

TABLE DES MATIÈRES

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abréviations et Symboles

INTRODUCTION

1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

LES HÉTÉROPOLYANIONS

I.1. GÉNÉRALITÉ	4
I.2. HISTORIQUE	5
I.3. STRUCTURE DES PRINCIPAUX HÉTÉROPOLYANIONS (HPAs)	6
I.3.1. Hétéropolyanions de Keggin	7
I.3.2. Hétéropolyanions de Dawson	8
I.3.3. Hétéropolyanions d'Anderson	10
I.4. NOUVELLES STRUCTURES A BASE DES HÉTÉROPOLYANIONS DE KEGGIN ET DE DAWSON	10
I.5. SYNTHÈSE D'HÉTÉROPOLYACIDES	12
I.5.1. Méthode classique « Ether »	12
I.5.2. Synthèse hydrothermale	13
I.6. STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS DES HÉTÉROPOLYANIONS	13
I.6.1. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution	13
I.6.2. Stabilité thermique des hétéropolyanions	13
I.6.3. Stabilité structurale des hétéropolyanions	14
I.6.4. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions	15
I.6.5. La réduction des hétéropolyanions	15
I.6.6. Les propriétés oxydo-réductrices (redox)	15
I.7. CARACTÉRISTIQUES DE LA SURFACE DES HPA	16
I.8. APPLICATIONS DES HÉTÉROPOLYANIONS	17
I.8.1. Les hétéropolyanions en catalyse	17
➤ Photocatalyse	17
➤ Electro-catalyse	18
➤ Autres exemples de catalyse	18
I.8.2. Les hétéropolyanions dans l'industrie des colorants, pigments et encores	19
I.8.3. Les hétéropolyanions en médecine	19
I.8.4. Les hétéropolyanions en biochimie	20
I.8.5. Les hétéropolyanions en chimie analytique	20
I.8.6. Les hétéropolyanions en science des matériaux	21
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	22

CHAPITRE II

LES COLORANTS

II.1. HISTORIQUE	31
II.2. DÉFINITIONS	31
II.3. STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS	32
II.3.1. Le groupement chromophore	32
II.3.2. Le groupement auxochrome	33
II.4. NATURE DES PRINCIPAUX COLORANTS	33
II.4.1. Colorants naturels	33
II.4.1.1. Colorants d'origine végétale	33
II.4.1.2. Colorants d'origine animale	33
II.4.2. Colorants synthétiques	34
II.5. CLASSIFICATION DES COLORANTS	34
II.5.1. Classification tinctoriale	34
II.5.2. Classification chimique	35
II.6. UTILISATION ET APPLICATION DES COLORANTS	37
II.7. PROPRIÉTÉS DES COLORANTS ÉTUDIÉS	37
II.7.1. Vert de Malachite (C.I. Basic Green 4)	37
II.7.1.1. Toxicité du vert de Malachite	38
II.7.1.1.1. Chez les poissons	38
II.7.1.1.2. Chez les animaux de laboratoire et chez l'homme	39
II.7.2. Écarlate Solophényl BNLE (C.I. Direct Red 89)	40
II.7.2.1. Toxicité du l'écarlate Solophényl BNLE	41
II.8. IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES COLORANTS TEXTILES	42
II.9. NORMES ET RÉGLEMENTATION	44
II.10. TRAITEMENT DES EAUX DES REJETS TEXTILES	45
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47

CHAPITRE III

LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

III.1. INTRODUCTION	52
III.2. OXYDATION ET RÉACTIFS OXYDANTS	52
III.2.1. Chimie des oxydants	53
III.3. PROCÉDÉS RADICALAIRES ET RÉACTIVITÉ	54
III.3.1. POA et principes de base	54
III.3.2. Génération des radicaux $\cdot\text{OH}$	56
III.3.2.1. Réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$	56
III.3.2.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux $\cdot\text{OH}$	57

III.3.2.2.1. Abstraction d'un atome d'hydrogène	57
III.3.2.2.2. Addition électrophile sur la double liaison	57
III.3.2.2.3. Transfert d'électrons	57
III.3.2.3. Réactions parasites	58
III.3.2.4. Procédés régénérant des radicaux ·OH	58
III.3.2.4.1. Procédés basé sur l'ozonation	59
a. Ozonation simple (O ₃)	59
b. Procédé O ₃ /UV	59
c. Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	60
d. Procédé (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	60
III.3.2.4.2. Procédé basé sur la photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	60
III.3.2.4.3. Procédé basé sur la photocatalyse hétérogène (TiO ₂ /UV)	61
III.3.2.4.4. Procédés basé sur l'irradiation par ultrason (sonolyse)	62
III.3.2.4.5. Procédés électrochimiques	62
III.3.2.4.6 Procédés basés sur le réactif de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	63
a. Principaux mécanismes de l'action du Fer(II) ou Fer(III) sur le H ₂ O ₂	64
b. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	65
c. Inconvénients du système Fenton	66
III.3.2.4.7. Procédés Fenton-like	67
III.3.3. Génération des radicaux SO ₄ ^{·-}	67
III.3.3.1. Réactivité des radicaux SO ₄ ^{·-}	67
III.3.3.2. Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants	68
III.3.3.2.1. Comparaison avec l'ozone et le peroxyde	68
III.3.3.2.2. Comparaison avec le permanganate	69
III.3.3.3. Méthodes d'activation du persulfate	70
III.3.3.3.1. Activation par les métaux	71
III.3.3.3.2. Activation thermique	71
III.3.3.3.3. Activation par photolyse	72
III.3.3.3.4. Activation par l'électron	73
III.3.3.4. Stabilité des radicaux sulfates en solution aqueuse	73
III.3.3.5. Mode d'action du radical sulfate	73
III.3.3.5.1. Réactivité avec les composés organiques	73
a. Réactivité avec les composés aromatiques	73
b. Réactivité avec les alcools	74
c. Réactivité avec les aminoacides	74
III.3.3.5.1. Réactivité avec les composés inorganiques	74
III.3.3.6. Comparaison du mode d'action du radical sulfate par rapport au Radical hydroxyle	75

CHAPITRE V
ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES HÉTÉROPOLYANIONS
SYNTHÉTISÉS DANS LA DÉGRADATION DES COLORANTS PAR LE
SYSTÈME FENTON-LIKE

V.1. MÉTHODE ET MATÉRIELS	118
V.1.1. Réactifs	118
V.1.2. Catalyseur	119
V.1.3. Appareillages et méthodes analytique	120
V.1.3.1. La spectrophotométrie UV-Visible	120
V.1.3.2. pH-métrie	120
V.1.3.3. Dosage de peroxyde d'hydrogène	120
V.2. DÉGRADATION CATALYTIQUE DE VERT DE MALACHITE PAR LE SYSTÈME $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}/H_2O_2$	121
V.2.1. Étude spectrale de colorant et d'oxydant	121
➤ Spectre du vert de malachite (VM)	121
➤ Spectre du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	121
➤ Comportement d'une solution de vert de malachite (VM) en présence du Peroxyde d'hydrogène	122
V.2.2. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage	123
V.2.3. Procédure de dégradation du Vert de Malachite	124
V.2.4. Résultats et discussion	125
V.2.4.1. Effets des paramètres opératoires	125
✓ Effet du pH initial de la solution	125
✓ Effet de la masse du catalyseur	127
✓ Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	128
✓ Effet de la température	130
✓ Effet de la concentration initiale du colorant	131
✓ Effet de la nature du catalyseur	132
✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau	133
V.2.4.2. Identification des intermédiaires après dégradation du vert de malachite	134
✓ Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	134
✓ Analyse par spectrophotométrie infrarouge IR	135
✓ Interprétation des analyses	136
V.2.5. CONCLUSION	138
V.3. DÉGRADATION CATALYTIQUE DE L'ECARLATE SOLOPHENYLE (DR89) DE PAR LES DEUX SYSTÈMES $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ ET $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$	139
V.3.1. Étude spectrale du colorant et des deux oxydants	139

✓ Spectre du l'Écarlate solophényle BNLE (RS)	139
✓ Spectre du peroxyde de l'hydrogène H ₂ O ₂ et du persulfate S ₂ O ₈ ²⁻	139
V.3.2. Comportement du colorant en présence du peroxyde d'hydrogène et du persulfate	140
V.3.3. Courbe d'étalonnage	141
V.3.4. Dégradation de l'Écarlate Solophényl BNLE	142
V.3.5. Résultats et discussion	142
V.3.5.1. Système H ₂ O ₂ /H ₃ FeP ₂ MoW ₁₇ O ₆₂	142
✓ Effet du pH initial de la solution	142
✓ Effet de la masse du catalyseur	144
✓ Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène	145
✓ Effet de la concentration initiale du colorant	147
✓ Effet de la température	148
✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau	149
V.3.5.2. Système S ₂ O ₈ ²⁻ /H ₃ FeP ₂ MoW ₁₇ O ₆₂	150
✓ Effet du pH initial de la solution	151
✓ Effet de la masse du catalyseur	152
✓ Effet de la concentration en persulfate	153
✓ Effet de la concentration initiale du colorant	154
✓ Effet de la température	155
✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau	156
V.3.5.3. Comparaison des deux systèmes catalytiques S ₂ O ₈ ²⁻ /H ₃ FeP ₂ MoW ₁₇ O ₆₂ et H ₂ O ₂ /H ₃ FeP ₂ MoW ₁₇ O ₆₂	157
V.3.6. CONCLUSION	159
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	161
CONCLUSIONS	168

LISTE DES FIGURES

PARTIE I

Chapitre I

Figure I-1 : Structure d'HPA de Keggin

Figure I-2 : Les isomères (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin

Figure 1-3 : Structure de l'HPA de Dawson

Figure 1-4 : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : (a) $\alpha_1\text{P}_2\text{W}_{17}$,

(b) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$, (c) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{15}$, (d) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}$

Figure 1-5 : Structure de l'HPA d'Anderson

Figure 1-6 : HPAs de type Sandwich: (a) type Keggin ; (b) et (c) type Dawson

Figure 1-7 : Structure de l'HPAs de type Couronne

Figure 1-8 : Structure de l'HPAs de type Banane

Chapitre II

Figure II-1 : Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)

Figure II-2 : Structure du l'écarlate Solophényl BNLE (Direct red 89)

Figure II-3 : Schéma de procédé de traitement classique d'un rejet textile

PARTIE II

Chapitre IV

Figure IV-1 : Structure de Dawson

Figure IV-2 : Synthèse de $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$

Figure IV-3 : Synthèse de $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}$

Figure IV-4 : Spectre IR du $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}$

Figure IV-5 : Spectre IR du $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$, $\alpha_2\text{Na}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Cu}$, $\alpha_2\text{Na}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ et $\alpha_2\text{Na}_8\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$

