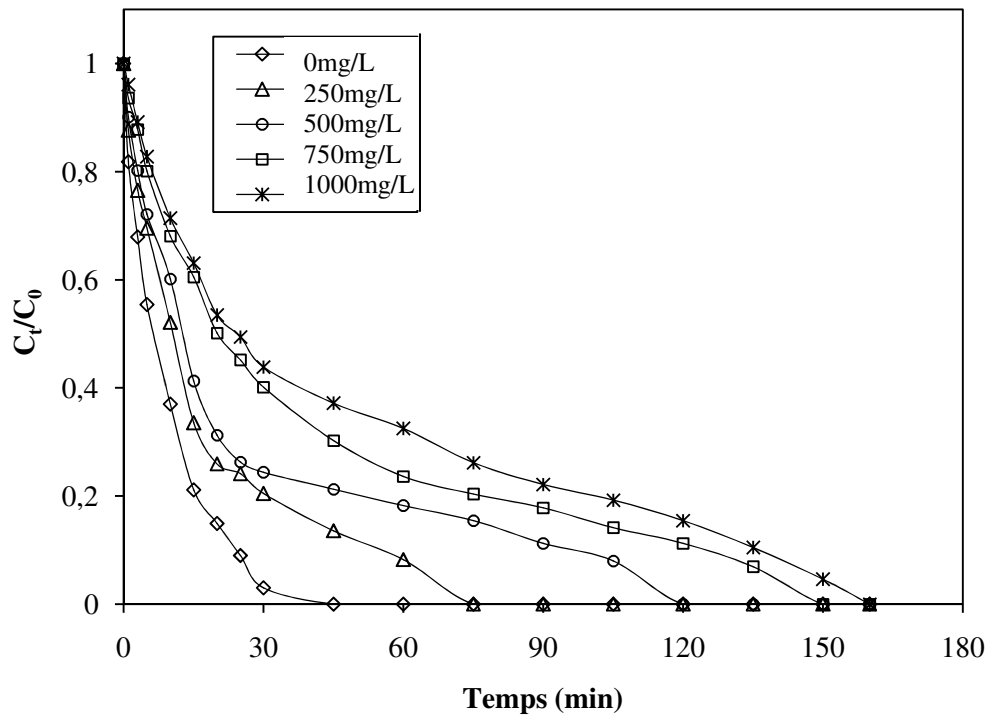
Pour les sulfates, les résultats présentés dans la figure IV-29 montrent que l'effet des sulfates sur la vitesse d'oxydation du phénol (vitesse de diminution de sa concentration) est très faible. Aussi, l'augmentation de la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  ne varie pas beaucoup l'efficacité de dégradation comparé à ceux de la photolyse en absence du sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dont les taux d'inhibition après 2 h d'irradiation sont de l'ordre de 37%, 35% et 34% pour des concentrations de 0,5, 0,75 et 1 g/L respectivement (voir figure IV-30).

### IV-3.3.2 Effet des ions Chlorure sur la dégradation du phénol par les systèmes HPA/UV

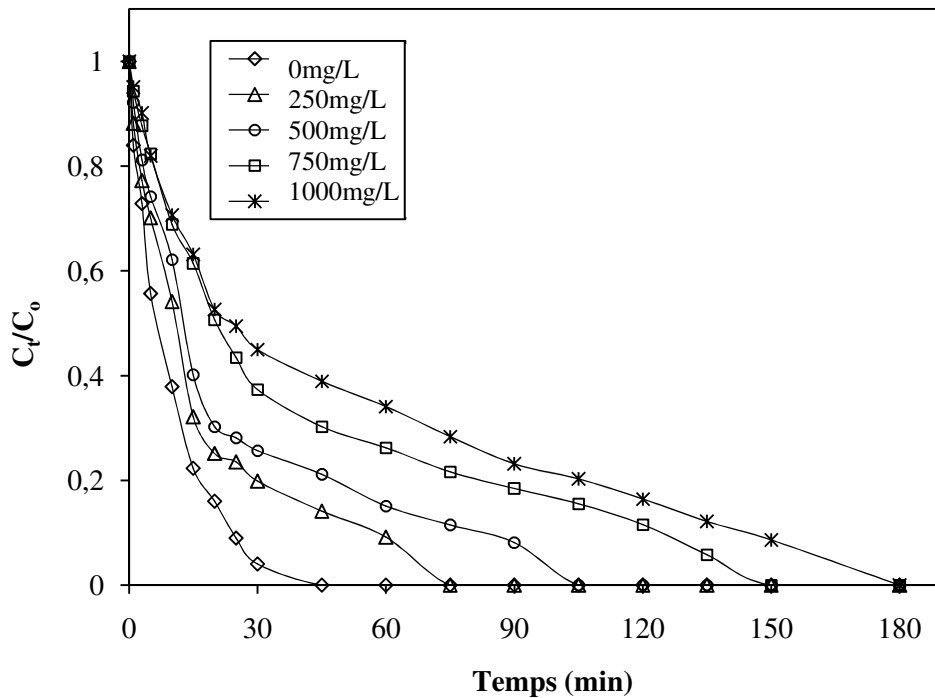
La dégradation du phénol par différents systèmes HPA/UV a été étudiée à différentes concentrations en ions chlorures. L'effet de l'ajout du sel de NaCl sur la cinétique de dégradation lors de l'irradiation de la solution a été étudié. Nous avons fait varier la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  de 250 à 1000 mg/L. Les résultats obtenus mettent en évidence la lenteur du traitement, car pour atteindre une dégradation maximale du phénol il faut un temps d'irradiation de 3 h. Les figures IV-31, IV-32, IV-33 et IV-34 ci-dessous présentent les résultats obtenus.



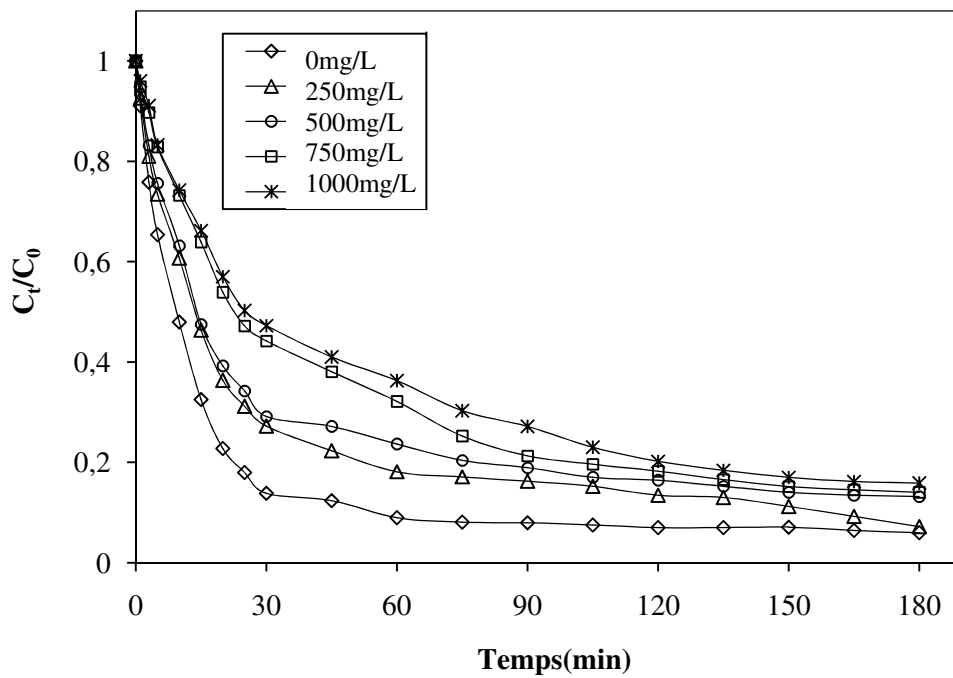
**Figure IV-31:** Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV:  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T = 25°C



**Figure IV-32** : Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système V-HPA/UV :  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T = 25°C



**Figure IV-33** : Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV :  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T = 25°C

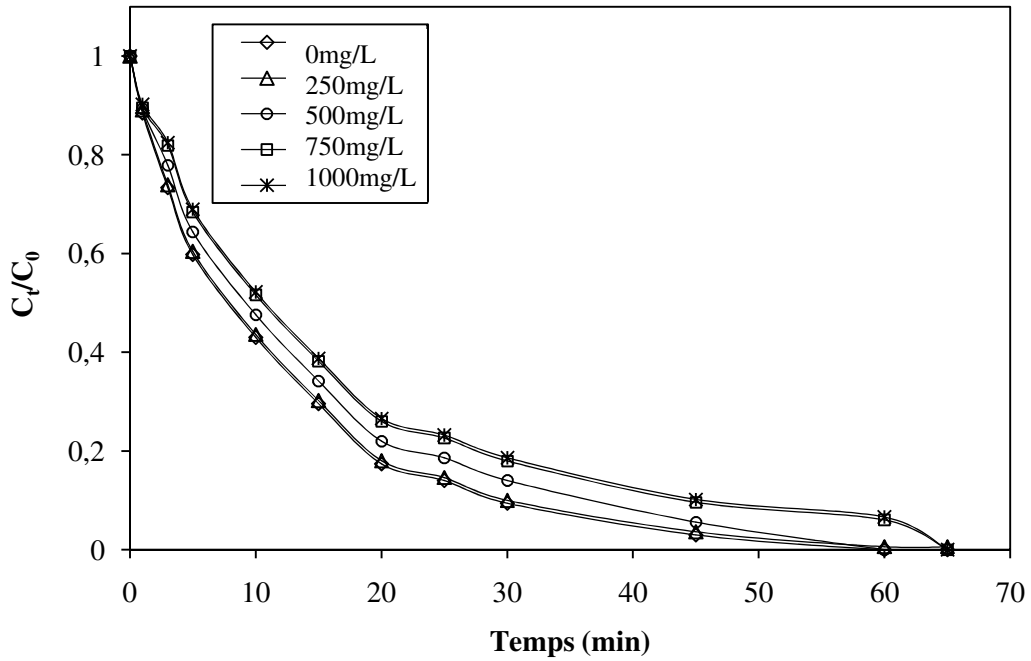


**Figure IV-34** : Effet de la concentration de chlorure sur la dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV :  $[C_0]=1,06$  mM, pH=2 et T = 25 °C

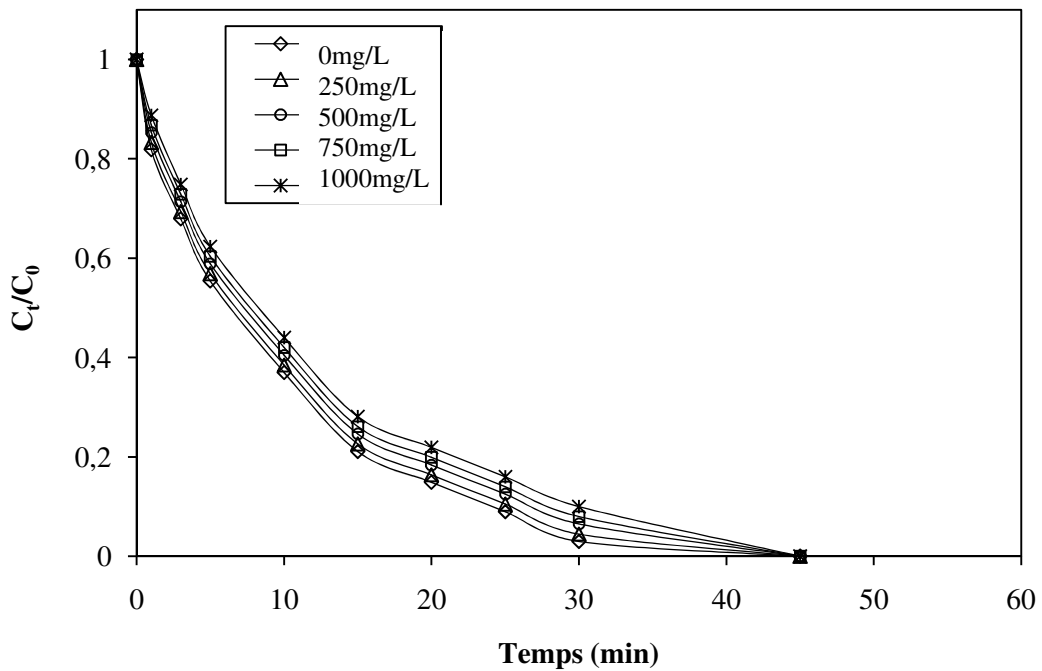
D'après ces figures, l'inhibition de l'oxydation par les ions chlorures pour tous les systèmes de traitement croît avec l'augmentation de la concentration de chlorure.