Figure IV-6: Spectre RMN du ^{31}P du HPAs : (1) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, (2) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, (3) $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-7: Spectre RMN du ^{31}P du HPAs : (a) $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (b) $\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (c) $\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (d) $\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-8: Spectre RMN du ^{31}P du HPAs : (a) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}^{3-}$, (b) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$, (c) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}^{3-}$

Figure IV-9 : Spectres d'absorption UV-visible du composé à $0,03 \times 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ de (a) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, (b) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Figure IV-10 : Spectre d'absorption UV-visible des composés synthétisés superposés à $0,03 \times 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ : $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{61}$, $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-11 : Spectre d'absorption UV-visible des composés synthétisés superposés à $0,03 \times 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ : (1) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}^{3-}$, (2) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}^{3-}$ et (3) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$

Figure IV-12 : Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-13 : Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-14 : Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-15 : Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-16 : Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Cu}]^{3-}$ et de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Figure IV-17 : Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Co}]^{3-}$ et de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Figure IV-18 : Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Ni}]^{3-}$ et de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

Figure IV-19 : Spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Figure IV-20 : Spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$

Chapitre V

Figure V-1: Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à $0,03 \times 10^{-3}$ mmol.L⁻¹

Figure V-2 : Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Malachite (VM) à pH = 3

Figure V-3 : Spectre UV-visible du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (1 mmol.L⁻¹)

Figure V-4 : Effet de H_2O_2 sur le vert de malachite

Figure V-5 : Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite

Figure V-6 : Dispositif expérimental

Figure V-7 : Décoloration du vert de malachite à différents pH par le système catalytique Fenton-like (Condition: $V_R = 100$ mL, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $T = 25$ °C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,08$ mol.L⁻¹, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0,01$ g, pH = 2, 3, 4, 6, 8 et 10)

Figure V-8 : Décoloration du vert de malachite à différentes masse du catalyseur par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100$ mL, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, pH = 3, $T = 25$ °C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,08$ mol.L⁻¹, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0, 0,005; 0,01; 0,03$ et $0,08$ g)

Figure V-9 : Décoloration du vert de malachite à différentes concentration en H_2O_2 par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,032; 0,08; 0,31 \text{ et } 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$)

Figure V-10 : Décoloration du vert de malachite à différentes température par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25, 30, 40 \text{ et } 50 \text{ }^\circ\text{C}$)

Figure V-11 : Décoloration du vert de malachite à différentes concentration initiale du colorant par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{VM}]_0 = 3,23 \times 10^{-3}, 5,39 \times 10^{-3}, 1,08 \times 10^{-2}, 2,16 \times 10^{-2} \text{ et } 5,39 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Figure V-12: Décoloration du vert de malachite par différents catalyseurs dans le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Figure V-13: Décoloration du vert de malachite en présence de différents anions inorganiques par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaNO}_3] = [\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Figure V-14: Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Malachite (VM) avant et après oxydation

Figure V-15: Spectre I.R du vert de malachite avant (A) et après 2 h (B) d'oxydation.

Figure V-16: Produits d'oxydation du vert de malachite après 2 h de réaction

Figure V-17: Mécanisme de dégradation du vert de malachite après 2 h de réaction

Figure V-18: Spectre I.R du vert de malachite après 4 h d'oxydation

Figure V-19 : Spectre d'absorption UV-visible de l'Écarlate Solophényle BNLE (RS)

Figure V-20 : Spectre UV-visible du :(A) Peroxyde d'hydrogène,(B) Persulfate (1 mmol.L^{-1})

Figure V-21 : Effet de H_2O_2 (1 mmol.L^{-1}) sur l'Écarlate Solophényl ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$)

Figure V-22 : Effet de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1 mmol.L^{-1}) sur l'Écarlate Solophényl ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$)

Figure V-23 : Courbe d'étalonnage de l'Écarlate Solophényl BNLE

Figure V-24 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différents pH dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

¹, T = 20 °C, [H₂O₂] = 16 mmol.L⁻¹, m_{H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂} = 0,03 g, pH = 1 ; 3 ; 6,4 ; 8)

Figure V-25 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes masses du catalyseur dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, pH = 3, T = 20 °C, [H₂O₂] = 16 mmol.L⁻¹, m_{H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂} = 0 ; 0,01 ; 0,03 et 0,06 g)

Figure V-26 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes concentrations en H₂O₂ dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, pH = 3, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, [H₂O₂] = 4, 8, 16, 24 et 64 mmol.L⁻¹, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, T = 20 °C)

Figure V-27 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes concentrations initiales du colorant dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, [H₂O₂] = 8 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, T = 20 °C, pH = 3, [RS]₀ = 8,5×10⁻³, 2,55×10⁻², 4,25×10⁻² et 8,5×10⁻² mol.L⁻¹)

Figure V-28 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes températures dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, pH = 3, [H₂O₂] = 8 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, T = 20, 30, 40 et 50 °C)

Figure V-29 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE en présence de différents anions inorganiques dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, pH = 3, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, T = 20 °C, [H₂O₂] = 8 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, [Na₂SO₄] = [NaNO₃] = [KH₂PO₄] = [NaCl] = 10⁻² mol.L⁻¹)

Figure V-30 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différents pH dans le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions: V_R = 100 mL, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, T = 20 °C, [S₂O₈²⁻] = 8 mmol.L⁻¹, m_{H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂} = 0,01 g, pH = 1 ; 3 ; 6,4 naturel ; 10)

Figure V-31 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE par différentes masses de catalyseur dans le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, pH = 3, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, [S₂O₈²⁻] = 8 mmol.L⁻¹, m_{H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂} = 0, 0,01 ; 0,03 ; 0,04 et 0,06 g), T = 20 °C

Figure V-32 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE par différentes concentrations de S₂O₈²⁻ dans le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, T

= 20 °C [RS]₀ = 50 mg.L⁻¹, pH = 3, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, [S₂O₈²⁻] = 4, 8, 12, 16 et 24 mmol.L⁻¹)

Figure V-33 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes concentrations initiales du colorant dans le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, pH = 3, T = 20 °C, [S₂O₈²⁻] = 16 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, [RS]₀ = 8,5×10⁻³, 1,7×10⁻², 4,25×10⁻², 5,1×10⁻² et 8,5×10⁻² mol.L⁻¹)

Figure V-34 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes températures dans le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, pH = 3, [S₂O₈²⁻] = 16 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, T = 20, 30, 40 et 50 °C)

Figure V-35 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE en présence de différents anions inorganiques par le système S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, pH = 3, T = 20 °C, [S₂O₈²⁻] = 16 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, pH = 3, [RS]₀ = 4,25×10⁻² mol.L⁻¹, [Na₂SO₄] = [NaNO₃] = [KH₂PO₄] = [NaCl] = 10⁻² mol.L⁻¹)

Figure V-36 : Comparaison de la décoloration du RS, par les deux systèmes H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ et S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ à différentes concentration d'oxydants

Figure V-37 : Comparaison de l'efficacité des deux systèmes H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ et S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ à la décoloration du RS à pH 3 et pH naturel

Figure V-38 : Comparaison de l'efficacité des deux systèmes H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ et S₂O₈²⁻/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ à la décoloration du RS à différentes masses de catalyseurs

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I

Chapitre II

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau II-2 : Classification tinctoriale des colorants

Tableau II-3 : Classification chimique des colorants

Tableau II-4 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite

Tableau II-5 : Caractéristiques physico-chimiques du l'écarlate Solophényl BNLE (Rouge solophényl, Direct red 89)

Tableau II-6 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

Chapitre III

Tableau III-1 : Potentiels redox de divers oxydants

Tableau III-2 : Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire

Tableau III-3 : Mécanismes de réaction du persulfate

PARTIE II

Chapitre IV

Tableau IV-1 : Bandes infrarouge IR des hétéropolyanions

Tableau IV-2 : Déplacements chimiques des anions $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}^{6-}$

Tableau IV-3 : Configuration électronique, état de spin et spin et spin résultant pour les différents cations métalliques

Tableau IV-4 : Déplacements chimiques des espèces élaborées

Tableau IV-5 : Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Tableau IV-6 : Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Tableau IV-7 : Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Tableau IV-8 : Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

LISTES DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Abs	Absorbance
BET	Méthode de Brunauer, Emmett et Teller
C	Concentration
C_i	Concentration initiale
C_f	Concentration Finale
CAS	Chemical Abstracts Service
CI	Color Index
cm	Centimètre
CuP₂MoW₁₇	$\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$
CoP₂MoW₁₇	$\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DL₅₀	Dose Létale 50
E	Efficacité de décoloration
e⁻	Électron
E⁰	Potentiel Redox
ESH	Electrode Standard d'Hydrogène
ESI	ElectroSpray Ionization
eV	électro Volts
FeP₂MoW₁₇	$\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$
g	Gramme
g/L	Gramme par Litre
h	Heure
HPA	Hétéropolyanion
HPAFe	Hétéropolyanion substitué en Fer
H₆P₂MoW₁₇	$\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$
k	Constante de vitesse d'oxydation
K	Degré Kelvin
L	Litre
M	Molarité (Mole par Litre)
m	masse de catalyseur
min	minute
mL	millilitre
mmol	millimole
mmol.L⁻¹	millimole par litre
mol	mole
mM	millimolaire (milli Mole par Litre)
mg.L⁻¹	milligramme par litre
N	Normalité (équivalent gramme par litre)
NiP₂MoW₁₇	$\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$
nm	nanomètre
·OH	Radical hydroxyle

pH	Potentiel d'hydrogène
POA	Procédé d'Oxydation Avancé
POM	Polyoxométalate
P₂W₁₈	$\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
P₂W₁₇	$\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$
P₂W₁₇Mo	$\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$
P₂W₁₇O₆₁Cu	$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}$
P₂W₁₇O₆₁Co	$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}$
P₂W₁₇O₆₁Ni	$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}$
RS	Ecarlate Solophényl BNLE (Rouge Solophényl)
R²	Coefficient de corrélation
SO₄^{·-}	Radical sulfate
tr.min⁻¹	Tour par minute
T	Température
t	temps
UV	Ultra-Violet
VM	Vert de Malachite
V_R	Volume de la solution
V_{agitation}	Vitesse d'agitation
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ_{max}	Longueur d'onde maximale
δ	Déplacement chimique (RMN)
μL	microlitre
μg/L	microgramme par Litre
μs	Microseconde
°C	Degré Celsius
[Cat]	Concentration de catalyseur
[RS]₀	Concentration initiale de Rouge Solophényl BNLE
[VM]₀	Concentration initiale de vert de malachite

INTRODUCTION

Les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale ont permis de mettre en évidence la présence de polluants émergents. Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être inorganiques ou organiques (phénols, composés halogénés, aromatiques, sulfones, métaux lourds, résidus pétrochimiques, perturbateurs endocriniens, colorants, pesticides, composés pharmaceutiques et détergents), certains sont facilement dégradables chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques et c'est pourquoi, il est nécessaire de rechercher un mode de traitement convenable. Beaucoup de colorants présents dans les eaux de rejets des industries de textiles font partie de cette catégorie de polluants, ils sont caractérisés aussi par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène et une bio-toxicité accrue à l'égard des bactéries.

L'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels (peroxyde d'hydrogène, persulfate de potassium ou de sodium, dichlorure et ses dérivés acides hypochloreux, ozone, dibromure, dioxyde de chlore, permanganate de potassium, etc.) ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques; leur rôle étant souvent de désinfecter les eaux, celles principalement, destinées à la consommation. En outre, les oxydants classiques pour la plupart, de nature électrophile sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes. Lorsque ces derniers sont des halogènes, l'oxydation génère alors des sous-produits d'oxydation à caractère souvent toxique.

Pour toutes ces raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous-produits toxiques), les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont consacré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « Procédés d'Oxydation Avancés POAs ». Quel que soit le procédé d'oxydation utilisé, l'ensemble des POAs a le même objectif, il s'agit de la génération d'espèces radicalaires très réactives, les radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot^-$). La littérature cite plusieurs procédés par lesquels la production du radical hydroxyle peut avoir lieu. Cependant, les POAs peuvent être classés en tenant compte de la phase dans laquelle le procédé se déroule. Par conséquent, des procédés homogènes et hétérogènes peuvent être différenciés. Néanmoins, l'efficacité de ces procédés peut être influencée par de nombreux paramètres, tels

que la charge des polluants organiques présents dans le milieu à traiter, la concentration en oxydant, le pH, la température, l'absorbance UV, ... etc.

Récemment, on a noté un intérêt croissant pour le peroxyde d'hydrogène et le persulfate comme agents oxydants pour traiter une large gamme de contaminants environnementaux. L'ajout des persulfates de sodium ou de potassium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ou $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ou peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans la solution à traiter en présence d'un catalyseur hétéropolyanionique de type Dawson incorporé du fer conduit à la génération des espèces radicalaires puissantes, le radical sulfate SO_4^- et le radical hydroxyle respectivement par la décomposition catalytique de ces oxydants.

Ainsi, l'association de ces oxydants puissants, le peroxyde d'hydrogène et le persulfate avec les hétéropolyanions, permet d'avoir de nouveaux procédés d'oxydation efficaces et économes d'énergie des polluants persistants.

Notre objectif a donc été, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux hétéropolyanions de type de Dawson et leur incorporation dans les procédés d'oxydation avancée, créant, ainsi des couplages oxydants/hétéropolyanion de Dawson en tant que source d'espèces radicalaires pouvant éliminer les polluants organiques persistants en milieu aqueux. A cet effet, nous avons choisis deux colorants de différente classe, retrouvés dans le milieu environnemental, le vert de malachite et l'écarlate solophényle BNLE (Direct Red 89), pour mettre en évidence les performances catalytiques de ce nouveau système.

Ce travail est structuré en deux grandes parties :

La première partie est une revue bibliographique qui contient trois chapitres. Dans le premier chapitre nous avons rappelé les principales données de la littérature concernant l'utilisation des hétéropolycomposés dans différents domaines. En l'étude de l'élaboration de nouveaux composés et particulièrement la caractérisation de matériaux basés sur les hétéropolyanions de structure type Dawson.

Le second chapitre est consacré à l'étude des colorants textiles et leur impact environnemental. Nous avons donné en premier lieu, un aperçu général sur l'origine de la couleur, la classification des colorants et les techniques utilisées pour leur élimination des eaux.

Le troisième chapitre présente une description des principaux procédés d'oxydation avancée qui servent à l'élimination des colorants et des matières toxiques, en présentant le mécanisme de leurs fonctionnement, ainsi que leurs avantages et désavantages.

La deuxième partie présente une étude expérimentale qui rassemble deux grandes chapitres, dans le premier chapitre nous présentons la préparation et la caractérisation de

précurseurs oxydes innovants, obtenus à partir d'hétéropolyanions. L'étude s'est ici focalisée sur différents tungstophosphates de la famille Dawson. Le choix de s'intéresser aux hétéropolyanions HPAs de la famille Dawson s'explique par le fait qu'ils ont été moins utilisés que ceux de la famille Keggin dans de nombreux domaines. Nous présentons aussi les principes et les conditions d'utilisations des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de recherche.

Le deuxième chapitre de la partie expérimentale est consacré à la description du matériel et des techniques analytiques utilisées à la fois pour caractériser les mélanges réactionnels et les catalyseurs, ainsi que les méthodes de l'ensemble des procédés catalytiques étudiés avec une description des protocoles expérimentaux et des réactions utilisées dans chaque système. Le travail est principalement appuyé sur l'application d'un nouveau catalyseur synthétisé à partir de l'espèce de Dawson. L'utilisation de ce catalyseur dans l'oxydation des polluants, nous a permis de mettre en évidence l'efficacité appréciable de ce catalyseur et de montrer l'intérêt des différents systèmes. Nous avons étudié en premier lieu l'oxydation du vert de malachite par le procédé Fenton-like (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$) avec la variation de quelques paramètres expérimentaux pouvant influencer le rendement de minéralisation. En deuxième lieu nous exposons l'oxydation du Rouge Solophényl BNLE (RS) par les deux systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_6$ ainsi que la comparaison des performances catalytiques de ces deux systèmes dans la dégradation des colorants et en conclusion générale, nous présentons les différents résultats obtenus.

Partie I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

LES HÉTÉROPOLYANIONS

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

I.1. GÉNÉRALITÉ

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Les hétéropolyanions (HPAs) sont des solides pouvant être préparés dans une large gamme de composition et de structure. Ces HPAs sont connus pour la couleur généralement bleue de leurs produits réduits. L'état oxydé de ces espèces peut prendre diverses couleurs, selon leur composition et selon le degré d'oxydation des métaux de transition. Les membres les plus étudiés de cette famille sont les HPAs à structure de Dawson, grâce à leur plus grande stabilité et à leur facilité de préparation [1,2].

La polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée hétéropolyanion et cette réaction est régie par des facteurs thermodynamiques tels que l'acidité du milieu, la concentration des différentes espèces, la nature du solvant...

Ces espèces anioniques polycondensées à structure distincte, ont suscité un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années. Parmi leurs propriétés intéressantes, citons leur solubilité dans la plupart des solvants courants, leur résistance à l'oxydation, leur capacité à conserver des électrons et les propriétés électrochromes qui en résultent [3,4].

Les hétéropolyanions ditungsto-phosphoriques présentent différentes espèces moléculaires et structurales, entre autres, les espèces saturées et les espèces lacunaires (vacantes). Les espèces lacunaires permettent d'accéder à un nombre important de nouveaux produits. En raison de leurs propriétés oxydoréductrices, ces hétéropolyanions continuent à faire l'objet des travaux de recherche dans différents domaines, notamment, la catalyse hétérogène et homogène, la science des matériaux (conducteurs électroniques, protoniques, capteurs), la chimie analytique (précipitation et extraction sélective de cations organiques et inorganiques) [5-7]. Dans le domaine de médecine, un grand nombre de polytungstates a été testé comme agents antitumoraux et antiviraux et antisida. Certains HPA de type Dawson, saturés et lacunaires,

ont synergiquement augmenté l'activité antibactérienne des antibiotiques des B-lactames [8,9]. Certains sels de polyoxometalate se sont révélés biologiquement actifs, particulièrement les molybdates et les vanadates [10-12]. Ils sont très sélectifs vis-à-vis de l'inhibition de certaines enzymes (phosphatases, déshydrogénase, isomérases) [13,14].

Les HPAs sont représentés par la formule chimique générale $[X_xM_yO_y]^{q-}$, où M (élément constitutif, et est le plus souvent molybdène Mo ou tungstène W, et X est l'hétéroatome appelé également atome central peut être de nature variée : (P, B, Si, Ge, Al, Sn, Zn, Cd, Ni, Pd, Pt, Co, Mn, Ce, Rh, Fe, Cr, Th etc. Ces hétéropolyanions sont des structures constituées de fragments M-O de taille et de formes différentes. L'assemblage des polyèdres de coordination $[XO_m]$ et $[MO_n]$ forme les structures d'HPA les plus typiquement observées [15]. La vaste majorité des structures polyoxoanioniques, basée sur des unités octaédriques MO_6 , ne contient pas plus de deux atomes d'oxygène non partagés dans chaque unité polyédrique. De plus, selon les types et la nature des HPAs, les structures peuvent être plus au moins protonées.

Les hétéropolyanions sont habituellement caractérisés par le rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. Le rapport entre les atomes addendas et l'hétéroatome est variable mais est fréquemment de 6, 9, 11 ou 12.

Les addendas sont organisés autour de l'atome central en formant généralement des octaèdres MO_6 (plus rarement des tétraèdres et des pentaèdres) reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces [15].

I.2. HISTORIQUE

L'étude des hétéropolyanions a débuté au 19^{ème} siècle. C'est en 1826 que le premier hétéropolycomposé apparaît dans la littérature, attribué aux travaux de Berzelius [16], qui observa la formation d'un précipité jaune, par réaction en milieu aqueux de molybdate d'ammonium et d'acide phosphorique, le 12-molybdophosphate d'ammonium. Les sels d'hétéropoly-molybdates de fer et de chrome ont été signalés en 1854 par Struve [17]. L'acide 12-tungstosilicique a été caractérisé par Marignac en 1862 [18]. Dix ans plus tard le champ des polyanions a connu un grand développement et 60 différents types d'acides d'hétéropolyanions (une centaine de sels correspondants) ont vu le jour. En 1908 Miolati a tenté de donner une interprétation structurale à ces matériaux par l'application de la théorie de la coordination ionique [19]. Cette théorie a été développée par Rosenheim [20,21] et a régné durant un quart de siècle.

En 1929, la théorie Miolati-Rosenheim a été critiquée par Pauling qui a suggéré une structure de cage d'octaèdres MO_6 rejoint par des sommets dans une coquille enveloppant l'ion PO_4^{3-} .