#### IV-3.3.3 Effet des ions sulfate sur la dégradation du phénol par les systèmes HPA/UV

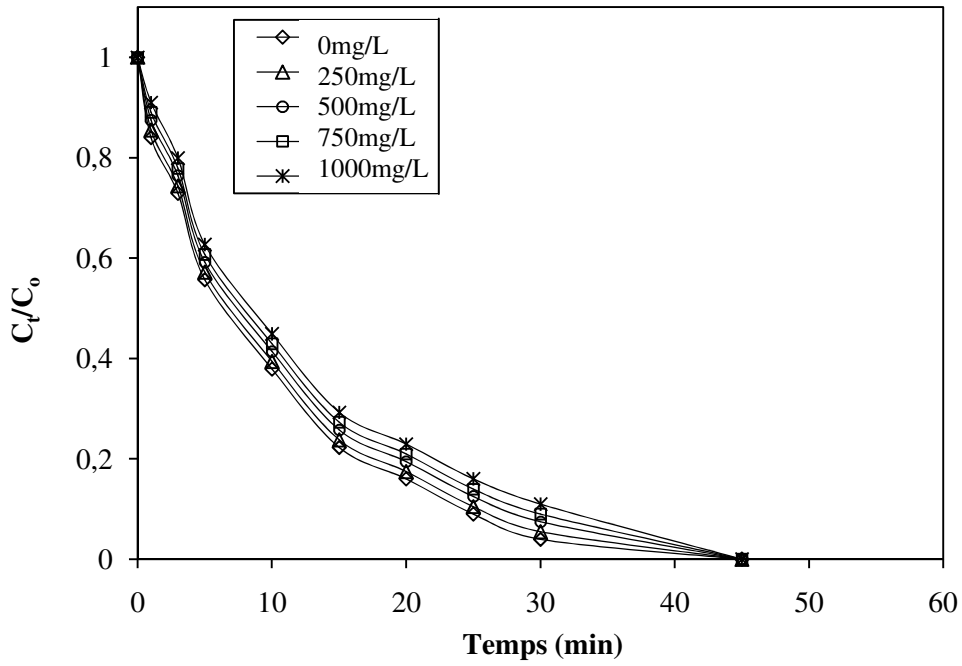
Pour le cas de sulfates, l'effet de l'ajout du sel de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sur la cinétique de dégradation lors de l'irradiation de la solution a été aussi étudié. Nous avons varié la concentration des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  de 250 à 1000 mg/L. Les figures IV-35, IV-36, IV-37 et IV-38 présentent les résultats obtenus.



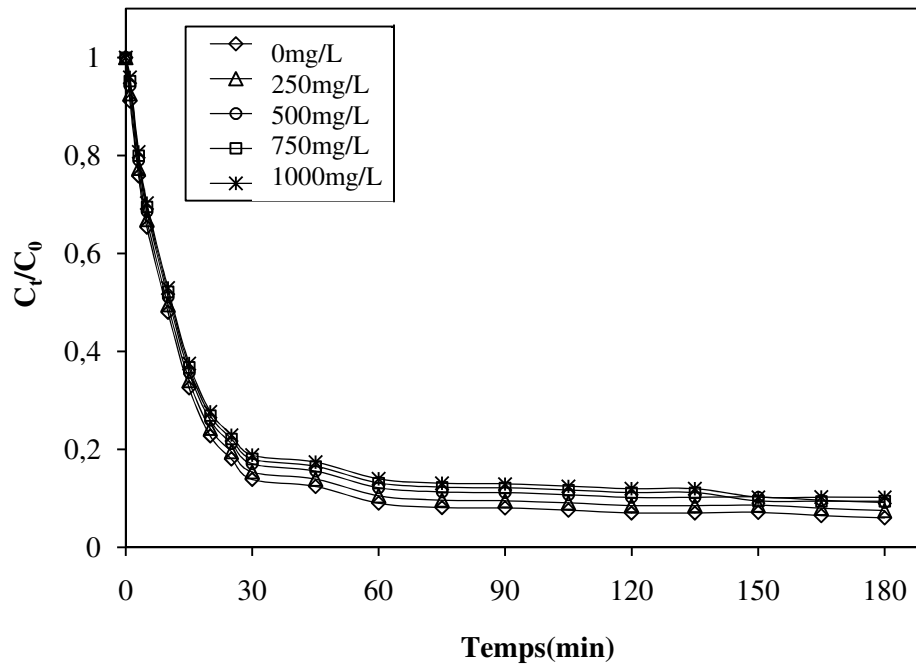
**Figure IV-35 :** Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système Fe-HPA/UV:  $[\text{Fe-HPA}] = 12 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$



**Figure IV-36:** Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système V-HPA/UV :  $[\text{V-HPA}] = 10 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $\text{pH} = 2$  et  $T = 25^\circ\text{C}$



**Figure IV-37** : Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système Cs-HPA/UV :  $[Cs-HPA]=10 \times 10^{-3}M$ ,  $pH=2$  et  $T = 25^{\circ}C$



**Figure IV-38** : Effet de la concentration de sulfate sur la dégradation du phénol par le système Co-HPA/UV :  $[Co-HPA]=10 \times 10^{-3}M$ ,  $pH=2$  et  $T = 25^{\circ}C$

Par ailleurs, la cinétique de dégradation et l'efficacité du traitement sont comparées. Le tableau IV-6 récapitule l'évolution des vitesses initiales et les efficacités de dégradation obtenues à différentes concentrations d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  après un temps de contact de 60 min.

**Tableau IV-6 :** Vitesses initiales à différentes concentrations de chlorure et efficacités de dégradation à un temps d'irradiation de 60 min

Système HPA/UV	[Ion] (mg/L)	Cas de chlorure		Cas de sulfate	
		$r_{in}$ (mM.min <sup>-1</sup> )	Efficacité à 60 min(%)	$r_{in}$ (mM.min <sup>-1</sup> )	Efficacité à 60 min (%)
Fe-HPA/UV	0	0,0677	100,00	0,0677	100,00
	250	0,0521	86,55	0,0668	100,00
	500	0,0458	78,85	0,0626	100,00
	750	0,0338	74,54	0,0555	100,00
	1000	0,0311	65,21	0,0546	100,00
V-HPA/UV	0	0,0760	100,00	0,0760	100,00
	250	0,0560	91,76	0,0737	100,00
	500	0,0477	81,79	0,0702	100,00
	750	0,0362	76,39	0,0685	100,00
	1000	0,0321	67,51	0,0655	100,00
Cs-HPA/UV	0	0,0738	100,00	0,0738	100,00
	250	0,0540	90,86	0,0716	100,00
	500	0,0447	84,89	0,0686	100,00
	750	0,0347	73,76	0,0663	100,00
	1000	0,0328	65,88	0,0634	100,00
Co-HPA/UV	0	0,0615	91,00	0,0615	91,00
	250	0,0463	81,85	0,0586	89,50
	500	0,0429	76,35	0,0561	87,85
	750	0,0305	67,86	0,0546	86,85
	1000	0,0292	63,71	0,0534	86,05

Généralement, on constate que les ions chlorures inhibent fortement la dégradation de phénol pour tous les systèmes catalytiques utilisés. Plus la concentration en ions augmente plus la réaction devient lente et l'efficacité diminue. Par contre, l'effet des sulfates sont négligeables. L'ajout de NaCl affecte également la cinétique de dégradation particulièrement au-delà d'une concentration égale à 750 mg/L. En effet, les différentes valeurs des vitesses montrent une grande diminution de la vitesse de dégradation en présence des chlorures. Ces derniers ralentissent la dégradation pendant toute l'étape de dégradation.

En présence des catalyseurs Fe-HPA, V-HPA et Cs-HPA, la dégradation du phénol est complète et cela pour toutes les concentrations en  $\text{Cl}^-$  choisies. Par contre leurs cinétiques

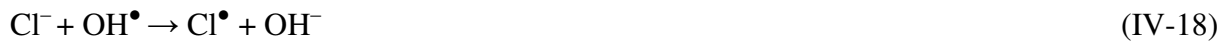
sont différentes. Pour une concentration en ion chlorure égale à 750 mg/L, l'efficacité de dégradation par le système V-HPA/UV atteint 73,39% au bout de 60 min. Dans les mêmes conditions, les efficacités sont égales à 74,54% et 73,76%, pour les systèmes Fe-HPA/UV et Cs-HPA/UV respectivement. Dans le système Co-HPA/UV, l'efficacité de dégradation diminue jusqu'à 67,86% après un temps de 60 min en présence de 750 mg/L en Cl<sup>-</sup>. Une cinétique de dégradation très lente en comparaison avec les autres systèmes.

En présence des sulfates, les efficacités de dégradation sont de 100% au bout de 60 min pour les systèmes Fe-HPA/UV, V-HPA/UV et Cs-HPA/UV.

#### IV-3.3.4 Discussion

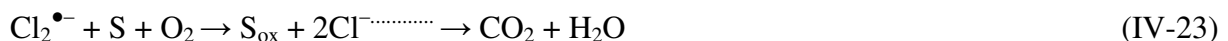
En dehors des réactions d'oxydation des matières organiques, l'oxydant peut réagir avec les ions chlorures. Ces réactions peuvent réduire sa capacité d'oxydation vis-à-vis des composés organiques. Ils peuvent réagir avec des radicaux hydroxyles afin de former des radicaux inorganiques comme Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, qui sont moins réactifs que les radicaux OH<sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> [112-114]. Aussi, les radicaux hydroxyles et superoxydes peuvent réagir avec ces ions. Ces réactions influent sur l'oxydation du phénol.

Dans le cas des chlorures, l'ion Cl<sup>-</sup> peut réagir avec le radical d'hydroxyle afin de former les Cl<sup>•</sup> entraînant l'épuisement des radicaux OH<sup>•</sup> comme le montre les réactions suivantes:



Aussi, l'anion radical dichlorure Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> peut être obtenu à partir de la réaction du radical Cl<sup>•</sup> avec un ion Cl<sup>-</sup> (Eq. IV-21) ou bien à partir de la réaction d'un radical OH<sup>•</sup> avec deux ions Cl<sup>-</sup> en milieu acide et consomme les OH<sup>•</sup> (Eq. IV-22). Le Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> peut réagir directement avec la matière organique (Eq. IV-23).

Enfin, la recombinaison de deux anions radicaux Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> et/ou deux radicaux Cl<sup>•</sup> est la source du chlore moléculaire (Eqs. IV-24 et IV-25), d'où la terminaison du transfert des radicaux.





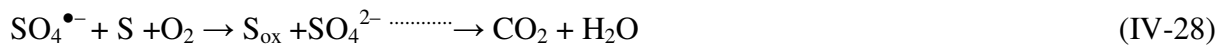
Aussi, nous pouvons expliquer l'effet des ions sulfates qui peuvent réagir avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  selon les réactions suivantes:



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



Le radical  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  peut réagir avec la matière organique (Eq. IV-28) mais leur réactivité est plus faible que celle du radical  $\text{OH}^\bullet$ .



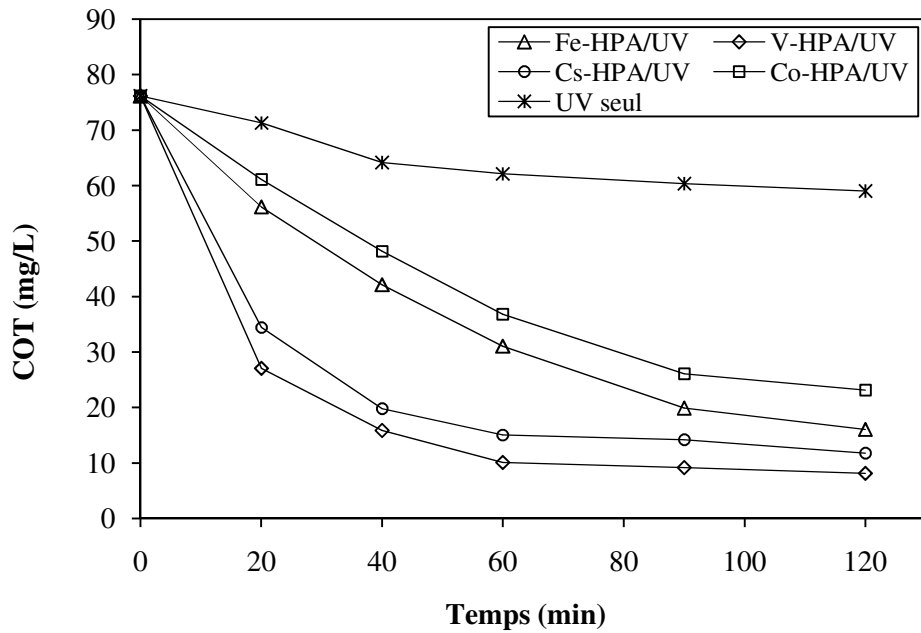
Parmi tous les radicaux formés, le radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  est le plus dominant et aussi le moins réactif que le  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [112] dont l'anion radical sulfate  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  formé est un oxydant plus fort ( $E_0=2,5-3,1\text{V}$ ) par rapport à l'anion radical  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  ( $E_0=1,36\text{V}$ ) [115].

En effet, l'augmentation de la concentration en chlorure dans la solution inhibe fortement la photodégradation du phénol à savoir par photolyse sans catalyseur.

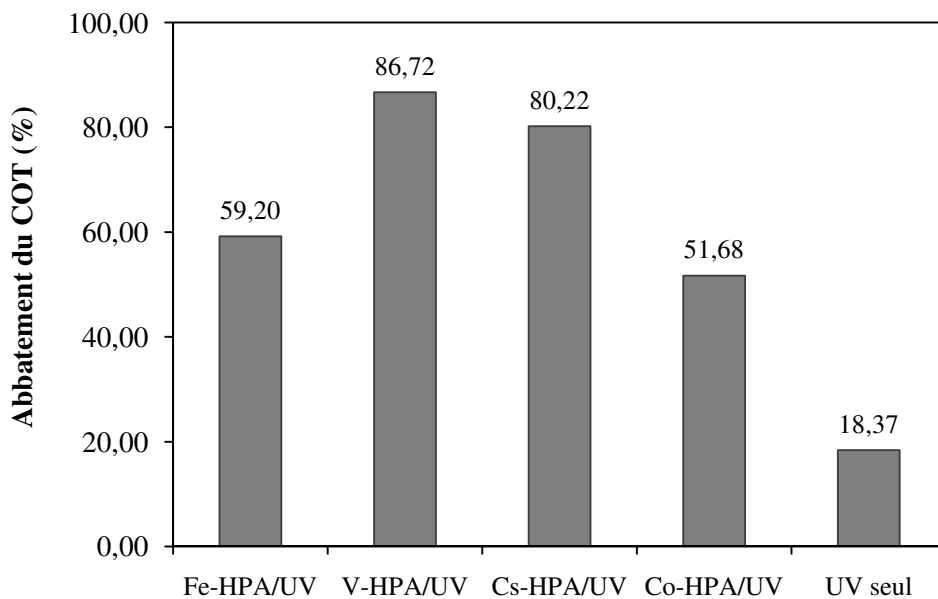
#### IV-3.4 Etude de la minéralisation du phénol

La minéralisation du phénol est étudiée par la mesure du COT résiduel des solutions de mêmes concentrations en phénol de concentration initiale  $C_0=1,06 \text{ mM}$  ( $\text{COT}_0=76,12\text{mg/l}$ ) et dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Les prélèvements sont réalisés en fonction du temps de dégradation. Les variations temporelles du COT pendant la photodégradation en présence et sans catalyseurs sont représentées dans la figure IV-39.

Les taux d'abattement du COT (%COT) calculés à 60 min sont illustrés dans la figure IV-40.



**Figure IV-39 :** Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA :  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $pH=2$  et  $T=25^\circ C$

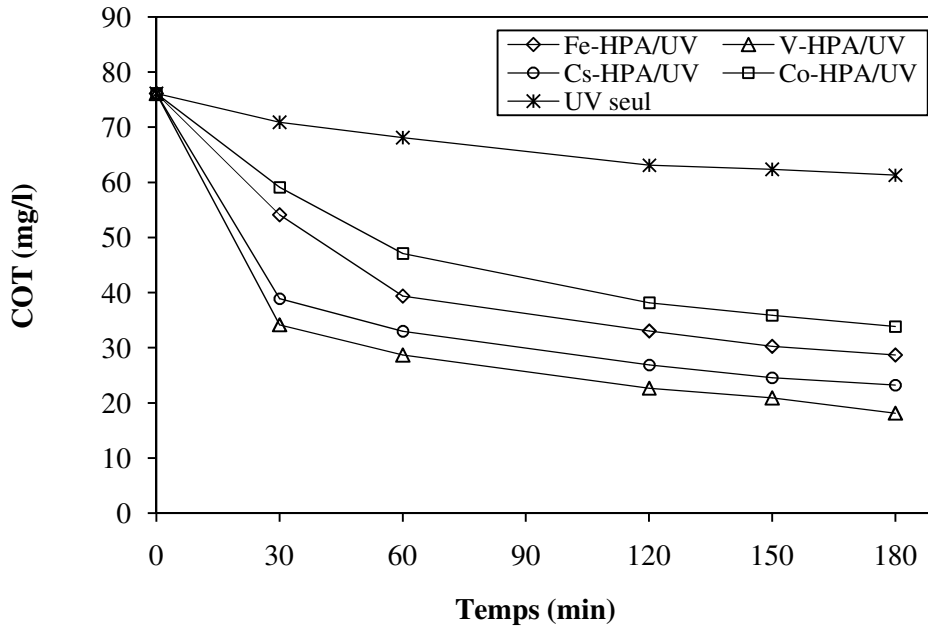


**Figure IV-40 :** Les taux d'abattement du COT par différents systèmes catalytiques:

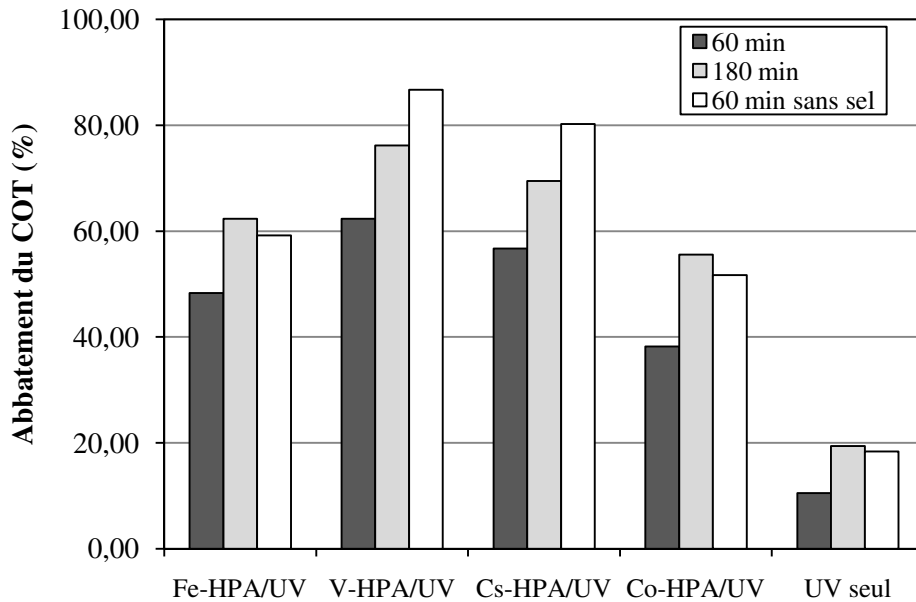
$[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $t=60$  min,  $pH=2$  et  $T=25^\circ C$

En outre, l'effet des ions gênants sur la minéralisation du phénol a été étudié. En effet, on a présenté l'évolution de COT résiduel en fonction du temps d'irradiation par les différents systèmes catalytiques en présence de 0,75 g/L d'ions chlorure et 1 g/L d'ions sulfate. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV-41 et IV-42. La minéralisation de la

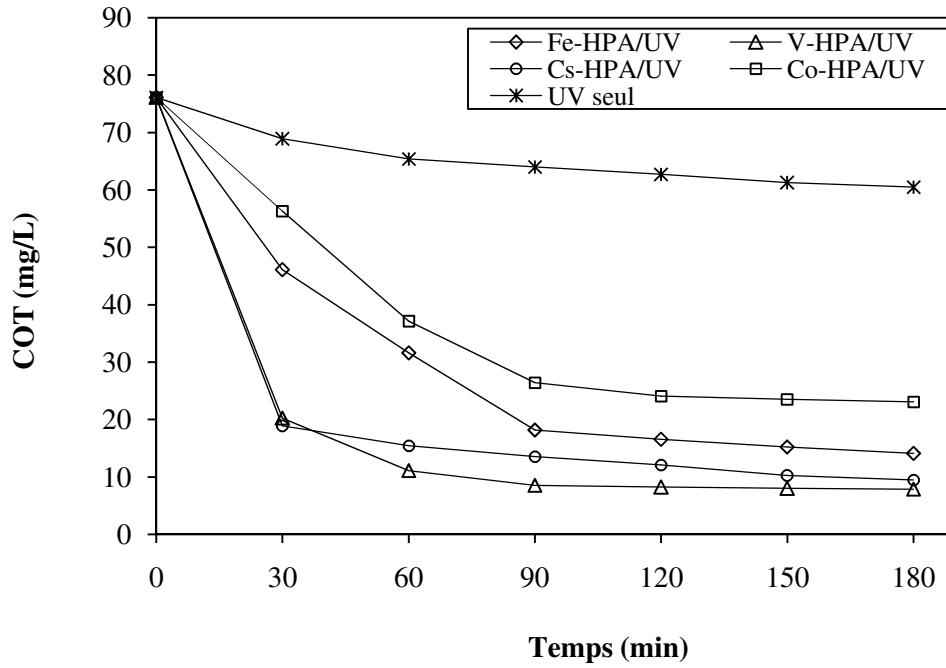
matière organique est évaluée par le calcul des taux d'abattement du COT au bout de 60 min et 180 min et comparée avec ceux sans ajout de sel (figures IV-42 et IV-44).



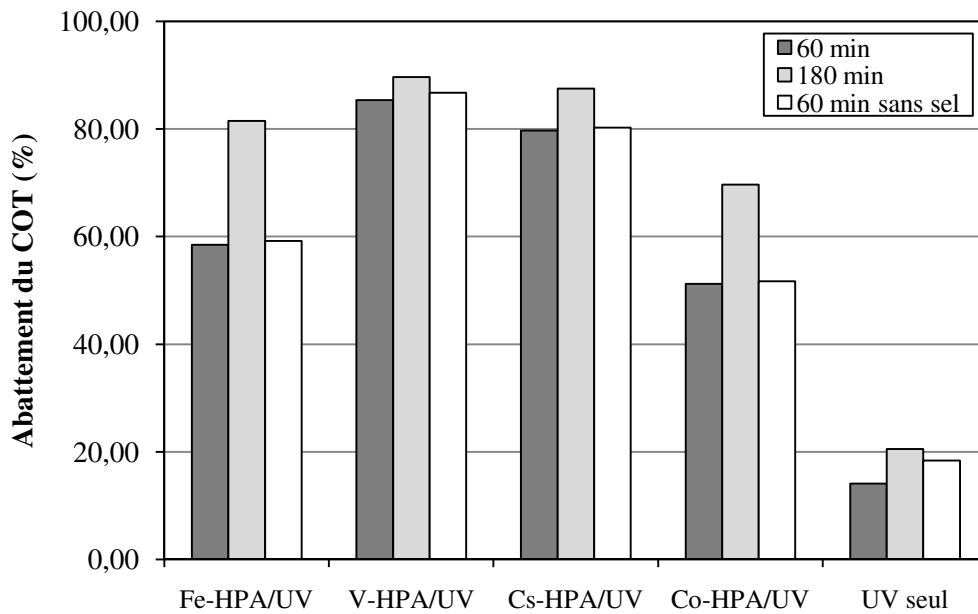
**Figure IV-41 :** Effet des ions chlorure sur l'abattement du COT au cours du temps d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA :  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Cl^-]=0,75$  g/L, pH=2 et T=25°C



**Figure IV-42 :** Taux d'abattement du COT par différents systèmes catalytiques, effet de chlorure :  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $[Cl^-]=0,75$  g/L, pH=2 et T=25°C ; ■ : à t=60 min en présence de  $Cl^-$ , ■ : à t=180 min en présence de  $Cl^-$ , □ : à t=60 min sans  $Cl^-$



**Figure IV-43 :** Effet des ions sulfate sur l'abattement du COT au cours du temps d'irradiation des solutions de phénol en présence et sans HPA :  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $[SO_4^{2-}]=1$  g/L,  $t=60$  min,  $pH=2$  et  $T=25^\circ C$



**Figure IV-44 :** Taux d'abattement du COT par différents systèmes catalytiques, effet de sulfate:  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM,  $[SO_4^{2-}]=1$  g/L,  $pH=2$  et  $T=25^\circ C$  ; ■ : à  $t=60$  min en présence de  $SO_4^{2-}$ , ■ : à  $t=180$  min en présence de  $SO_4^{2-}$ , □ : à  $t=60$  min sans  $SO_4^{2-}$

L'utilisation des HPA dans le système de dégradation améliore le procédé de traitement. La cinétique d'abattement du COT est devenue rapide particulièrement en présence de V-HPA et Cs-HPA comparativement à la photolyse sans HPA.

La présence des HPA permet d'atteindre des taux d'abattement du COT de 59%, 86%, 80% 51% en présence de Fe-HPA, V-HPA, Cs-HPA, Co-HPA respectivement après seulement 60 min de traitement.

Lorsqu'on prolonge le temps d'irradiation jusqu'à 2 h, certaine amélioration sur le %COT a été enregistré pour les procédés Fe-HPA/UV et Co-HPA/UV. Le tableau IV-7 illustre les différents taux d'abattement du COT pour les différents systèmes de dégradation pour un temps de contact de 2 h.

**Tableau IV-7:** Taux d'abattement du COT par différents système de dégradation à un temps de contact de 2h

Procédé de dégradation	UV seul	Fe-HPA/UV	V-HPA/UV	Cs-HPA/UV	Co-HPA/UV
%COT (%)	22,49	78,91	89,28	84,55	69,64

Par ailleurs, on a constaté que la présence des chlorures affecte la cinétique de minéralisation de la matière organique en présence des HPA et sans HPA. Les résultats obtenus montrent un faible abattement du COT par UV seul, avec des %COT de 10,51% et 19,42% en présence d'une concentration de 0,75 g/L de chlorures après un temps d'irradiation de 1h et 3h respectivement. Contre un %COT égale à 18,37% obtenu après 1h de photolyse de la solution en absence de chlorure.

Dans les mêmes temps d'irradiation les taux étaient de l'ordre de 14,07% et 20,51% respectivement, en présence d'une concentration de 1 g/L de sulfates.

Pour les différents systèmes catalytiques HPA/UV, on a constaté que la cinétique de minéralisation est devenue très lente en présence de chlorures. Par contre, l'influence de sulfates sur la cinétique de minéralisation en présence des HPA est faible. On a obtenu des taux d'abattement proches de ceux de la minéralisation sans présence d'ion gênant. Le tableau IV-8 illustre les différents taux %COT pour les différents systèmes de dégradation HPA/UV en présence d'une concentration de chlorures de 0,75 g/L et sans chlorure.

**Tableau IV-8** : Taux d'abattement du COT par différents systèmes HPA/UV, effet de Cl<sup>-</sup>

%COT (%)	Fe-HPA/UV	V-HPA/UV	Cs-HPA/UV	Co-HPA/UV
à 60 min sans Cl <sup>-</sup>	59,20	86,72	80,22	51,68
à 60 min avec Cl <sup>-</sup>	48,29	62,34	56,70	38,18
à 180 min avec Cl <sup>-</sup>	62,31	76,18	69,48	55,56

La présence des chlorures affecte fortement la minéralisation du phénol. Parmi tous les systèmes catalytiques utilisés, on a constaté que les systèmes V-HPA/UV et Cs-HPA/UV donnent une meilleure minéralisation de la matière organique.