Bien que la proposition de Pauling [22] ait été un pas dans la bonne direction, Hoard [23], en employant la technique de diffraction des rayons X, a été incapable de fournir un appui à cette théorie. Les premières informations sur la structure des hétéropolycomposés ont été fournies par Keggin en 1933 [24], en montrant par diffraction des rayons X que les unités octaédriques WO_6 dans $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $6\text{H}_2\text{O}$ étaient reliées entre eux en partageant des arrêtes et des sommets. Depuis, cette structure porte le nom d'ion de Keggin, qui est de formule générale $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$. La structure de Keggin a été confirmée par Bradley et Illingworth en 1936 [25]. En 1948, Evans avait déterminé la structure de l'anion $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ [26], qui a été postulée par Anderson $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$ [27] dès 1937. Les structures de l'hexatantalate $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ et l'hexaniobate $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ont été déterminées par Lindqvist [28,29] au début des années cinquante. Ce type de structure est connu sous le nom de structure de Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$.

L'apport et le développement des techniques de caractérisation étaient un facteur majeur pour l'extension et la croissance de la famille de polyoxométallates. En 1966, près de 120 brevets et 600 publications relatifs aux POMs ont apparu [30].

Aujourd'hui, les POMs constituent une immense classe de clusters polynucléaires métal-oxygène [7,31] habituellement constitué de Mo, W ou V et des mélanges de ces éléments et d'autres métaux de transition. Ils ont des applications potentielles dans beaucoup de domaines, notamment, la catalyse, l'analyse chimique et la médecine [32].

1.3. STRUCTURE DES PRINCIPAUX HÉTÉROPOLYANIONS(HPAs)

Les hétéropolyanions (HPAs) constituent une classe de composés particulière par la diversité de ses structures moléculaires et de sa réactivité.

Un grand nombre de différentes structures a été obtenu en fonction du rapport X/M/O. Les hétéropolyanions sont groupés en famille portant le nom de celui qui a proposé la structure ; dont les plus connues sont [33,34]:

- Hétéropolyanion de Keggin : $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$,
- Hétéropolyanion de Dawson : $[\text{X}_2^{n+}\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{(16-2n)-}$,
- Hétéropolyanion d'Anderson $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$,
- Hétéropolyanion de Waugh $[\text{X}^{n+}\text{M}_9\text{O}_{32}]^{(10-n)-}$,
- Hétéropolyanion de Silverton $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{42}]^{(12-n)-}$,
- Hétéropolyanion de Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$.

Les hétéropolyanions les plus couramment utilisées sont ceux de Keggin, d'Anderson-Evans et de Dawson.

I.3.1. Hétéropolyanions de Keggin

Les HPAs possédants un hétéroatome en coordination tétraédrique ont une structure dite de « Keggin » [$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$] (Figure I-1). Ils présentent un rapport métal /hétéroatome (M/X) égal à 12 et leurs structures sont formées d'assemblage de quatre groupements M_3O_{13} (triades), autour du groupement XO_4 . Chaque triade est composée de trois groupements MO_6 partageant trois arêtes. Les triades sont liées au tétraèdre central (XO_4) par l'intermédiaire des atomes d'oxygène formant ainsi, des ponts oxo. Les triades sont connectées entre elles par les sommets ou les arêtes. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'atomes différents :

- 4 atomes d'oxygène communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

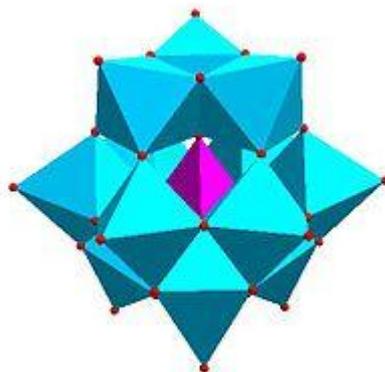


Figure I-1 : Structure de l'HPA de Keggin

La structure de Keggin présente cinq isomères (α , β , γ , δ , ϵ) (Figure I-2) dérivants par rotation de $\pi/3$ d'un ou plusieurs groupes M_3O_{13} [35,36]. Seulement, trois isomères ont été isolés. Les quatre triades de l'isomère α sont connectées uniquement par les sommets pour donner une symétrie T_d , et il est l'isomère le plus stable. L'isomère β s'obtient par rotation d'une triade de $\pi/3$ autour d'un axe C_3 . Une rotation de $\pi/3$ de deux fragments M_3O_{13} parmi les quatre donne l'isomère γ . Les deux autres structures, δ et ϵ , ont d'abord été imaginées par rotation successive de trois ou de tous les quatre groupements trimétalliques. Une rotation de $\pi/3$ des trois fragments M_3O_{13} donne naissance à l'isomère δ . Finalement, le cinquième isomère est obtenu par une rotation de $\pi/3$ de tous les fragments porte le nom d'isomère ϵ .

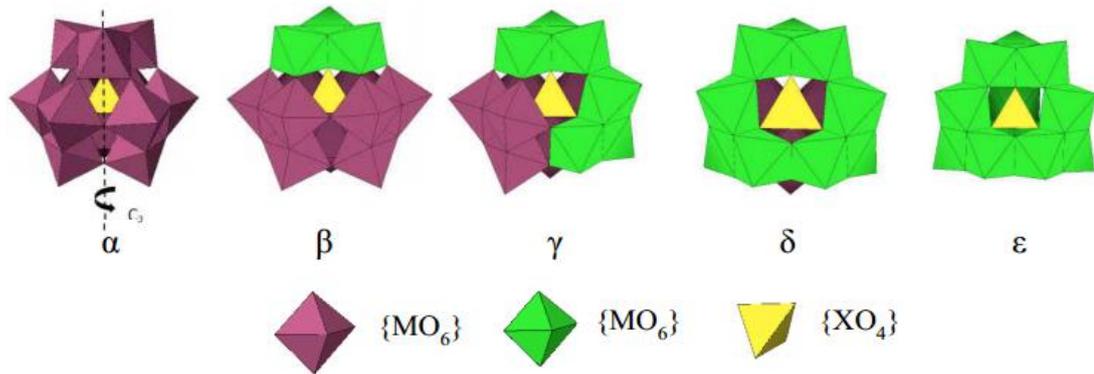


Figure I-2 : Les isomères (α , β , γ , δ , ϵ) de la structure de l'HPA de Keggin.

I.3.2. Hétéropolyanions de Dawson

Nous nous intéressons plus particulièrement à la structure de Dawson qui est l'objectif des travaux de cette thèse.

Cette structure a été établie pour la première fois en 1953 [37] par Dawson mais avait déjà été proposée auparavant par Wells en 1945 [38]. La structure de Wells-Dawson (Figure I-3) a pour formule générale $X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$ avec un rapport métal/hétéroatome (M/X) de 9. L'HPA de type Dawson peut être décrit par l'assemblage de deux fragments trivacants de Keggin XM_9O_{34} . La structure est formée d'un empilement d'octaèdres autour d'un hétéroélément (X). L'association d'octaèdres MO_6 dans lesquels l'atome métallique est au centre et dont les sommets sont constitués d'atomes d'oxygène conduit à deux types de groupements.

- Les groupements ditungstiques M_2O_{10} qui résultent de la condensation suivant une arête de deux octaèdres MO_6 .
- Les groupements tritungstiques M_3O_{13} , déjà rencontrés dans la structure de Keggin et qui résultent de l'union de trois octaèdres WO_6 mettant deux à deux une arête en commun.

On distingue huit types d'oxygène différents [39] :

- 6 atomes d'oxygène communs à un tétraèdre et aux deux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} .
- 2 atomes d'oxygène communs à un tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13} .
- 6 atomes d'oxygène assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} .

- 6 atomes d'oxygène assurent la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10} .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} .
- 18 atomes d'oxygène terminaux, reliés à un seul atome métallique M.

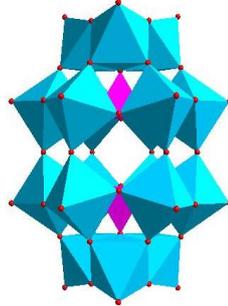


Figure I-3 : Structure de l'HPA de Dawson

De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent des isomères dont les deux principaux sont α et β . Les isomères β et γ sont obtenus par rotation de $\pi/3$ d'une ou deux triades M_3O_{13} , respectivement. Pour les isomères α^* , β^* , et γ^* , sont dérivés des isomères α , β , et γ , respectivement, par rotation de $\pi/3$ d'un fragment XM_9 [37,40].

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction.

Il est possible d'hydrolyser partiellement un HPA de type Dawson pour aboutir à la perte d'un ou de plusieurs groupes MO. On obtient alors, un HPA avec un ou plusieurs sites vacants (lacunes). Il existe trois principaux HPAs lacunaires (Figure I-4): l'ion monolacunaire $X_2M_{17}O_{61}$ qui peut avoir deux isomères α_1 et α_2 selon la position de la lacune, en position équatoriale ou en position apicale respectivement. L'ion trilacunaire $X_2M_{15}O_{56}$ et l'ion hexalacunaire $X_2M_{12}O_{48}$.

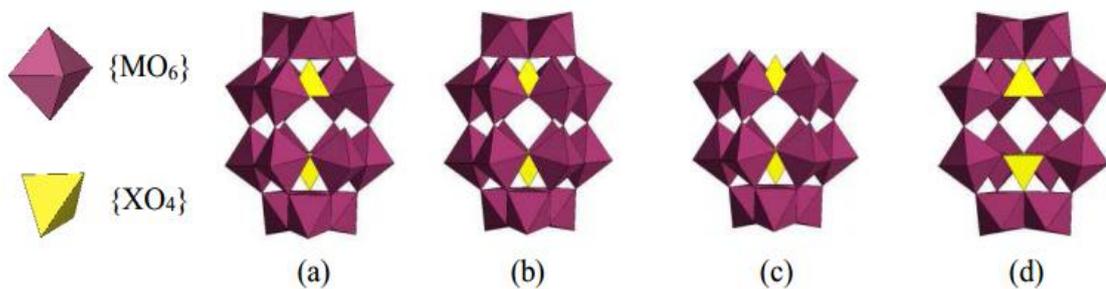


Figure I-4 : Les dérivés lacunaires de la structure de l'HPA de Dawson : (a) $\alpha_1 P_2W_{17}$, (b) $\alpha_2 P_2W_{17}$, (c) αP_2W_{15} , (d) αP_2W_{12} .

Les composés lacunaires permettent de synthétiser des HPAs dits d'addition, par insertion de cations métalliques dans les sites vacants. Il en résulte, que le nombre de nouvelles espèces hétéropolyanioniques obtenues par addition ou par substitution n'a pas cessé de croître.

I.3.3. Hétéropolyanions d'Anderson

La structure d'Anderson (Figure I-5) a pour formule générale $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$ avec un rapport métal/hétéroatome de 6. Ce HPA présente la particularité d'être plan. Il est composé de six octaèdres MO_6 et d'un octaèdre XO_6 . Chaque octaèdre de M est relié à deux autres MO_6 par des arêtes et à l'atome central par une arête également.