➤ **Discussion**

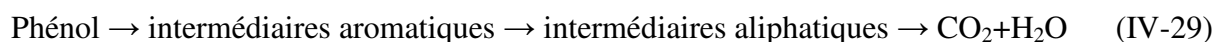
Les résultats d'abattement du COT montrent que la minéralisation de la matière organique dépend dans une grande mesure du type d'HPA utilisé dont les catalyseurs V-HPA et Cs-HPA ont présenté de meilleures activités catalytiques. La présence des ions chlorures a affecté la cinétique de dégradation. La cinétique de minéralisation devient lente en présence des ions Cl<sup>-</sup>.

Il est à noter que l'abattement du COT est rapide durant les quarante premières minutes et devient lent ultérieurement. La chute de la concentration de la matière organique au début du traitement est due à la rapidité de la dégradation du phénol. Les radicaux hydroxyles réagissent rapidement en présence des HPA et accélèrent le processus photochimique.

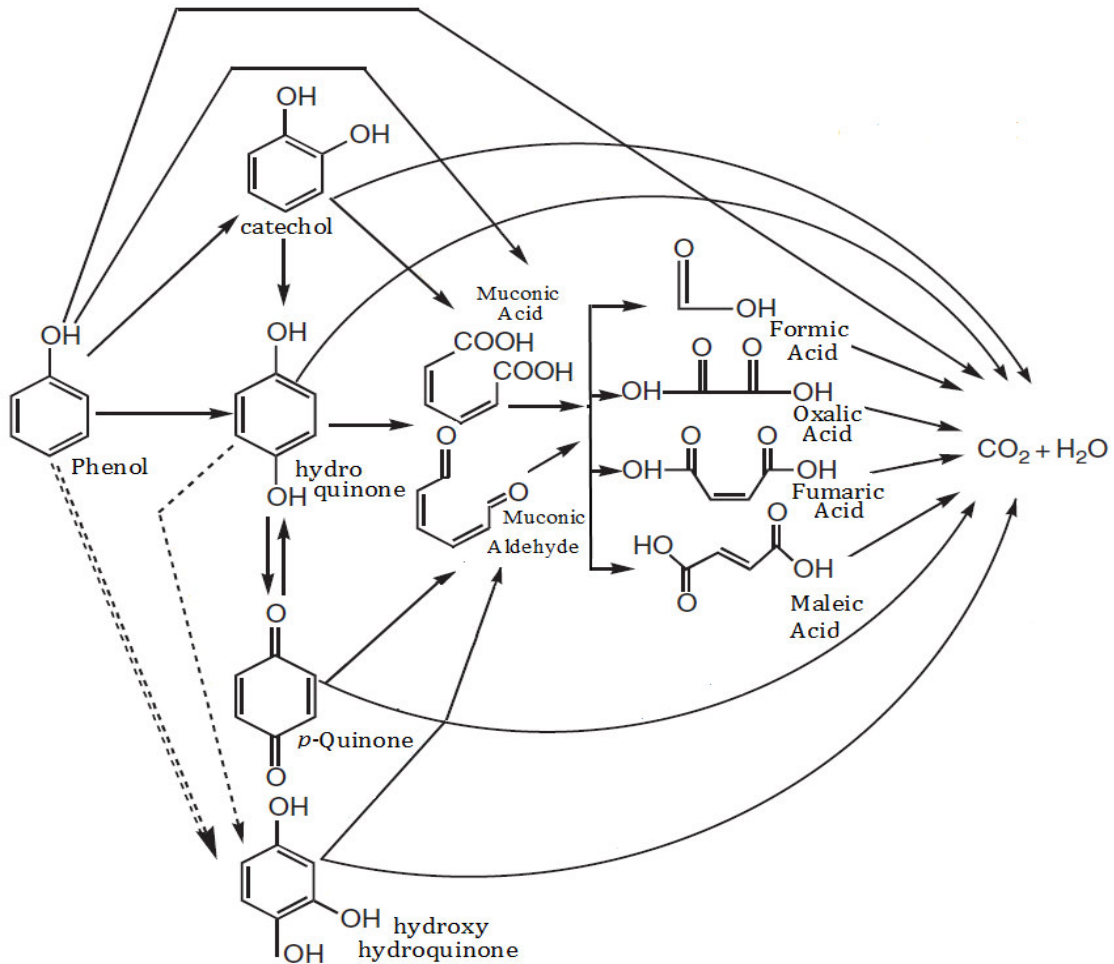
La diminution de la vitesse de minéralisation plus tard est à cause des produits intermédiaires réfractaires formés dans la solution. Il est indispensable de prolonger le temps d'irradiation pour dégrader toute la matière organique.

En effet, plusieurs études ont été réalisées par plusieurs chercheurs pour déterminer le chemin réactionnel de la dégradation du phénol et identifier les intermédiaires [117-123]. La majorité de ces chercheurs ont déterminé les intermédiaires formés au cours de la minéralisation.

Le mécanisme proposé par différents chercheurs n'est pas semblable mais les étapes de la dégradation généralisées par la réaction IV-30 au-dessous sont identiques. En effet, la différence réside dans la constitution des intermédiaires, soit aliphatiques ou bien aromatiques.



En effet, nous essayons de combiner entre les plusieurs chemins réactionnels proposés par divers études précédentes comme basant sur le travail de Devlin et Harris en 1984 [123] afin de présenter le mécanisme de dégradation du phénol suivant :



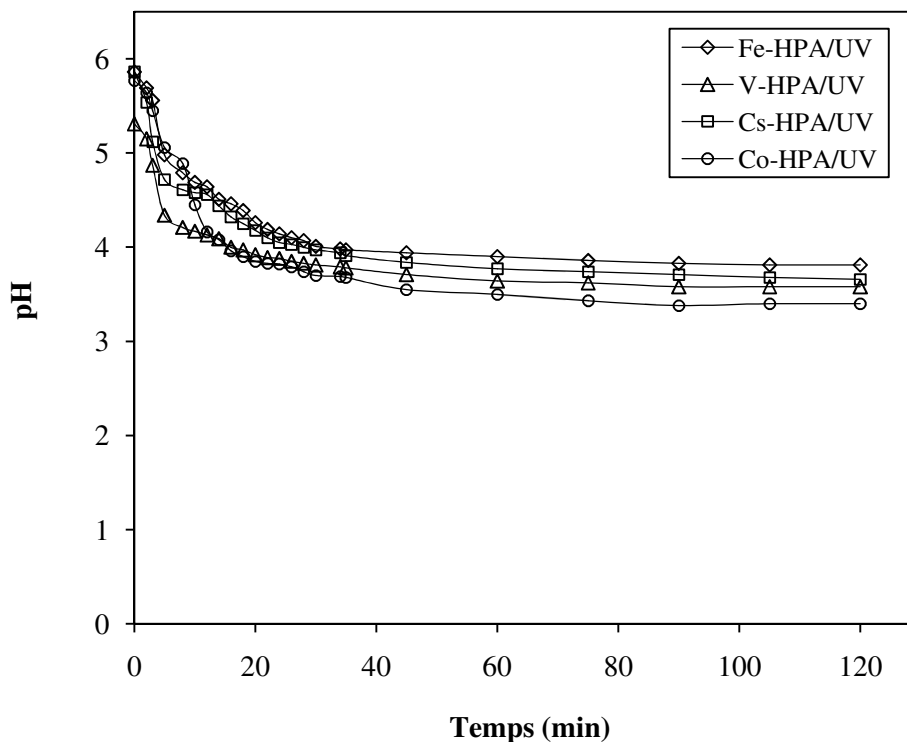
**Figure IV-45 :** Mécanisme réactionnel de la dégradation du phénol

Ce mécanisme présente en détail le chemin réactionnel de la décomposition du phénol ainsi que les intermédiaires. Il montre que la dégradation du phénol donne généralement le catéchol et / ou l'hydroquinone en tant que produits intermédiaires hydroxylés primaires pouvant se transformer par la suite en produits intermédiaires secondaires entièrement hydroxylés (p-quinone ou un groupe hydroxy hydroquinone). Cette étape est suivie par la fragmentation des phénols dihydroxylés pour former l'acide muconique muconique aldéhyde. Ce dernier se dégrade aussi en acides organiques simples tels que l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide fumarique, ...etc, qui sont par la suite minéralisés pour former les produits finaux : CO2 et H2O.

Les chromatogrammes d'échantillons analysés pendant la dégradation présentent quelques pics (en moyenne trois) deux pour les intermédiaires formés et un pic correspondant au phénol (voir chromatogramme en annexe).

Le changement de couleur de la solution du phénol pendant la dégradation nous renseigne sur les intermédiaires. On observe que la dégradation du phénol conduit à la coloration jaune de la solution durant les premières 5 minutes. La coloration jaunâtre de la solution indique que le p-quinone a été formé [73, 124-126]. La coloration de la solution disparaît après environ 90 min d'irradiation. Par conséquent l'un de ces pics d'CLHP correspond au p-quinone.

En outre, nous avons suivi le pH des solutions de phénol au cours du traitement en présence des catalyseurs. La figure IV-46 représente les profils de pH pour chaque système catalytique.



**Figure IV-46 :** Évolution du pH d'une solution au cours du temps de traitement par différents systèmes HPA/UV :  $[COT_0]=76,12$  mg/L,  $[C_0]=1,06$  mM et  $T=25^\circ\text{C}$

On remarque que le pH diminue rapidement au bout de 35 min. L'acidité de la solution augmente par la présence d'espèces acides générées dans la solution. Le pH est un indicateur de la formation des produits acides comme les acides aliphatiques.

#### IV-4 Conclusion

La photolyse directe (seule) du phénol montre une efficacité extrêmement faible avec une cinétique réactionnelle trop lente. Les HPA ont été utilisés également pour activer le processus d'oxydation et améliorer l'efficacité du traitement.

La totalité des résultats obtenus montrent différentes activités catalytiques des catalyseurs étudiés.

La détermination de l'efficacité et l'étude de la cinétique de dégradation nous a permis d'évaluer l'effet de chaque paramètre influençant. Les efficacités et les cinétiques de dégradation ont été améliorées chaque fois pendant l'optimisation de ces paramètres.

Les résultats obtenus ont permis de montrer que :

- La vitesse initiale de dégradation du phénol augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol jusqu'à  $C_0=1,06$  mM pour tous les systèmes de dégradation ;
- Les systèmes catalytique de dégradation ne sont pas efficaces à des  $pH > 3$ ;
- Le pH optimal du milieu est de l'ordre de 2;
- L'augmentation de la concentration des HPA accélère les cinétiques de dégradation, mais le surdosage est inutile au de-là de la dose optimale de l'HPA ;
- Le débit de recirculation de la solution est égal à 150 L/h.

Les HPA substitués par le vanadium et par le césium montrent relativement une meilleure activité catalytique. L'utilisation de ces deux HPA permet une dégradation totale du phénol pendant un court temps d'irradiation.

Aussi, l'étude de l'action des ions a montré un effet d'inhibition important des chlorures sur la dégradation du phénol.

La minéralisation du phénol est étudiée dans les conditions optimales par le suivi de l'abattement du COT. On a utilisé les différents systèmes de dégradation HPA/UV. Les résultats obtenus montrent que le V-HPA et le Cs-HPA sont les plus performants.

Les HPA substitués par le vanadium et par le césium montrent relativement une meilleure activité catalytique. L'utilisation de ces deux HPA permet une dégradation totale du phénol pendant un court temps d'irradiation.

Habituellement, les HPA à base du tungstène sont les catalyseurs de choix en raison de leurs fortes acidités, leurs fortes stabilités par rapport aux HPA à base de molybdène.



## Conclusion générale

---

## Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux de rejets industriels riches en composés organiques toxiques. Ils a pour but d'étudier et d'évaluer la performance des catalyseurs synthétisés pour la photodégradation des polluants organiques. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle. Nous avons donc deux objectifs à atteindre. Premièrement, il s'agissait de préparer nos catalyseurs à partir des sels hétéropolyanioniques de type Dawson, d'une part et d'étudier la substitution des HPA formés en cations métalliques afin d'améliorer la performance des catalyseurs, d'une autre part. Deuxièmement, l'activité catalytique des HPA préparés a été évaluée dans la photodégradation du phénol par rayonnement UV à 254 nm.

Dans un premier temps, nous avons pu maîtriser la méthode de synthèse des sels de Dawson ainsi que leurs caractéristiques à l'aide des données décrites dans la littérature. Les différentes étapes de synthèse, les différentes propriétés des HPC et leurs applications ont été détaillées dans le chapitre I de cette thèse. Au niveau expérimental en laboratoire, la mise en place d'un mode opératoire de synthèse de différents HPA ainsi que leurs caractérisations ont pu être réalisées et maîtrisées. Nous nous sommes intéressés, aux HPA substitués en cations métalliques dans le chapitre III à savoir :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cs}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ .

En premier lieu, nous avons préparé les sels de potassium de Dawson  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Après avoir synthétisé les deux formes acides  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , les HPA substitués en métaux  $\text{H}_5\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (noté Fe-HPA),  $\text{H}_7\text{VP}_2\text{W}_{17}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (noté V-HPA),  $\text{H}_{3,5}\text{Cs}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (noté Cs-HPA) et  $\text{H}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (noté Co-HPA), nous avons caractérisé ces composés par les techniques spectroscopiques afin de confirmer la formation des structures désirées.

L'analyse chimique de chaque HPA nous a permis de vérifier toutes les structures, particulièrement la substitution de tous les métaux sur la sphère de la forme acide. A l'exception de V-HPA qui a été caractérisé par un rapport X/M=8,44 différent des HPA tungstiques dont un atome de tungstène a été manqué et remplacé par le vanadium.

Ces résultats ont été confirmés par la suite par une étude spectroscopique. Les spectres IR obtenus à partir des IR-TF ont montré que les bandes caractéristiques de V-HPA sont fortement décalées par rapport aux HPA tungstiques, il s'agit du vanadium qui entre dans la constitution de la sphère de la structure primaire.