On distingue dans cette structure trois types d'oxygène différents :

- 6 atomes d'oxygène communs au tétraèdre central et à deux octaèdres MO_6 .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres de deux groupements MO_6 différents.
- 12 atomes d'oxygène reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

La synthèse de cet HPA est réalisée le plus souvent avec un autre atome central que le phosphore. Il peut être soit un cation trivalent comme le Co^{3+} ou l' Al^{3+} ou encore divalent comme le Ni^{2+} .

Il existe deux types de structure d'Anderson : avec ou sans protonation de l'octaèdre central XO_6 . Ces structures sont plus fréquemment observées dans le cas du molybdène que du tungstène. Pour le cas du molybdène, la synthèse consiste à porter à ébullition un mélange d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ avec un sel de cobalt et de l'eau oxygénée [41]. Selon les conditions de synthèse, le cobalt peut être, l'atome central (III), ou le contre-ion du sel. Il est dans ce cas dans son degré d'oxydation (II).

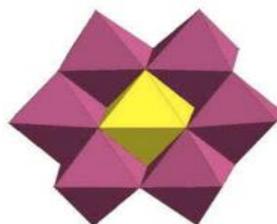


Figure I-5 : Structure de l'HPA d'Anderson

I.4. NOUVELLES STRUCTURES À BASE DES HÉTÉROPOLYANIONS DE KEGGIN ET DE DAWSON

Un large éventail de structures d'hétéropolyoxométallates a été obtenu ces dernières années ce qui a permis d'étudier la réactivité, les propriétés catalytiques de ces composés. Il est possible d'assembler des fragments d'hétéropolyanions pour obtenir des structures de plus en plus grandes avec de nouvelles propriétés.

Les réactions d'espèces lacunaires issues de la série de Keggin ou de la série de Dawson conduisent à des composés nouveaux, dont la composition et la structure dépendent de manière cruciale de la composition du milieu réactionnel et d'autres conditions expérimentales (pH, température...).

Nous limitons notre description à quelques structures obtenues récemment; il s'agit de dérivés de type « Sandwich », de type « Banane » et de type « Couronne ».

Le premier « Sandwich », $K_{10} [Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]$, était constitué de fragments de type Keggin, a été décrit en 1973 par Weakley T.J.R et al. [42]. Depuis les années 1980 jusqu'au début des années 2000, le nombre et l'étude des composés présentant cette structure a pris une très grande ampleur, depuis, plusieurs autres équipes ont travaillé sur l'élaboration de composés ayant cette structure. Les premiers composés de type Sandwich obtenus à partir des dérivés trivacants dissymétriques de Dawson remontent aussi à cette époque [43].

Les HPAs de structure Sandwich obtenus à partir des entités trivacantes, XW_9 de type Keggin, ou X_2W_{15} et H_4XW_{15} de type Dawson sont liées par un nombre variable de cations de métaux de transition tels que Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , ...etc. La partie métallique comporte 2, 3 ou 4 centres métalliques identiques ou différents. Trois structures des HPAs de type Sandwich sont présentées ci-dessous (Figure I-6) [44].

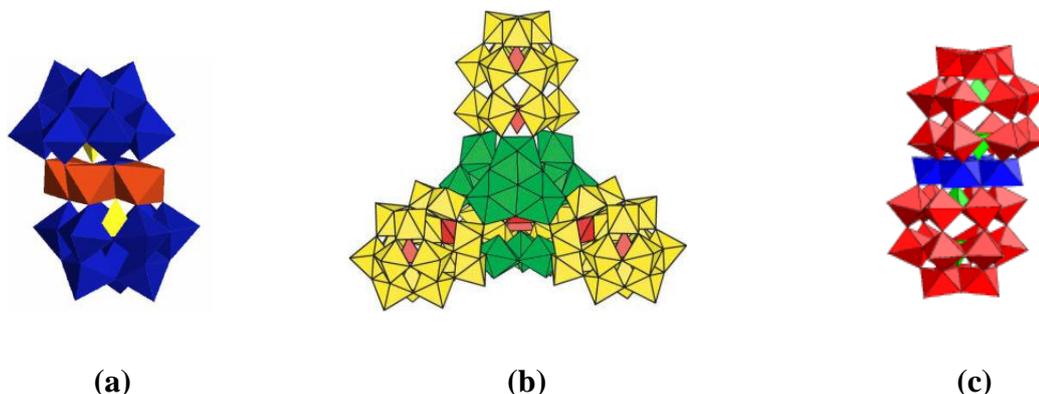


Figure I-6: HPAs de type Sandwich: (a) type Keggin ; (b) et (c) type Dawson

Les structures de type Sandwich sont plus stables en solution aqueuse dans un intervalle de pH de 1 à 8, ce qui a permis d'effectuer de nombreuses caractérisations en solution [45,46]. Par exemple, l'étude électrochimique permet d'aborder les phénomènes fondamentaux de transfert d'électron dans ces systèmes et d'illustrer, sur le plan des applications, d'éventuels processus d'électro-catalyse. Par ailleurs, pour les composés de type « sandwich » comportant moins de 4 cations métalliques « d » pris en sandwich, les autres sites vacants (1 ou 2) peuvent être occupés par un métal différent, pour former un HPA de type « sandwich » mixte, dont les exemples sont peu nombreux à l'heure actuelle. Les structures sandwichs peuvent également être formées des arrangements trimériques et tétramériques résultants de la connexion de trois et quatre sous unités de type Dawson [44,47].

La structure (Figure I-7) de type « Couronne », $K_{28}Li_5H_7[P_8W_{48}O_{184}]$ (en abréviation P_8W_{48}), synthétisée il y a près de 30 ans par Contant et Tézé [48], peut être considérée,

formellement, comme un tétramère de l'espèce hexavacante de Dawson $K_{12}H_2P_2W_{12}O_{48}$ (en abréviation P_2W_{12}). L'anion P_8W_{48} est très stable en solution (pH 1 à 8), d'où son intérêt pour des réactions électro-catalytiques [49].

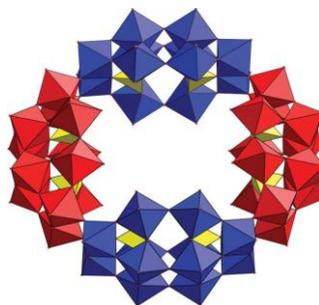


Figure I-7: Structure de l'HPAs de type Couronne.

La structure (Figure I-8) dite structure « Banane » décrite pour la première fois en 2004 [50,51], peut être considérée comme un HPA de type « Sandwich » dans lequel, deux entités lacunaires substituées, de type Keggin, $[XW_9M_3O_{40}]$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II}, X = P$ ou As) ou $[XW_9M_2M'O_{40}]$ ($M = Ni^{II}, M' = Mn^{II}, X = P$) sont reliées par un fragment $[XW_6O_{16}]$ formant ainsi, une structure forme banane ou un croissant de lune. D'autres structures de forme plus au moins complexe ont été synthétisées.

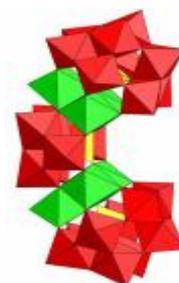


Figure I-8: Structure de l'HPAs de type Banane.

I.5. SYNTHÈSE D'HÉTÉROPOLYACIDES

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction.

I.5.1. Méthode classique « Ether »

Il est établi que les hétéropolyacides ont une très grande affinité pour les solvants oxygénés. Avec l'eau et l'éther, ils donnent des systèmes à trois phases liquides. Par conséquent, en agitant, avec de l'éther en excès, une solution d'hétéropolyanion fortement acidifiée par un acide minéral fort, il se forme trois couches.

- Une couche supérieure constituée d'éther saturée d'eau.
- Une couche inférieure huileuse et dense renfermant de l'éther, de l'eau et l'hétéropolyacide formé.

- Une couche intermédiaire aqueuse ne renfermant pratiquement pas d'hétéropolyacide. L'hétéropolyacide est récupéré par décantation sous forme d'éthérate. L'addition, d'un demi-volume d'eau, pour un volume de solution étherée, suivie d'une agitation à pression atmosphérique, permet d'éliminer l'éther [52].

I.5.2. Synthèse hydrothermale

Cette synthèse s'effectue à partir des oxydes solides peu solubles dans l'eau [53]. Son principe repose sur la formation d'hétéropolyanions dans la solution surnageante, ce qui permet de déplacer la solubilité des oxydes.

Le principal avantage de cette méthode réside dans l'extrapolation industrielle possible qu'elle permet (reflux 24 h d'une solution d'oxydes suivie d'évaporation), contrairement à la première méthode (extraction à l'éther).

I.6. STABILITÉ ET PROPRIÉTÉS DES HÉTÉROPOLYANIONS

I.6.1. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution

La nature des hétéropolyanions présents en solution aqueuse dépend du pH, de la nature et de la concentration des différents constituants.

Les hétéropolyacides et leurs sels formés avec de petits cations (Li^+ , Na^+ , Cu^{2+} ...) sont très solubles dans les solvants polaires. Les hétéropolyacides présentent, entre autres une grande affinité pour les solvants oxygénés et en particulier pour l'éther, ce qui a permis d'extraire un grand nombre de composés. En revanche, les gros cations (NH_4^+ , Cs^+ , Rb^+ ...) donnent des sels peu solubles ou insolubles dans l'eau.

La stabilité des hétéropolyanions dépend également de la nature de l'atome central et de la nature des atomes métalliques constitutifs. Il est à noter que la forme la plus stable des hétéropolyanions non réduits, en solution aqueuse, est la forme α . L'isomérisation de la forme β en forme α est souvent très rapide en particulier pour les composés molybdiques.

En revanche, en milieu hydro-organique, il est souvent possible de stabiliser la forme isomère β , la vitesse d'isomérisation dans un tel milieu étant lente [54]. Ce n'est pas le cas de l'anion 12-molybdophosphate, dont le seul isomère utilisable reste la forme α .

I.6.2. Stabilité thermique des hétéropolyanions

La température de décomposition des hétéropolyanions est une des caractéristiques les plus importantes en réactivité. En effet, un catalyseur actif et sélectif ne peut être développé dans un procédé catalytique industriel que si ses performances sont stables dans le temps. C'est la difficulté à laquelle sont confrontés industriels et chercheurs universitaires. Cependant, la température de décomposition des catalyseurs de type $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ et de

leurs dérivés est de 340 °C. C'est pourquoi les propriétés thermiques et en particulier les évolutions texturales du solide sont des facteurs essentiels à prendre en compte.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés dont les protons sont reliés aux molécules d'eau par les liaisons hydrogène pour former les ions dioxonium $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$.

Deux types d'eau peuvent ainsi être éliminés par élévation de température :

- L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, assez peu liée ;
- L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

Les composés perdent leur eau de cristallisation dans un domaine de température étendu de 30 °C à 150 °C selon les hydrates [55]. Le composé obtenu est alors anhydre.