La formation des structures de Dawson est confirmée par R.M.N  $^{31}\text{P}$  dont elle est attribuée pratiquement à des spectres de vibrations caractéristiques des composés de Dawson. L'R.M.N  $^{31}\text{P}$  a montré des bandes caractéristiques de V-HPA différentes à celles des autres HPA tungstiques ce qui indique que la structure de V-HPA est différente de la structure primaire.

Nous nous sommes d'abord intéressés, dans le chapitre IV, à l'application catalytique des HPA synthétisés dans la photodégradation du phénol. De ce fait, un aperçu détaillé (chapitre II) sur les phénols et les différentes techniques de dégradation précédait cette application. La compréhension des mécanismes réactionnels des processus a constitué également une grande importance pour expliquer les résultats obtenus de notre travail.

La dégradation du phénol a ensuite été examinée par la mise en place d'un procédé photochimique opérant dans un réacteur en batch travaillant en recirculation continue de la solution. L'influence de l'ajout et de la nature du HPA sur l'efficacité et la cinétique de la dégradation ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont démontré que les efficacités des systèmes HPA/UV sont extrêmement supérieures à ceux de la photolyse sans catalyseur. La vitesse de dégradation du phénol est cinétiquement limitée par la formation des  $\text{OH}^\bullet$ . En effet, il est important de rendre la photolyse efficace par l'utilisation des catalyseurs dans des conditions adéquates.

L'étude de l'influence des principaux paramètres nous a permis de déterminer ces conditions. D'après ces résultats il ressort que :

- La vitesse initiale de photodégradation du phénol en présence des différents HPA augmente avec l'accroissement de la concentration initiale du phénol jusqu'à une concentration de 1,06 mM;
- Les procédés de dégradation sont efficaces qu'à des pH nettement acides ;
- La dégradation est très favorisée à un pH optimal est égale à 2;
- L'augmentation de la concentration des HPA accélère les cinétiques de dégradation ;
- Les efficacités maximales de dégradation (100%) sont rapides en utilisant des concentrations optimales en V-HPA et Cs-HPA de l'ordre de  $10^{-3}$  M ;
- La dégradation du phénol était complète (100%) en présence d'une dose optimale de Fe-HPA de  $1,2 \times 10^{-3}$  M, mais la réaction d'oxydation est relativement lente ;
- Le procédé Co-HPA/UV est le plus lent et le moins efficace dont le temps requis pour une dégradation maximale de 91% était de 2 h ;
- Le débit de recirculation de la solution choisi est de 150 L/h ;

La minéralisation du phénol était aussi évaluée par le suivi de l'abatement du COT en présence des différents HPA. Les résultats obtenus ont montré aussi que le V-HPA et le Cs-HPA sont les plus performants. La présence de V-HPA et Cs-HPA a permis des taux de minéralisation %COT de 89,28% et 84,55% respectivement après un temps d'irradiation de 2h. Par conséquent, le procédé demande plus de temps pour dégrader les produits intermédiaires.

Aussi, l'étude de l'effet des ions inorganiques a montré que le chlorure ralentit considérablement la dégradation et la minéralisation du phénol. L'ajout des chlorures à la solution du phénol exige un temps d'irradiation plus de 3h pour atteindre une dégradation complète du phénol et une minéralisation maximale du polluant. Après 3h de traitement, la dégradation du phénol est de 100% pour les systèmes Fe-HPA/UV, V-HPA/UV et Cs-HPA/UV et 86% pour le système Co-HPA/U avec une concentration de Cl<sup>-</sup> de 0,75 g/l. Dans les mêmes conditions, leurs taux de minéralisation %COT sont respectivement égaux à : 62,31%, 76,18%, 79,48%, 55,56%.

Les HPA substitués par le vanadium et par le césium montrent relativement une meilleure activité photocatalytique. L'utilisation de ces deux HPA permet une dégradation totale du phénol et une minéralisation meilleure pendant un court temps d'irradiation.

Afin de bien finaliser notre étude et cerner tous les paramètres influençants, il nous reste à faire en perspective les études suivantes :

- L'effet des matrices sur la dégradation du phénol. Les matrices ciblées sont l'eau de mer, l'eau minérale, l'eau usée et des oueds ;
- Utilisation des lampes UV à puissances variables ;
- Application de procédés pour dégrader d'autres composés organiques comme les colorants et/ou les pesticides ;
- Recyclage des catalyseurs et étude de leurs performances ;
- Modélisation du procédé.



## Références bibliographiques

---

## Références bibliographiques

1. D. Schaming, “Assemblages hybrides porphyrines - polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique”, Thèse de doctorat, Université de Paris sud 11, France (2010).
2. M. Misono, “Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten”, *Catalysis Reviews Science and Engineering* 29 (2-3) (1987) 269-321.
3. R. Ngo Biboum Bimbong, “Polyoxometallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement”, Thèse de doctorat, Université de Paris sud 11, France (2011).
4. J.J. Berzelius, “Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdäns”, *Poggend Annalen der Physik und Chemie* 6 (1826) 369–392.
5. L. Svanberg and H. Struve, “LXIII. On the atomic weight of molybdenum and some of its compounds”, *Philosophical Magazine and Journal of Science Third Series*, 33 (224) (1848) 409-434.
6. J. F. Keggin, “The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid Keggin”, *Proceedings of the Royal Society of London A* 144 (1934) 75-100.
7. P. Putaj and F. Lefebvre, “Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms”, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 642-1685.
8. G. T. Çalişkan, “Synthèse et caractérisation de polyoxométallates organométalliques de molybdène et de tungstène en milieu aqueux”, Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France (2011).
9. A. F. Wells, “Structural Inorganic Chemistry”, 4<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, London, England (1970) 434-438.
10. B. Dawson, “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 (1953) 113–126.
11. R. Strandberg, “Multicomponent polyanions. VIII. On the crystal structure of  $Na_3H_6Mo_9PO_{34}(H_2O)_x$ , a compound containing protonized Ennea-molybdomonophosphate”, *Acta Chemica Scandinavica A* 28 (1974) 217-225.
12. V.H. D'Amour, “Comparison between heteropolyanions  $[PMo_9O_{31}(H_2O)_3]^{3-}$ ,  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  and  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ ”, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 32 (1976) 729-740.

13. H. T. Evans, "The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates", *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948) 1291-1292.
14. J.S. Anderson, "Constitution of the polyacids", *Nature* 140 (1937) 850.
15. P. Gouzerh, I. Lindqvist, *Arkiv för Kemi* 5 (1952) 247.
16. C. Preyssler, *Bulletin de la Societe Chimique de France* (1970) 30-36.
17. C. Hill, "Special thematic issue on polyoxometalates", *Chemistry Reviews* 98 (1998) 1-390.
18. L.E. Briand, G.T. Baronelti, and H. Thomas, "The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds A review of their properties and applications", *Applied Catalysis A* 256 (2003) 37-50.
19. M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates in Inorganic Chemistry Concepts", 8 Springer-Verlag, West Berlin, Germany (1983).
20. M.T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines", *Angewandte Chemie- International Edition in English* 30 (1991) 34-48.
21. M.T. Pope, A. Müller. "Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1994).
22. M.T. Pope, A. Müller, "Polyoxometalates chemistry: from topology via self-assemble to applications", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2001).
23. M. Abbessi, R. Contant, R. Thouvenot, G. Herve', "Dawson type heteropolyanions. 1. Multinuclear (phosphorus-31, vanadium-51, tungsten-183) NMR structural investigations of octadeca(molybdotungstovanado)diphosphates.  $\alpha$ -1,2,3-[P<sub>2</sub>MM'<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>62</sub>]<sup>n-</sup> (M, M'=Mo, V, W): syntheses of new related compounds", *Inorganic Chemistry* 30 (1991) 1695-1702.
24. R. Contant, M. Abbessi, J. Canny, M. Richet, A. Belhouari, B. Keita, L. Nadjo, "Synthesis, characterization and electrochemistry of complexes complexes derived from [(1),2,3-P<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>61</sub>]<sup>10-</sup> and first transition metal ions", *European Journal of Inorganic Chemistry* (2000) 567-574.
25. R. Contant, G. Herve, "The heteropolytungstates: Relationships between routes of formation and structures", *Reviews in Inorganic Chemistry* 22 (2) (2002) 63-111.
26. I.M. Mbomekalle, B. Keita, L. Nadjo, R. Contant, N. Belai and M.T. Pope, "Rationalization and improvement of the synthesis of two octadecatungstoarseniates: The novel  $\alpha$ -K<sub>7</sub>[H<sub>4</sub>AsW<sub>18</sub>O<sub>62</sub>].18H<sub>2</sub>O and the well known symmetrical  $\alpha$ -K<sub>6</sub>[As<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]. 14H<sub>2</sub>O", *Inorganic Chemistry Acta* 342 (2003) 219-228.

27. R. Contant, W. G. Klemperer and O. Yaghi, "Potassium Octadecatungstodiphosphates (V) and Related Lacunary Compounds", *Inorganic Synthesis* 27 (2007) 104-111.
28. T. Ohuhara, N. Mizuno and M. Misono, "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds", *Advances in Catalysis* 50 (1996) 113-252.
29. K.R. Patel, "Manganese Substituted Polyoxometalates and their Functionalization: Synthesis, Characterization and Oxidation of Alkenes", PhD thesis, University of Borodo, India (2012).
30. D.L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, "Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems", *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 1736-1758.
31. T. Ito, "Polyoxometalate-surfactant hybrids as a building strategy for two-dimensional molecular arrays", *Polyoxometalate Chemistry* 1 (2012) 6-14.
32. S. Jones, "Design and Synthesis of Solid State Materials Constructed from Polyoxomolybdate Clusters", PhD Thesis, Syracuse University, U.S.A (2012).
33. D. M Gregor, P.B. Burton-Pye, R.C. Howell, I.M. Mbomekalle, W.W. Lukens, F. Bian, E. Mausolf, F. Poineau, K.R. Czerwinski, L.C. Francesconi, "Synthesis, structure elucidation, and redox properties of <sup>99</sup>Tc complexes of lacunary Wells-Dawson polyoxometalates: insights into molecular <sup>99</sup>Tc-metal oxide interactions", *Inorganic Chemistry* 50 (5) (2011) 1670-1681.
34. H. Degrand, "Nouveaux catalyseurs d'oxydation sélective de l'isobutene et de l'isobutane préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson", Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France (2005).
35. E.F. Wilson, "Synthesis, structure and mechanism of polyoxometalate self-assembly: Towards designed nanoscale architectures", PhD Thesis, University of Glasgow, Écosse (2009).
36. A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, "[Mo<sub>154</sub>(NO)<sub>14</sub>O<sub>420</sub>(OH)<sub>28</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>70</sub>]<sup>(25±5)-</sup>: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000", *Angewandte Chemie-International Edition in English* 34 (1995) 2122 – 2126.
37. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, "Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and Keplerate based on molybdenum oxide", *Angewandte Chemie International Edition* 37 (24) (1999) 3360-3363.

38. C.A. Ndiaye, “Caractérisation en solution et étude théorique d’un polyoxomolybdate géant à base de 132 atomes de molybdène”, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France (2010).
39. X.L. Fernández, “Theoretical study of the basicity and the redox properties of heteropolyanions”, PhD Thesis, University of Rovira i Virgili, Espagne (2003).
40. A.C. Agoin, “Oxydation sélective de l’isobutane en méthacroleine et acide méthacrylique sur des hétéropolyanions de type Keggin. Etude du schéma réactionnel”, Thèse de doctorat, Université Lille 1, France (2007).
41. L.E. Briand, H. Thomas and G.T. Baronelti, “Thermal stability and catalytic activity of Wells-Dawson tungsten heteropoly salts”, *Applied Catalysis A: General* 201 (2000) 191-202.
42. L.E. Briand, H. Thomas and G.T. Baronelti, “Stability of the phospho-molybdic Dawson-type ion  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  in aqueous media”, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 299-304.
43. M.N. Timofeeva, “Acid catalysis by heteropoly acids”, *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 19–35.
44. R. Contant et R. Thouvenot, “Heteropolyanions de type Dawson. 2. Synthèses de polyoxotungstoarsenates lacunaires derivant de l’octadecatungstodiarsenate. Etude structurale par RMN du tungstene-183 des octadeca (molybdotungstovanado) diarsénates apparentés”, *Canadian Journal of Chemistry* 69 (1991) 1498-1506.
45. D.R. Park, H. Kim, J.C. Jung, S.H. Lee, J. Lee and I.K. Song, “Reduction potentials and UV-visible absorption edge energies of  $H_6P_2Mo_xW_{18-x}O_{62}$  heteropolyacid (HPA) catalysts as a probe of oxidation catalysis for ethanol conversion reaction”, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1312-1316.
46. D.R. Park, S. Park, Y. Bang and I.K. Song, “Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells–Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts”, *Applied Catalysis A: General* 373 (2010) 201-207.
47. D. E. Katsoulis, “A Survey of Applications of Polyoxometalates”, *Chemical Reviews* 98 (1) (1998) 359-387.
48. X.H. Cao, J. Ren, C. Xu, K. Zhang, C. Zhan and J. Lan, “Preparation, Characterization of Dawson-type Heteropoly Acid Cerium (III) Salt and Its Catalytic Performance on the Synthesis of n-Butyl Acetate”, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 21(5) (2013) 500-506.

49. C.Y. Tao, X.H. Cao, M.S. Liu, C.L. Xu, B.H. Xie, and Y.B. Shen, "The preparation of phosphotungstic acid with dawson structure and their catalytic performance on synthesis of n-butyl acetate", *Journal of Jiangxi Normal University* 35 (5) (2011) 517-521.
50. X.H. Cao, C.Y. Tao, J. Ren, Z.Z. Lan and B.H. Xie, "Catalytic synthesis of n-butyl acetate with  $H_6P_2W_{18}O_{62}/SiO_2$ ", *Food Science and Technology* 36 (10) (2011) 214-218.
51. S.S. Wu, J. Wang, W.H. Zhang, "Preparation of Keggin and Preyssler heteropolyacid catalysts on amine-modified SBA-15 and their catalytic performances in esterification of n-butanol with acetic acid", *Catalysis Letter* 125 (2008) 308-314.
52. D.R. Park, H. Kim, J.C. Jung, S.H. Lee and I.K. Song, "Correlation Between Reduction Potential of Vanadium-Containing Heteropolyacid (HPA) Catalysts and their oxidation activity for Cyclohexanol dehydrogenation", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 93 (2008) 43-49.
53. J.C. Chermann, J. C., M. Raynaud, C. Jasmin and G. Mathé, "Powerful new inhibitor of murine leukaemia and sarcoma viruses", *Nature* 227 (1970) 173-174.
54. M. Raynaud, M., J.-C. Chermann, C. Jasmin and G. Mathé, "Propriétés d'un inhibiteur très actif des virus leucémogènes murins". *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Naturelles* 270 (1970) 578-580.
55. B. Hasenknopf, "Polyoxometalates: Introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications", *Frontiers in Bioscience* 10 (2005) 275-287.
56. R. Prudent, V. Moucadet, B. Laudet, C. Barette, L. Lafanechère, B. Hasenknopf, J. Li, S. Bareyt, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria, P. Gouzerh and C. Cochet, "Identification of polyoxometalates as nanomolar noncompetitive inhibitors of protein Kinase CK2", *Chemistry & Biology* 15 ( 7) (2008) 683-692.
57. M.M. Heravi, F.K. Behbahani and F.F. Bamoharram, "Acetylation of alcohols, phenols and salicylic acid by heteropoly acids in acetic anhydride: a green and eco-friendly protocol for synthesis of acetyl salicylic acid (Aspirin)", *Archive for Organic Chemistry* 8 (16) (2007) 123-131.
58. A. Troupis, T.M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia and E. Papaconstantinou, "Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates", *Applied Catalysis B: Environment* 86 (2009) 98-107.
59. B. Wang, L. Cheng, S. Dong, "Construction of a heteropolyanion-modified electrode by a two-step sol-gel method and its electrocatalytic applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 516 (2001) 17-22.

60. I.K. Song and M.A. Barteau, “Redox properties of Keggin-type heteropolyacid (HPA) catalysts: effect of counter-cation, heteroatom and polyatom substitution”, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 212 (2004) 229-236.
61. A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig and E. Papaconstantinou, “Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates”, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 2358-2364.
62. C.J. Lin, S.L. Wang, P.M. Huang, Y.M. Tzou, J.C. Liu, C.C. Chen, J.H. Chen, and C. Lin, “Chromate reduction by zero-valent Al metal as catalyzed by polyoxometalate”, *Water Research* 43 (2009) 5015-5022.
63. G. Bernardini, A.G. Wedd, C. Zhao, and A.M. Bonda, “Photochemical oxidation of water and reduction of polyoxometalate anions at interfaces of water with ionic liquids or diethylether”, *Proceeding of National Academy of sciences of U.S.A* 109 (29)(2012) 11552-11557.
64. Z. Rappoport, “The Chemistry of Phenols”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England (2003).
65. M. Ehtash, “Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France (2011).
66. INERIS, “Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des riSques INERIS–DRC-01-25590-01DR021. N°2-1 (2005) 1-47.
67. B. Charriere, “Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt”, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France (1991).
68. Organisation mondiale de la santé, “Environmental health criteria for chlorophenols”, (1987).
69. O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrán and F. Javier Rivas, “Phenol and substituted phenols AOP remediation”, *Journal of Hazardous Materials B* 119 (2005) 99-108.
70. L.A. Pacheco Palencia, “Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (*Euterpe Oleracea Mart*)”, PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A (2009).

71. L. Layton, "Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA", Washington Post, U.S.A (2010).
72. D. Podlipna, M.Cichna-Marki, "Determination of bisphenol A in canned fish by sol-gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection", European Food Research Technology 224 (2007) 629-634.
73. J. Moreira del Rio, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling", PhD thesis, University of Western Ontario, Canada (2011).
74. Phenol, <http://en.wikipedia.org/wiki/Phenol> mars (2015).
75. INRS. "Fiche Toxicologique", Institut National de Recherche et de Sécurité, (2008).
76. Aida Kesraoui-Abdeselem, "Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée", Thèse de doctorat, Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
77. B. Marrot, A. Barrios-Martinez, P. Moulin and N. Roche, "Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor". Biochemical Engineering Journal 30 (2006) 174-183.
78. C. Manole Creangă, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants, organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
79. M. Haddou, "Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse", Thèse de doctorat, Université de Toulouse III, France (2010).
80. S. Bouafia, "Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton : application à la dépollution des rejets industriels", Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Sâad Dahlab (2010).
81. Elodie Zawlotzki Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée (Electro-Fenton). Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée, France (2004).
82. S. Hammami, "Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: application à la dépollution des rejets industriels", Thèse de doctorat, Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

83. W.R. Haag and C.C.D. Yao, "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Environmental Science & Technology* 26 (1992) 1005-1013.
84. H.J.H. Fenton, "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", *Journal of Chemical Society* 65 (1894) 899-910.
85. F. Haber, J. Weiss, "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proceeding Royal Society A* 147 (1934) 332-351.
86. F. Gozzo, "Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates", *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 171 (2001) 1-20.
87. J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez and J.A. Peres, "Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent", *Chemosphere* 45 (2001) 85-90.
88. A. Safarzadeh-Amiri, R.J. Bolton and R.S. Cater "Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water", *Solar Energy* 56 (1996) 439-443.
89. H. Gallard, J. DE LAAT, B. Legube, "Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution", *Water Research*, 33 (1999) 2929-2936.
90. B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.J. Arudi and A.B. Ross, "Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14 (1985) 1041-1100.
91. H. Gallard, J. DE LAAT, B. Legube, "Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ . Mechanisms and simulation", *New Journal of Chemistry* 22(3) (1998) 263-268.
92. J. Kiwi, A. Lopez and V. Nadtochenko, "Mechanism and kinetics of the  $\cdot\text{OH}$  radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger ( $\text{Cl}^-$ )", *Environmental Science & Technology* 34 (2000) 2162-2168
93. V. Flottron, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques", Thèse de Doctorat, Institut National Agronomique Paris-Grignon (2004).
94. L. Gherardini, P.A. Michaud, M. Panizza, C. Cominellis, N. Vatistas, "Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment", *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) 78-82.

95. X.Y. Li, Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M. Xie, J.D. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes", *Water Research* 39 (2005) 1972-1981.
96. M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, "Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method", *Pesticides Science* 55 (5) (1999) 558-562.
97. M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin, "Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 507 (2001) 96-102.
98. C. Pétrier and A. Francony, "Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation", *Ultrason Sonochemistry* 4(4) (1997) 295-300.
99. Relation de Planck-Einstein, [http://fr.wikipedia.org/wiki/Relation\\_de\\_Planck-Einstein](http://fr.wikipedia.org/wiki/Relation_de_Planck-Einstein) (2015).
100. A.M.T. Silva, E. Nouli, N.P. Xekoukoulotakis and D. Mantzavinos, "Effect of key operating parameters on phenols degradation during H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted TiO<sub>2</sub> photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters", *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (1-2) (2007) 11-22.
101. R. Contant, J.P. Ciabrini, "Stereospecific preparations of new *n*-molybdo-(18-*n*)-tungsto-2-phosphates and related defect compounds (*n* = 2, 4 or 5)", *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 43 (1981) 1525-1528.
102. C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, "Vibrational studies of heteropolyanions related to  $\alpha$ -P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub><sup>6-</sup> I-Infrared evidence of the structure of  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ -P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub><sup>10-</sup>", *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication* 12 (2) (1979) 127-138.
103. X. Dong, D. Wang, K. Li, Y. Zhen, H. Hu, G. Xue, "Vanadium-substituted heteropolyacids immobilized on amine-functionalized mesoporous MCM-41: A recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Materials Research Bulletin* 57 (2014) 210-220.
104. Q. Liao, J. Sun, L. Gao, "Degradation of phenol by heterogeneous Fenton reaction using multi-walled carbon nanotube supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Journal of Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects* 345 (2009) 95-100.

105. A. Troupis, E. Gkika, T. Triantis, A. Hiskia and E. Papaconstantinou, "Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometalates: Naphthol blue black", *J. Photochemical Photobiological A: Chemistry* 188 (2007) 272–278.
106. A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig and E. Papaconstantinou, "Sonolytic, photolytic, and photocatalytic decomposition of atrazine in the presence of polyoxometalates", *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 2358-2364.
107. E. Bae, J.W. Lee, B.H. Hwang, Ji. Yeo, J. Yoon, H.J. Cha and W. Choi, "Photocatalytic bacterial inactivation by polyoxometalates", *Chemosphere* 72 (2008) 174-181.
108. S. Kim, H. Park and W. Choi, "Comparative study of homogeneous and heterogeneous photocatalytic redox reactions:  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  vs  $TiO_2$ ", *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 6402-6411.
109. I.V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropolyacids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions", *Chemistry Review* 98 (1998) 171–198.
110. S. Antonaraki, T.M. Triantis, E. Papaconstantinou and A. Hiskia, "Photocatalytic degradation of lindane by polyoxometalates: Intermediates and mechanistic aspects", *Catalysis Today* 151 (2010) 119-124.
111. J.E. Sambeth, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, "A theoretical–experimental study of Wells–Dawson acid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 191 (2003) 35-43.
112. E. M. Siedlecka and P. Stepnowski, "Phenols degradation by Fenton reaction in the presence of chlorides and Sulfates", *Polish Journal of Environmental Studies* 14 (6) (2005) 823-828.
113. J. De. Laat, G.L. Truong and B. Legube, "A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of  $H_2O_2$  and organic compounds by Fe (II)/ $H_2O_2$  and Fe (III)/ $H_2O_2$ ", *Chemosphere* 55 (5) (2004) 715-723.
114. M. Brigante, M. Minella, G. Mailhot, V. Maurino, C. Minero, D. Vione "Formation and reactivity of the dichloride radical ( $Cl_2^{\bullet}$ ) in surface waters: A modelling approach", *Chemosphere* (95) (2014) 464-469.
115. R. Yuan, S.N. Ramjaun, Z. Wang and J. Liu, "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 (2011) 173-179.
116. D.W. King and R. Farlow, "Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe (II) by  $H_2O_2$ ", *Marine Chemistry* 70 (1-3) (2000) 201-209.

117. J.C Carlson, “Drinking water treatment using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. An analysis of photochemical properties and efficacy of treatment for removal of micro-contaminants”, PhD thesis, Trent University, Canada, 2011.
118. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, “Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants”, *Journal of Water Science* 22 (4) (2009) 535-564.
119. U. Bali, E.C. Catalkaya and F. Sengül, “Photochemical degradation and mineralization of phenol: a comparative study”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 38(10) (2003) 2259-2275.
120. H.I. De Lasa and B.S. Rosales, “Advances in chemical engineering”, 1<sup>st</sup> edition, Elsevier (2009) 90-92.
121. A. Pintart and J. Levec, “Catalytic liquid-phase oxidation of phenol aqueous solutions. A kinetic investigation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 3070-3077.
122. H.Y. Shu, “Kinetic Study of Decomposition of Azo Dyes and Phenol in Advanced Oxidation Processes: Reaction mechanisms, pathways and intermediates”, PhD thesis, New Jersey Institute of Technology, U.SA (1993).
123. Devlin, H.R., Harris, I.J., “Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen”, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 23 (1984) 387-392.
124. I. Magario, F.S. García Einschlag, E.H. Rueda, J. Zygadlo, M.L. Ferreira, “Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 352 (2012) 1-20.
125. F. Mijangos, F. Varona and N. Villota, “Changes in Solution Color During Phenol Oxidation by Fenton Reagent”, *Environmental Science & Technology* 40 (2006) 5538-5543.
126. S. Jiang, X. Chen, W. Su and T. Tang, “Study of degradation of Phenol by Fenton Reagent under Sunlight”, *Advanced Materials Research* (610-613) (2013), 1364-1367.