Le second type de perte de masse correspond à la perte de l'eau de constitution. Les protons se combinent avec des atomes d'oxygène de l'hétéropolyanion pour former des molécules d'eau. Cette perte est observée au-dessus de 270 °C pour les composés molybdiques. Le composé intermédiairement formé, parfois considéré comme un anhydride, n'est pas réellement identifié.

Les facteurs cinétiques apparaissent importants puisque les mesures thermiques sont généralement faites par analyse thermogravimétriques (ATG) donc en montée de température. Il faudra alors distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. En effet, les résultats dépendent du processus employé : statique (stabilité thermodynamique) ou dynamique (stabilité cinétique) ainsi que des conditions expérimentales [56].

I.6.3. Stabilité structurale des hétéropolyanions

La décomposition structurale est un problème majeur de la catalyse par hétéropolycomposés. Dans certains cas, elle a empêché la commercialisation de procédés basés sur ces catalyseurs en raison de leur courte durée de vie. C'est le cas exemple de l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique : les excellentes performances initiales du catalyseur se détériorent progressivement au cours du temps. Le catalyseur type Keggin $\text{Cu}_{0,5}\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ a fait l'exception en conservant ses performances catalytiques pendant près d'un an [57].

Sous atmosphère oxydante, la température de décomposition est fonction de l'hétéroatome, de l'atome métallique du polyanion et de la nature du contre-cation [55]. Avec les acides, la décomposition survient pour des températures inférieures à 350 °C. Dans les conditions de réaction, la stabilité structurale peut être compromise soit par la température élevée nécessaire pour activer une molécule stable comme les alcanes, soit par l'atmosphère de la réaction, qui est généralement réductrice, particulièrement pour des rapports

hydrocarbure/oxygène élevé. La décomposition structurale du catalyseur peut être minimisée ou retardée par différents moyens.

I.6.4. Propriétés acido-basiques des hétéropolyanions

La plupart des HPAs sont solubles et se comportent comme des acides forts en solution aqueuse [58]. Cette solubilité favorise leur utilisation dans certaines réactions de catalyse homogène à la place des acides minéraux conventionnels tels que H_2SO_4 , H_3PO_4 , ... etc. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome métallique, de l'hétéroatome et du contre-anion. Il existe également plusieurs études de l'acidité potentielle des HPAs à l'état solide ou sur supports.

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

- La dissociation de l'eau coordonnée
- La réduction des ions métalliques par le dihydrogène.

Les propriétés acides sont en fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion. Certains auteurs ont suggéré que la force de l'acide diminue selon l'ordre suivant : $\text{W}^{4+} > \text{Mo}^{4+} > \text{V}^{5+}$ et $\text{P}^{5+} > \text{Si}^{4+}$ [1].

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

Dans les milieux organiques les HPAs sont généralement très peu solubles, mais leur solubilité dépend du solvant [59]. Cette solubilité peut être nettement améliorée en les transformant en sels d'ammoniums quaternaires.

I.6.5. La réduction des hétéropolyanions

La réduction de ces composés conduit à des espèces désignées par les termes d'HPA bleus ou marrons en fonction de la couleur que leur confère le degré de réduction. Les HPAs oxydés peuvent fixer plusieurs électrons sans que leur structure initiale soit modifiée. Ces formes réduites peuvent participer à des cycles électrocatalytiques. En effet, la réoxydation des formes réduites régénère les formes oxydées, excepté dans quelques cas rares où le HPA réduit n'est pas suffisamment stable en solution [44].

I.6.6. Les propriétés oxydo-réductrices (redox)

Les propriétés redox des HPAs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition de l'HPA et celle du milieu. En solution,

de nombreux hétéropolyanions peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. En général, les systèmes redox concernant ces molécules sont relativement rapides [60]. A l'aide des courbes d'intensité-potentiel, effectuées par polarographie ou par voltammétrie cyclique, il est possible de visualiser les différentes étapes de réduction ou d'oxydation.

Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi, le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont faibles et moins l'ion est réductible. Ainsi $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est moins réductible que $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. D'autre part, Le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant : $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$. Des réductions par des espèces chimiques ont été étudiées avec le composé $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ [61], le vanadium est donc le métal le plus réductible. A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues ».

1.7. CARACTÉRISTIQUES DE LA SURFACE DES HPA

La surface des catalyseurs doit être acide afin de pouvoir promouvoir la désorption rapide des produits formés pour éviter une oxydation trop poussée à l'état adsorbé. La vapeur d'eau peut aussi favoriser la désorption des produits. Les hétéropolycomposés présentent une acidité de Brønsted qui est fonction de la nature des ions métalliques et de leur degré d'oxydation. Ceci peut favoriser la désorption des produits. Ils peuvent également présenter, après formation d'une lacune oxo, une acidité de type Lewis [62].

La disponibilité d'espèces oxygène mobiles à la surface des catalyseurs permet l'insertion nucléophile dans certains hydrocarbures. Toutefois, pour avoir un procédé catalytique qui ne soit pas limité par la disponibilité en oxygène, et pour éviter une réduction trop importante qui peut entraîner une désactivation et peut-être même une décomposition structurale, le catalyseur doit être réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer de surface perdu. Le solide doit donc avoir aussi pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces O_2^- [63]. Le catalyseur doit donc posséder des éléments susceptibles d'une telle activation. Les hétéropolycomposés phosphomolybdiques (P/Mo) sont très étudiés dans la littérature, en raison de la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés phosphotungstique (P/W) ou ceux de la série Si/Mo et Si/W. Pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation du vanadium et du cuivre pour modifier le comportement catalytique de l'acide 12-molybdophosphorique. Dans certains, l'arsenic est aussi revendiqué comme étant un élément important. Le cuivre et le vanadium,

tous deux, sont connus pour influencer fortement les propriétés redox du composé de départ et ainsi modifier les interactions avec l'hydrocarbure qui implique un changement de l'état d'oxydation.

Dans toutes les réactions d'oxydation ménagée, le degré d'oxydation de la surface du catalyseur doit être suffisamment élevé pour assurer une rapide oxydation de tous les intermédiaires, mais aussi bas pour éviter la combustion totale. C'est pourquoi, il est nécessaire d'atteindre un compromis en ce qui concerne la disponibilité en oxygène.

I.8. APPLICATIONS DES HÉTÉROPOLYANIONS

Les HPAs constituent une classe inégalée de composés inorganiques de grande versatilité structurale. A cette diversité structurale s'ajoutent des diversités de réactivité et de propriétés intrinsèques (pouvoir d'oxydation élevé, capacité de réservoir d'électrons, photosensibilisation, photochromisme), et en conséquence, les HPAs trouvent des applications dans des domaines larges comme la catalyse d'oxydation, la photocatalyse, l'électrocatalyse, la médecine, le magnétisme, la science des matériaux, le traitement des déchets radioactifs, etc.

I.8.1. Les hétéropolyanions en catalyse

Les hétéropolyanions sont d'excellents candidats pour la catalyse. Ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox. Aussi bien en phase homogène qu'en catalyse hétérogène. C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPAs appartiennent au domaine de la catalyse [64].

➤ Photocatalyse

La photosensibilité des HPAs suite à l'excitation dans l'UV leur permet également d'étendre leurs applications dans le domaine de la photo-catalyse. En effet, l'illumination d'un HPA en présence d'un donneur sacrificiel d'électron conduit à la réduction du polyanion. Celui-ci peut alors catalyser la réduction d'un substrat et se ré-oxyder. Ainsi, la photo-catalyse présente l'avantage de pouvoir s'affranchir d'une électrode par l'emploi d'un donneur sacrificiel d'électrons.

De nombreuses études montrent ainsi que les HPAs peuvent être employés dans des processus de réduction photo-catalytiques d'ions métalliques tels que les ions Ag^+ , Au^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ... conduisant à la formation de nanoparticules métalliques [65-68].

La dégradation de colorants azoïques par réduction photo-catalytique en présence des hétéropolyanions est aussi décrite dans la littérature [69,70].

➤ *Electro-catalyse*

Du fait de leur facile réductibilité, les HPAs sont couramment utilisés pour catalyser la réduction de divers substrats. Dans ce cas, les HPAs sont réduits au niveau d'une électrode, et ensuite sont ré-oxydés en réduisant à leur tour le substrat étudié.

Plusieurs travaux ont montré que de nombreux HPAs, notamment ceux qui sont substitués par des métaux de transition tels que Fe^{3+} , Cu^{2+} ..., peuvent exercer une activité catalytique très efficace. A titre d'exemple, certains HPAs peuvent transformer les oxydes d'azote comme NO_2^- , NO_3^- , ainsi que NO , en composés moins toxiques comme N_2O [71,72]. Ils peuvent également réduire O_2 ou H_2O_2 jusqu'au stade de H_2O [73,74]. Les résultats concernant la réduction catalytique de l'oxygène peuvent être utilisés pour améliorer le fonctionnement des piles à combustible. Les HPAs peuvent être utilisés pour activer électrochimiquement la surface de divers matériaux d'électrode comme le carbone vitreux, par exemple : la modification donne une plus grande efficacité à la surface de l'électrode vis-à-vis de la réaction de dégagement de l'hydrogène ou de la réduction de l'oxygène [75,76].

➤ *Autres exemples de catalyse*

Dans tous les exemples précédents, les HPAs servent de catalyseurs à des réactions redox. Leur forme active correspond soit à leur forme excitée (dans le cas des réactions d'oxydation photo-catalytiques), soit à leur forme réduite (dans le cas des réactions de réduction électro-catalytiques ou photo-catalytiques), ce qui nécessite une activation, soit électrochimique (pour les réactions électro-catalytiques), soit lumineuse (pour les réactions photo-catalytiques). Cependant, de nombreuses réactions redox peuvent être catalysées directement par les HPAs dans leur état d'oxydation naturel et dans leur état fondamental, et ce par simple réaction chimique, sans la nécessité d'une activation extérieure, si ce n'est éventuellement pas une activation thermique. Dans ce cas, les HPAs réalisent essentiellement des réactions d'oxydation de divers substrats, organiques ou inorganiques. Cela entraîne la réduction de l'HPA, qui est alors régénéré par réaction avec le dioxygène présent dans le milieu. Il est à noter que, souvent, ces réactions font intervenir dans leur mécanisme les formes protonées des HPAs. Ainsi, Neumann R. et al. [77] ont étudié l'activité catalytique du composé $\text{H}_5[\text{V}_2\text{PMo}_{10}\text{O}_{40}]$ envers des réactions de déshydrogénation de diènes hexacyclique conduisant à la formation de composés aromatiques. Par exemple, la production de benzène à partir du 1,3-cyclohexadiène a été réalisée avec un rendement supérieur à 98%. Il est à noter qu'environ 70 % des réactions catalytiques de la synthèse organique font appel à des hétéropolyacides de type Keggin et à leurs sels [78].