# Annexes



**Annexe A : Fiche de données de sécurité pour le phénol [INRS]**

<b>1. Informations sur les composants</b>			
Nom du produit	Numéro CAS	N°CEE	Numéro d'index
Phénol	108-95-2	203-632-7	604-001-00-2
Formule	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		
Poids moléculaire	94,11 AMU		
Synonymes	Monohydroxybenzène, phenyl alcohol, phenyl hydrate, fenol, fenolo, carbohic acid, phenylic acid, phenyl hydroxide		
<b>2. Identification des dangers</b>			
Toxique par contact avec la peau et par ingestion ; provoque des brûlures			
<b>3. Mesures de premiers secours</b>			
En cas de contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment la peau avec de l'eau			
<b>4. Stockage</b>			
Le stockage du phénol peut s'effectuer dans des récipients galvanisés, étamés, en nickel, en verre ou en aluminium (dans ce cas, la présence de traces d'eau – 0,3% minimum – est nécessaire pour prévenir la corrosion). Les récipients en cuivre ou en fer sont à déconseiller.			
<b>5. Propriétés physiques et chimiques</b>			
Aspect	A 20°C, le phénol pur est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur particulière à la fois âcre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm).		
Couleur :	Ce produit peut se teinter en jaune, brun ou rouge en présence d'impuretés ou sous l'influence d'humidité, de la lumière, de l'air.		
Propriété	Valeur	A température ou pression	
Point d'ébullition	181,8°C	Sous pression atmosphérique	
Point de fusion	41°C		
Point d'éclair	79°C en coupelle fermée		
	85°C en coupelle ouverte		
Température d'auto-inflammation	715°C		
Limites d'explosivité en volume % dans l'air	Limite inférieure : 1,5 Limite supérieure : 9,0		
Tension de vapeur	0,047 kPa	25°C	
	5,300 kPa	100°C	
	53,300 kPa	160°C	
Densité ( D <sub>4</sub> <sup>25</sup> ) (solide)	1,071		
Densité ( D <sub>4</sub> <sup>50</sup> ) (liquide)	1,049		
Densité de vapeur	3,24 (air = 1)		

Solubilité	Soluble dans l'eau à raison de 8,7% en poids à 25°C et en toutes proportions à 66°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol et l'oxyde de diéthyle.
Propriétés chimiques :	Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

**6. Informations réglementaires**

*Classification et étiquetage selon les directives de l'UE*

	Indication du danger : T	
		Toxique
	R 34	Provoque des brûlures
	R 24/25	Toxique par contact avec la peau et par ingestion
	S 28	Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec l'eau
	S 45	En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette)

## **Annexe B : Disruption des méthodes spectroscopiques**

### **1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)**

La Spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau à analyser. Le domaine IR entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement IR et qui mesure les longueurs d'onde absorbées et les intensités de l'absorption. Le faisceau IR provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique puis en signal numérique manipulable par un système informatique (voir figure).

Par rapport à spectroscopie IR classique, la méthode de FT-IR est avantageuse en vu de :

- Leur rapidité: du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes. Un spectre de  $800\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  de résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ , mesuré en 30 minutes sur un spectromètre dispersif, sera collecté en un seconde au même rapport signal/bruit.
- Leur reproductibilité, fiabilité, sensibilité et haute résolution spectrale. Il est en outre possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre.
- Leur simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.

- Leur calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur.

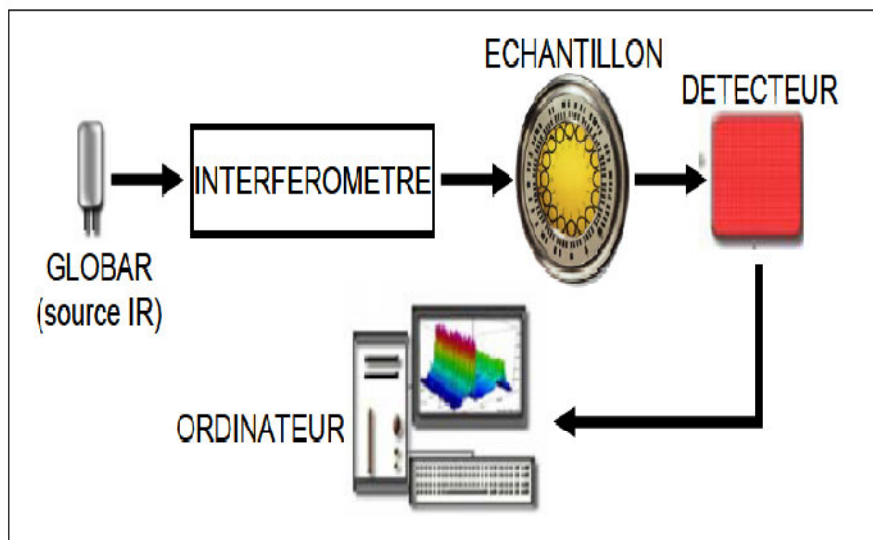


Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Dans notre cas, on a choisi la technique de transmission (absorption). Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge tels que le bromure de potassium (KBr). Pour analyser l'échantillon, la pastille qui a été préparé avec le KBr sera placée dans un équipement FTIR de marque Bruker IFS 66.

## 2. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de phosphore R.M.N <sup>31</sup>P

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

Par conséquent, le principe de la RMN consiste à : (i) utiliser un champ magnétique  $B_0$  pour orienter les "spins" nucléaires des atomes ; (ii) exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins ; (i) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (relaxation). En titillant les noyaux de phosphore par le champ magnétique perpendiculairement au premier et ayant la bonne fréquence, ceux-ci vont réagir en produisant un signal qui sera analysé par un ordinateur.

Pour notre cas, l'analyse par R.M.N.  $^{31}\text{P}$  a été effectuée par un équipement de type Bruker MSL 300. La fréquence de Larmor du phosphore  $^{31}\text{P}$  est égale à 121,496 MHz.

Des solutions de  $10^{-3}$  M de HPA ont été préparées dans une solution de  $\text{D}_2\text{O}$ . L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique.

La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à la référence (solution  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 85%). Chaque atome de phosphore située dans leur propre environnement est attribuée par leur propre valeur de déplacement chimique.

Ce déplacement noté  $\delta_i$ , exprimé en ppm est calculé par la relation suivante :

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

$\nu_i$  : fréquence de résonance du noyau  $i$  ;

$\nu_{ref}$  : fréquence de résonance de la référence ;

$\nu_0$  : fréquence du champ  $B_0$ .

$\delta$  est une caractéristique de l'environnement du noyau de phosphore. Si les noyaux de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même  $\delta$ . Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents. Par conséquent,

Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient l'élément considéré. On pourra donc identifier des groupes d'atomes par leurs valeurs de déplacement chimique.

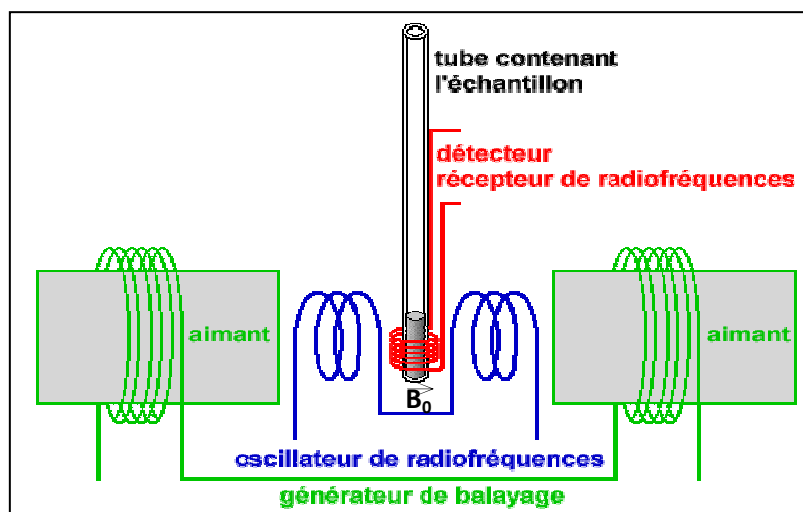
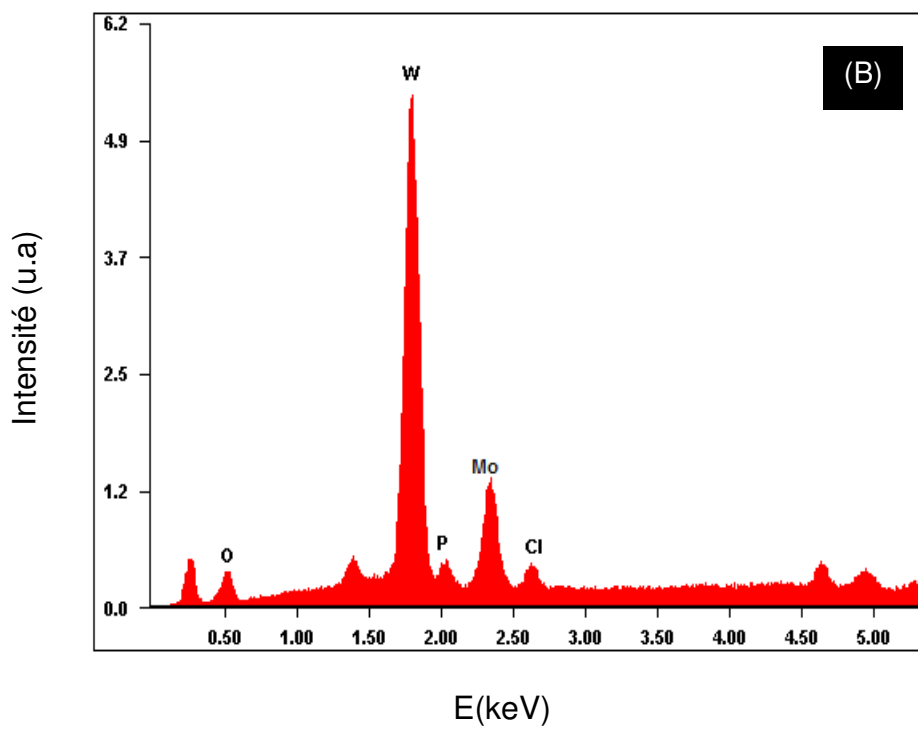
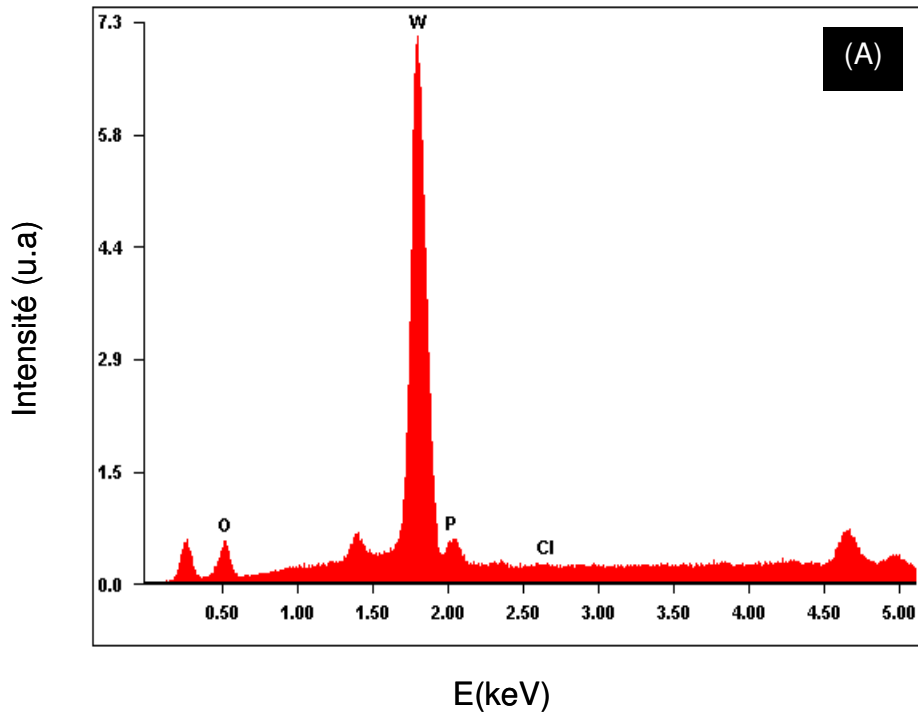
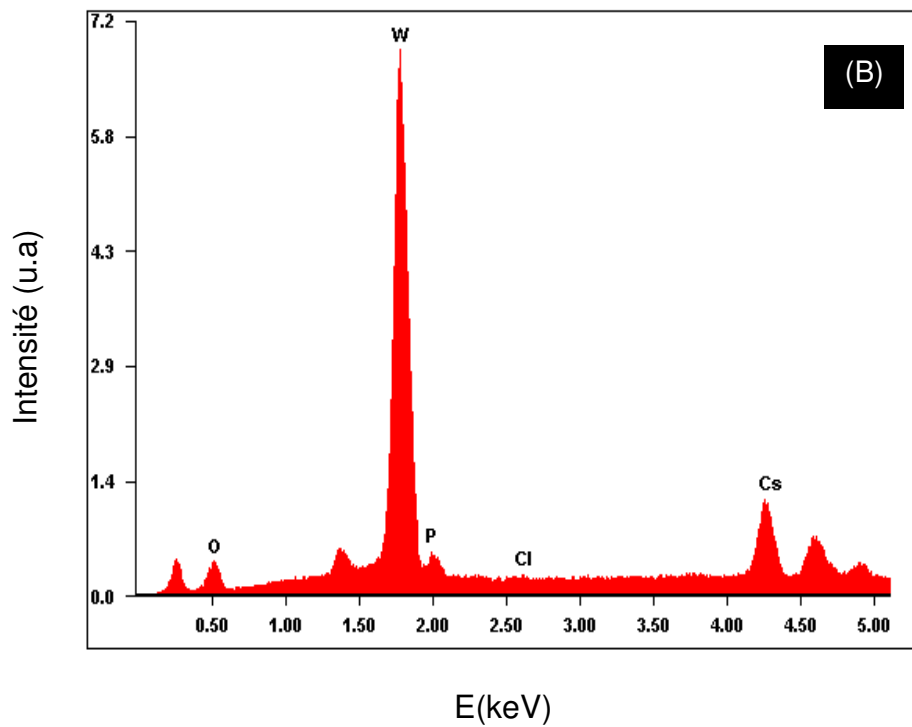
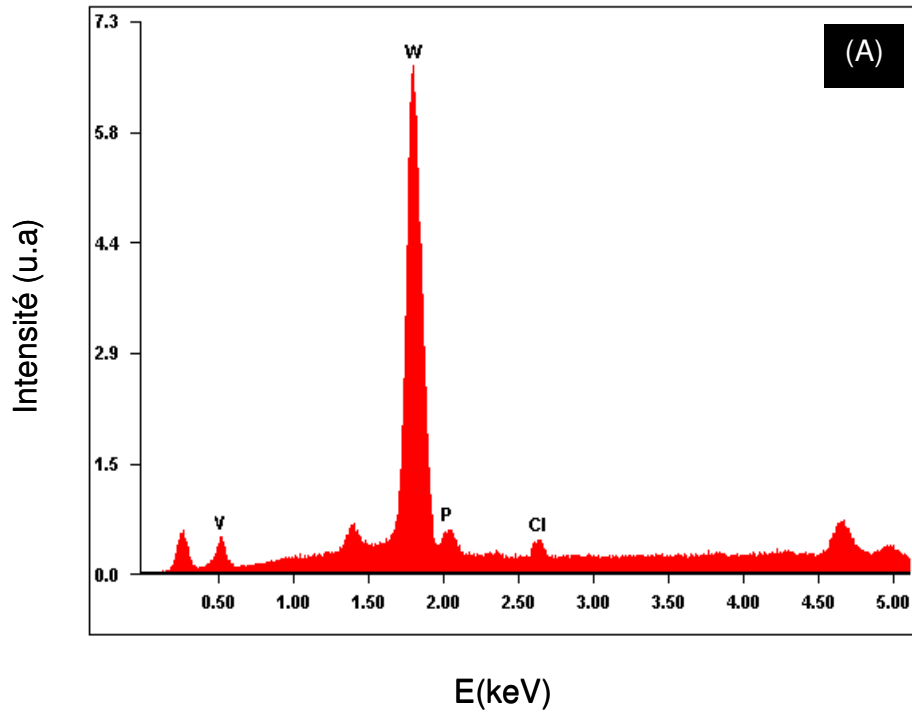


Schéma de principe d'un spectromètre R.M.N

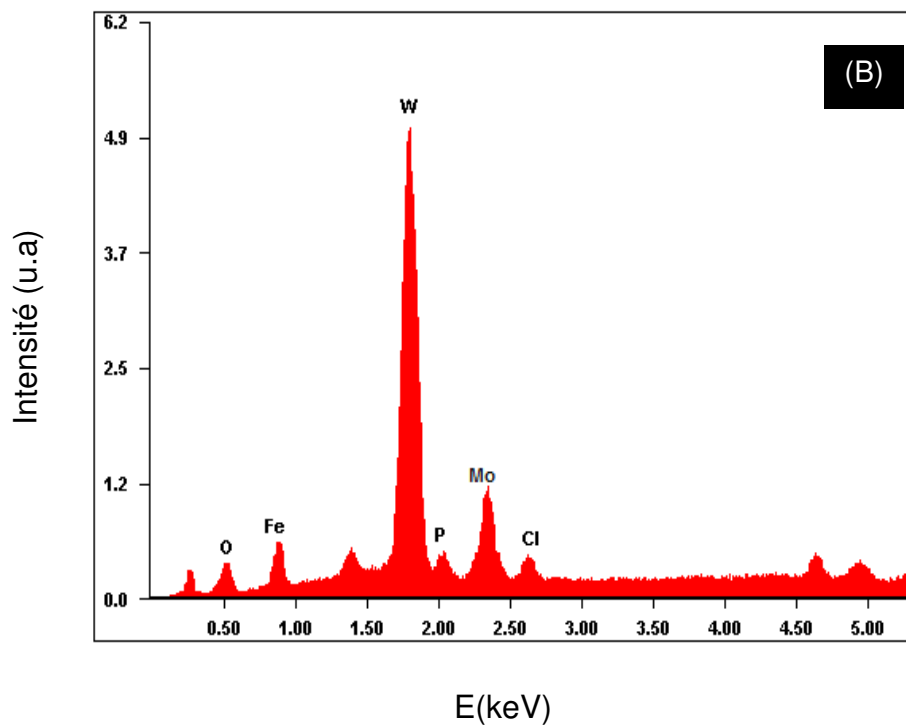
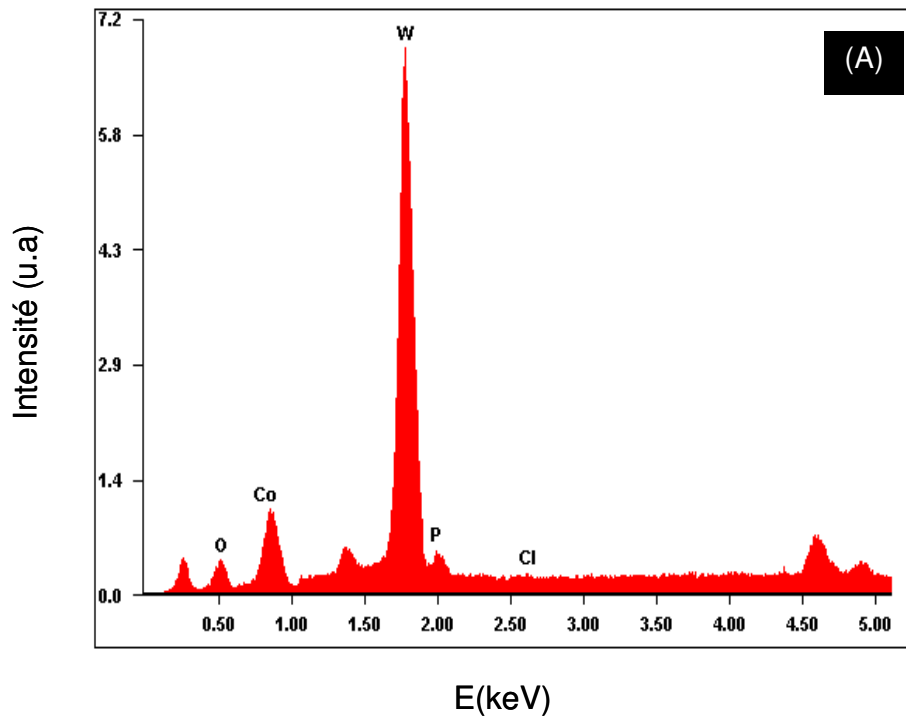
Annexe C: Résultats d'EDS



Analyse EDS des HPA : (A) :  $H_6P_2W_{18}O_{62}, 14 H_2O$  et (B) :  $H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62}, 10H_2O$

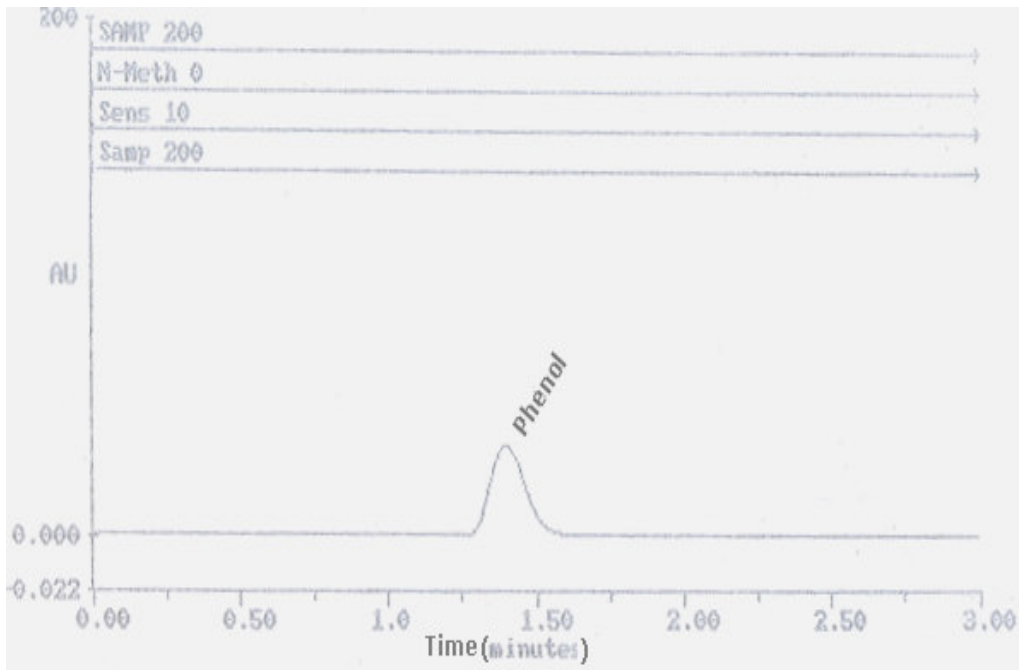


Analyse EDS des HPA : (A) :  $H_7VP_2W_{17}O_{62}, 14H_2O$  et (B) :  $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{61}, 19H_2O$

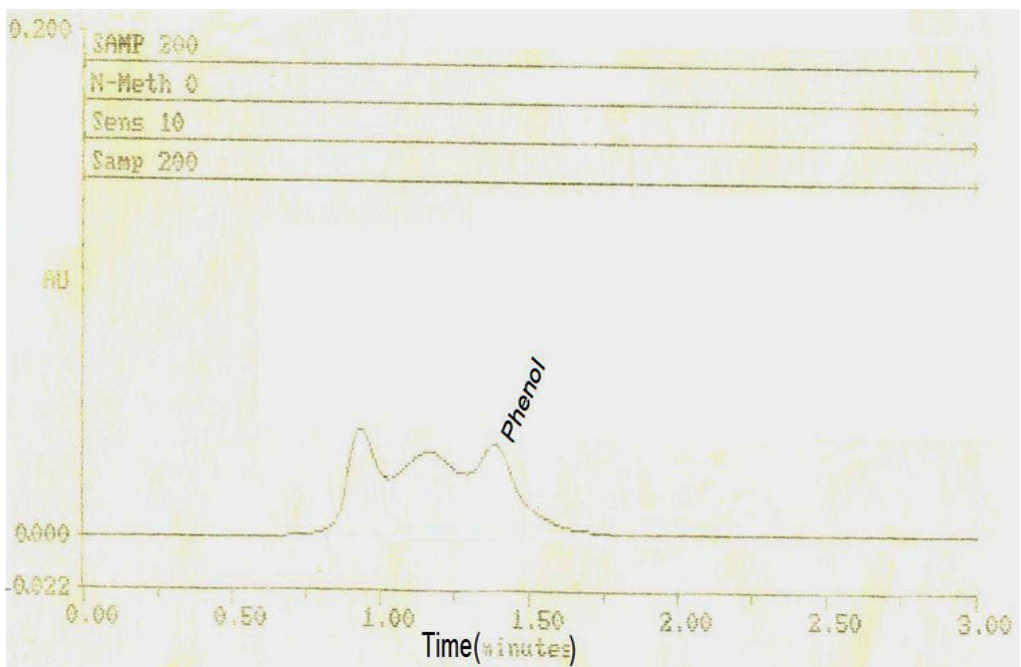


Analyse EDS des HPA : (A) :  $\text{H}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{61},16\text{H}_2\text{O}$  et (B) :  $\text{H}_5\text{FeP}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61},10\text{H}_2\text{O}$

**Annexe D : Chromatogrammes CLHP**

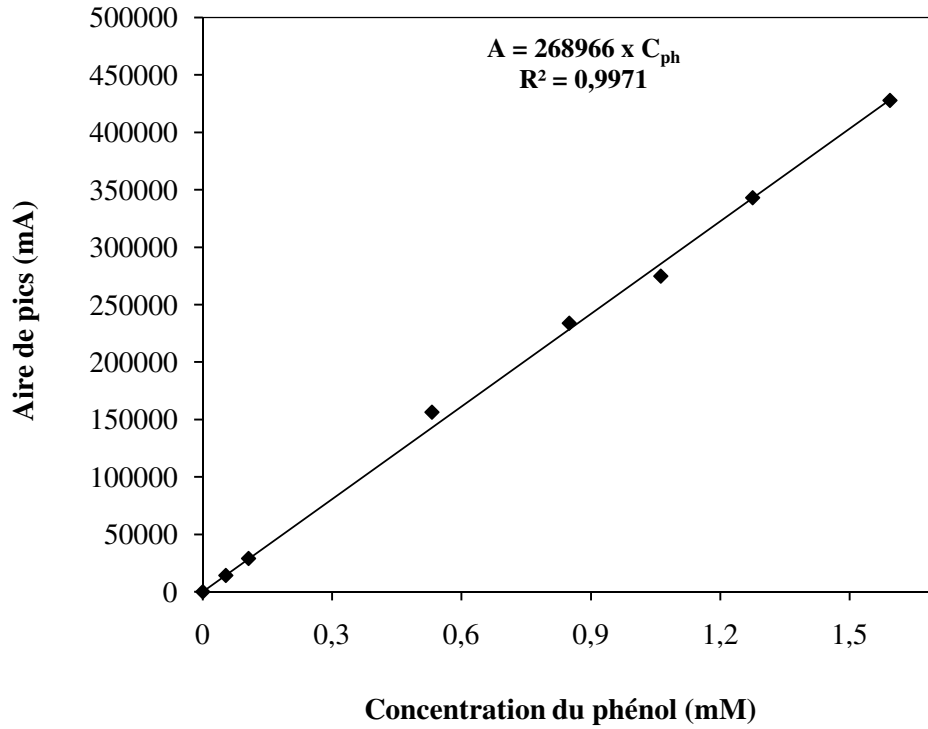


Chromatogramme CLHP d'une solution étalon de phénol



Chromatogramme CLHP d'un échantillon après 10 min de dégradation du phénol

**Annexe E : Etalonnage**



Droite d'étalonnage du phénol obtenue par CLHP à 250 nm

Etalonnage de l'analyseur de COT

COT des étalons (mg/l)	0	10	20	30	40	50	60	70
COT donnés par le COT mètre (mg/l)	0,126	9,672	19,972	29,557	39,121	50,573	60,365	67,415