I.8.2. Les hétéropolyanions dans l'industrie des colorants, pigments et encres

Les HPAs ont la capacité de former des précipités stables avec les colorants cationiques, entraînant ainsi de nombreuses applications. Par exemple, Hair M.L. al. [70] ont déposé un brevet en 1987 sur l'utilisation, dans des imprimantes à jet d'encre, d'un composé de type colorant-polyéthylène glycol-hétéropolyanion. Celui-ci forme, en solution aqueuse, une dispersion de particules de taille submicrométrique, permettant une bonne durabilité et une bonne qualité de l'image. De plus, les HPAs peuvent aussi avoir une influence sur l'éclat de la couleur : la présence de polyoxotungstates dans les pigments tend à diminuer leur luminosité, tandis que la présence de polyoxomolybdates tend à l'augmenter [79].

I.8.3. Les hétéropolyanions en médecine

Les nombreuses études menées sur les HPAs et leurs applications en médecine ont montré que ces polyoxoanions possèdent deux types d'activités, antivirale et antitumorale [80,81]. Certains hétéropolyanions de Keggin et notamment le composé α -[H₄SiW₁₂O₄₀] possède une activité antivirale contre plusieurs virus comme celui de la rubéole [82], l'hétéropolyanion [NaSb₉W₂₁O₈₆]¹⁸⁻ [83] connu en HPA-23 dont l'activité HIV-1 est remarquable, fut abandonné à cause de sa grande toxicité [84].

Yamase T. et al. [85] ont étudié l'activité antitumorale de quelques hétéropolyoxomolybdates à structure d'Anderson, par ailleurs ils ont montré l'efficacité du composé (NH₃iPr)₆[Mo₇O₂₄] à stopper la prolifération des cellules cancéreuses chez les souris. De plus, les HPAs en association avec les antibiotiques β -lactame, sont très efficaces contre certaines souches de bactéries résistantes aux antibiotiques.

Après avoir étudié l'activité anti-HIV-1 de quelques polyoxométallates et découvert leur toxicité, Weeks M.S. et al. [86] se sont orientés vers les dérivés organométalliques de polyoxotungstates. La partie organique de ces hybrides pourrait présenter des points d'ancrage pour des molécules biologiques et modifier, ainsi les propriétés et les sélectivités de tels dérivés. Les dérivés organométalliques de polyoxoanions destinés aux applications biomédicales doivent remplir plusieurs conditions :

- Etre stables à pH physiologique ;
- Etre solubles en milieu aqueux ;
- Etre suffisamment résistants à l'hydrolyse...

Les composés de type [SiW₁₁O₃₉RM]⁷⁻ où (M = Si, Ge, Sn, Pb ; R = alkyl ou aryl) ainsi que ceux à base des HPAs lacunaires et comportant un fragment « CpTi » présentent une grande stabilité en milieu biologique.

I.8.4. Les hétéropolyanions en biochimie

Les techniques d'analyse utilisant les HPAs ont été étendues au domaine de la biochimie. En effet, les HPAs sont connus pour être de bons agents précipitant des protéines cibles. Par exemple, une des méthodes les plus couramment employée pour une mesure quantitative du cholestérol-HDL (« bon »cholestérol) repose sur la précipitation sélective du cholestérol-LDL (« mauvais »cholestérol) avec du phosphotungstate de sodium ($\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et du chlorure de magnésium [87]. Après centrifugation, le surnageant contenant uniquement le cholestérol-HDL est alors dosé par méthode enzymatique. Par ailleurs, la méthode de Lowry, mise au point en 1951, permet d'effectuer des dosages de protéines [88]. Cette méthode combine l'utilisation d'ions Cu^{2+} et du réactif de Folin-Ciocalteu, mélange d'acide phosphotungstique ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$) et d'acide phosphomolybdique ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$). Le principe de cette méthode est basé sur le fait que des acides aminés facilement oxydables tels que la cystéine, la tyrosine et le tryptophane puissent réduire les ions Cu^{2+} en Cu^+ , ces derniers réduisant alors les acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques en oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}) qui possèdent une absorption maximale autour de 750 nm et qui est proportionnelle à la quantité d'acides aminés oxydés. L'étalonnage par une protéine de structure connue et proche de celle étudiée permet alors une quantification des acides aminés présents.

I.8.5. Les hétéropolyanions en chimie analytique

Le molybdène et le tungstène ont la capacité de former des HPAs avec de nombreux hétéro-éléments. Les HPAs ainsi formés possédant alors des comportements spectroscopiques et électrochimique caractéristiques, cela a permis le développement de nouvelles méthodologies très sensibles pour la détection de ces hétéro-éléments. En 1994, Wang S. et al. [89] ont déposé un brevet sur une méthode de détection du silicium, fondée sur la mesure de la luminescence de luminol oxydé par l'hétéropolyanion formé in situ avec le silicium, avec une limite de détection de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Un autre exemple, élaboré par Osakai T. et al. [90], est basé sur la mesure du courant dû au HPA formé in situ avec les ions phosphates présents dans le milieu. En effet, ce courant est proportionnel à la concentration en ions phosphates, et ce jusqu'à des concentrations de l'ordre de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Outre les méthodes de détection, des techniques d'extraction et de séparation ont également été mises au point, et qui reposent notamment sur la précipitation sélective de cations avec les polyanions [91]. Par ailleurs, les polyoxométalates sont également utilisés comme agents contrastants en microscopie électronique, notamment pour des applications en biologie. En effet, de par le numéro

atomique élevé de certains de leurs éléments, ils ont la capacité de faire dévier les électrons dans le diaphragme du microscope [92].

I.8.6. Les hétéropolyanions en science des matériaux

On accorde une attention croissante aux HPAs en raison de leur versatilité chimique, structurale et électrochimique. Plusieurs matériaux à base de l'hétéropolyacide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ présentent des propriétés électrochromes, puisqu'ils changent de couleur selon le potentiel appliqué. Certains travaux ont montré, également, que des cellules de stockage photo-électrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaire. L'élaboration de matériaux hybrides à base de polyoxométallate se fait par fonctionnalisation du polyanion par un fragment organique présentant un groupe réactif (insaturation, amine, acide carboxylique..). Les matériaux obtenus sont susceptibles de présenter des propriétés combinant celles des deux parties, organique et inorganique. Judeinstein F. [93] est le premier à polymériser par voie radicalaire une fonction organique (R = vinyl, allyl, méthacryl, styryl) greffée sur un HPA de Keggin bifonctionnel $[(R_2Si_2O)SiW_{11}O_{39}]^{4-}$. De même, un polymère à base de polyoxométallate a été synthétisé par Mayer C.R. et al. [94,95] par copolymérisation de $[(CH_2=C(Me)CO_2(CH_2)_3SiO)_2O)SiW_{11}O_{39}]^{4-}$ et du monomère $CH_2=C(Me)CO_2CH_2CH_3$. L'équipe de Peng Z. a développé une méthodologie rationnelle dans l'optique de synthétiser des matériaux hybrides par assemblage de polyoxométallates [96]. Ainsi des espèces hybrides ont été obtenues par couplage covalent de deux clusters hexamolybdiques [97] (deux dérivés hybrides iodés avec un lien conjugué rigide) ou différents (un dérivé hybride portant un groupement iodo et l'autre un groupement acétylénique). Ces réactions de couplage, de type Sonogashira [98], entrent une fonction acétylénique terminale et un carbone sp^2 portant un groupement halogéné, s'effectuent en présence d'un catalyseur de Pd(II) ou de Pd et Cu(I) et une amine tertiaire sous atmosphère inerte.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Misono M.. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *J. Catalysis Reviews Science and Engineering*, 29(2-3), 269-321, 1987.
- [2] Fournier M.. Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent, thèse de doctorat, université de Paris VI, 1976.
- [3] Hill C.L.. Introduction: Polyoxometalates-Multicomponent molecular vehicles to Probe Fundamental Issues and Practical Problems, 1, 1998.
- [4] Contant R., Herveb G., The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2, 63-112, 2002.
- [5] Dubovik D.B., Tikhomirovs T.I., Ivanov A.V., Nesterenko P.N., Shpigun O.A., Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids. *J. Analytical Chemistry*, 9, 802-819, 2003.
- [6] Ouahab L., Bencharif M., Grandjean D.. Preparations, X-ray Crystal Structures, EH Band Calculations, and Physical Properties of [(TTF)₆(H)(XM₁₂O₄₀)(Et₄N)] (M=W, Mo; X=P, Si): Evidence of Electron Transfer between Organic Donors and Polyoxometalates, 4, 666-674, 1992.
- [7] Pope M.. Heteropoly and isopoly oxometalates, 8, Springer Verlag, 1983.
- [8] Yong Y., Zhang C., Gu Z., Du J., Guo Z., Dong X., Xie J., Zhang G., Liu X., Zhao Y.. Polyoxometalate-based radiosensitization platform for treating hypoxic tumors by attenuating radioresistance and enhancing radiation response. *ACS Nano*, 11, 7164-7176, 2017.
- [9] Yong Y., Cheng X., Bao T., Zu M., Yan L., Yin W., Ge C., Wang D., Gu Z., Zhao Y.. Tungsten sulfide quantum dots as multifunctional nanotheranostics for in vivo dual-modal imaging-guided Photothermal/Radiotherapy synergistic therapy. *ACS Nano*, 1-45, 2015.
- [10] Dahmer M.K., Housley P.R., Pratt W.B.. Effects of molybdate and endogenous inhibitors on steroid-receptor inactivation, transformation, and translocation. *J. Ann. Rev. Physiol.* 46, 67-81, 1984.
- [11] Sleight A.W., Aykan K., Rogers D.B.. New nonstoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type structure. *J. Solid State Chemistry*, 13, 231-236, 1975.

- [12] Munsterman D.. Kerstholt S.. Sodium polytungstate, a new non-toxic alternative to bromoform in heavy liquid separation. *J. Palaeobotany and Palynology*, 91, 417-422, 1996.
- [13] Gregory M.R.. Johnston K.A.. A nontoxic substitute for hazardous heavy liquids-aqueous sodium polytungstate ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) solution (Note). *J. Geology and geophysics*, 30, 317-320, 1987.
- [14] Guranowski A.. Blanquet S.. Chromate, molybdate, tungstate and vanadate behave as substrates of yeast diadenosine 5',5''- p^1, p^4 -tetrphosphate α, β -phosphorylase. *J. Biochimie*, 68, 757-760, 1986.
- [15] Weakley T.. Some aspects of the hataropolymolybdates and hataaropolytungstatees, *Large Molecules*, 131-176, 1974.
- [16] Berzelius J.. The preparation of phosphomolybdate ion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. *J. Pagg. Ann*, 6, 369-371, 1826.
- [17] Struve H.. Ueber verschiedene doppelsalze der molybdänsäure und wolframsäure. *Advances synthesis and Catalysis, J. Prakt Chem*, 55, 888, 1854.
- [18] Marignac C.. *C.R. Acad. Sci*, 55,888.*Ann.Chim*, 25, 362, 1826.
- [19] Miolati A., Pizzighelli R.. Zur Kenntnis der komplexen Sauren I. 1. Über die Leitfähigkeit von molybdänsäurehaltigen Gemischen. *J. Advanced Synthesis and Catalysis*, 417-456, 1908.
- [20] Rosenheim A., Jaenicke J.. Zur kenntnis der iso-und heteropolysäuren. XV. Mitteilung. Kritische Untersuchungen über die constitution der heteropolysäuren. *Anorganische und allgemeine*, 100, 304, 1917.
- [21] Rosenheim A.. *Abeggs Handbuch der Anorganische Chemie*, Hirzel, Leipzig, 4, I (2), 977-1064, 1921.
- [22] Pauling L.. The molecular structure of the tungstosilicates and related compounds, *J. the American Chemical Society*, Vol.51, N°10, 2868-2880, 1929.
- [23] Hoard J.L.. An X-ray Investigation of the 12-Molybdo-phosphates and Related Compounds. *Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials*, 84(1-6), 217-230, 1933.
- [24] Keggin J.F.. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 144,851, 75-100. The Royal Society, 1934.

- [25] Bradley A.J., Illingworth J.W.. The Crystal Structure of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical Sciences, 157(890), 113-131, 1936.
- [26] Evans H.T.. The crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates. Journal of the American Chemical Society, 70(3), 1291-1292, 1948.
- [27] Anderson J.S.. Constitution of the poly-acids, Nature, 140-850, 1937.
- [28] Lindqvist I., Aronsson B.. The structure of the hexatantalate ion in $4\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{TA}_2\text{O}_5\cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Arkiv for Kemi, 7(1), 49-52, 1954.
- [29] Lindqvist I.. The structure of the hexaniobate ion in $7\text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 32\text{H}_2\text{O}$, Arkiv for Kemi, 5(3), 247-250, 1953.
- [30] Katsoulis D.E.. A survey of applications of polyoxometallates, Chemical Reviews, 98(1), 359-388, 1998.
- [31] Pope M.T., Müller A.. Polyoxometallate Chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines. Angewandte Chemie International Edition in English, 30(1), 34-48, 2001.
- [32] Dubovik D.B., Tikhomirova T.I., Ivanov A.V., Nesterenko P.N., Shpignun O.A.. Determination of silicon, phosphorous, arsenic, and germanium as heteropoly acids. J. Analytical Chemistry, 58(9), 802-819, 2003.
- [33] Putaj P., Lefebvre F.. Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, Coordination Chemistry Reviews, 255(15), 1642-1685, 2011.
- [34] Gouzerh P., Che M.. From Scheele and Berzelius to Müller, Polyoxometalates (POMs) revisited and the missing link between the bottom up and top down approaches. L'actualite chimique, 298, 9-22, 2006.
- [35] Krebs B., Klein R.. Synthesis and structural chemistry of novel heteropolymolybdates and tungstates. J. Molecular Engineering, 343-59, 1993.
- [36] Weinstock I. A., Cowan J.J., Barbuzzi E.M.G., Zeng H., Hill C. L.. Equilibria between α and β isomers of keggin heteropolytungstates. J. Am.Chem. Soc. 121, 4608-4617, 1999.
- [37] Dawson B.. The structure of 9(18)-heteropoly anion in potassium 9 (18)-tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})\cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Acta Crystallographica, 6(2), 113-126, 1953.
- [38] Wells A.F.. Structure inorganic chemistry, Oxford University Press. 344, 1945.
- [39] Martin C.. Catalyseurs d'hydrodesulfuration prepares a partir d'hétéropolyanions de type Anderson, Thèse doctorat, Univ. Sci.Tech. Lille 2, 2003.

- [40] Parent L.. Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates: applications à l'électro-catalyse. Thèse doctorat en Chimie, 2015.
- [41] Nomiya K., Miyazaki T., Maeda K., Miwa M.. Catalytic photooxidation of some secondary alcohols by decatungstate isopolyanion and Keggin-type dodecatungstophosphate heteropolyanion in homogeneous system under excess of oxygen and the effect of counterions on redox cycle of polyanions. *J. Inorganica chimica acta*, 127(1), 65-69, 1987.
- [42] Weakley T.J.R, HT jun. Evans, Showell J.S, Tourné G.F., Tourné C.M.. 18-Tungstotetracobalto (II) diphosphate and related anions: a novel structural class of heteropolyanions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 139-140, 1973.
- [43] Keita B., Mbomekalle I.M., Nadjo L., Contant R., $[\text{H}_4\text{AsW}_{18}\text{O}_{62}]^{7-}$, A novel Dawson heteropolyanion and two of its sandwich-type derivatives $[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_4\text{AsW}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$ $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_4\text{AsW}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$: cyclic voltammetry and electrocatalytic properties towards nitrite and nitrate. *Electrochemistry communications*, 3(6), 267-273, 2001.
- [44] Ngo B. B.R., Polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructures pour la conversion de l'énergie et l'environnement, Thèse doctorat, Université Sud 11 Orsay, 2011.
- [45] Keita B., Mbomekalle I.M., Nadjo L., Anderson T.M., Hill C.L.. Multi-Iron Wells-Dawson Heteropolytungstates, Electrochemical Probing of Siderophoric Behavior in Sandwich-Type Complexes, *J. Inorganic chemistry*, 43(10), 3257-3263, 2004.
- [46] Mbomekalle I.M., Keita B., Nadjo L., Neiwert W.A., Zhang L., Hardcastle K.I., Anderson T.M.. Lacunary Wells-Dawson Sandwich Complexes-Synthesis, Characterization, and Stability Studies of Multi-Iron Species. *European J. Inorganic Chemistry*, 21, 3924-3928, 2003.
- [47] Sakai Y., Ohta S., Shintoyo Y., Yoshida S. Taguchi Y., Matsuki Y., Nomiya K.. Encapsulation of anion/cation in the central cavity of tetrameric polyoxometalate, composed of four trititanium (IV)-substituted α -Dawson subunits, initiated by protonation/deprotonation of the bridging oxygen atoms on the intramolecular surface. *J. Inorganic chemistry*. 50(14), 6575-6583, 2011.
- [48] Contant R., Tézé A.. A new crown heteropolyanion $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\cdot 92\text{H}_2\text{O}$: synthesis, structure, and properties. *J. Inorganic chemistry*, 24(26), 6410-6414, 1985.

- [49] Keita B., Lu Y.W., Nadjó L., Contant R.. Salient electrochemical and electrocatalytic behaviour of the crown heteropolyanion $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}.92H_2O$. *J. Electrochemistry communications*, 2(10), 720-726, 2000.
- [50] Ritorto M.D., Anderson T.M., Neiwert W.A., Hill C.L.. Decomposition of α - type sandwiches Synthesis and characterization of new polyoxometallates incorporating multiple d-electron-centered units, *Inorganic chemistry*, 43(1), 44-49, 2004.
- [51] Clemente-Juan J.M., Coronado E., Forment-Aliaga A., Galan-Mascaros J.R., Giménez-Saiz C., Gomez-Garcia C.J.. A new heptanuclear cobalt (II) cluster encapsulated in a novel heteropolyoxometalate topology: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of $[Co_7(H_2O)_2(OH)_2P_2W_{25}O_{94}]^{16-}$. *J. Inorganic chemistry*, 43, N°8, 2689-2694, 2004.
- [52] Abbessi M.. Synthèse et propriétés d'hétéropolyanions vanado-molybdotungstophosphoriques en vue d'une application en catalyse d'oxydation. Thèse de Doctorat en cinétique chimique appliquée. Université Paris VI, France, 134p, 1989.
- [53] Lee J.K., Melsheimer J., Berndt S., Mestl G., Schlogl R., Kohler K., Transient responses of the local electronic and geometric structures of vanado-molybdophosphate catalysts $H^{3+n}PVnMo^{12-n}O_{40}$ in selective oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 214(1), 125-148, 2001.
- [54] Fruchart J.M., Herve G., Launay J.P., Massart R., Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38(9), 1627-1634, 1976.
- [55] Rocciccioli-Deltcheff C., Fourier M., Franck R., Thouvenot R., Vibrational investigations of polyoxometalates 2, Evidence for anion-anion interactions in molybdsenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure. *Inorganic chemistry*, 22(2), 207-216, 1983.
- [56] Boudjemaa S., Synthèse de polyoxométalates à base vanadium et/ou de ruthenium : Application à l'époxydation du cyclohexène. Thèse doctorat, Université Tlemcen, 2015.
- [57] Blouet-Crusson E., Ridole M., Fournier M., Aboukais A., Daubreg F., Hecquet G., Guelton M., Oxidative dehydrogenation of isobutyric acid with cupric salts of molybdovanadophosphoric acid ($CuxH_4-2xPVMo_{11}O_{40}$), Investigation of catalyst activation and desactivation. *Applied Catalysis A: General*, 178(1), 69-83, 1999.

- [58] Xin F., Pop M.T., Polyoxometalate derivatives with multiple organic groups 3. Synthesis and structure of Bis(decatungstosilicate) $[\text{PhSnOH}_2]_2(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]_{10}$. *Inorganic chemistry*, 35(19), 5693-5695, 1996.
- [59] Wada T., Résonance magnétique nucléaire des protons dans le cristal de l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}\cdot 29\text{H}_2\text{O}$. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'academie des sciences*, 256(3), 553, 1964.
- [60] Souchay P., *Ions minéraux condensés*. Masson et Cie, 1969.
- [61] Massart R., Fournier M., Souchay P., Effect of stannous chloride on molybdosilicic acid: detection of reduced molybdostannosilicates. *CR Acad. Sci.*, 267, 1805-1808, 1968.
- [62] Mizuno N., Yahiro H.. Oxidation of isobutene catalyzed by partially salified cesium molybdovanadophosphoric acids. *J. Phys. Chem. B*, 102, 437-443, 1998.
- [63] Akimoto M., Ikeda H., Okabe A., Echigoya E., 12-Heteropolymolybdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid: 3. Molybdotungstophosphoric and molybdovanadophosphoric acids. *Journal of Catalysis*, 89(2), 196-208, 1984.
- [64] Katsouli D.E., A survey of applications of polyoxometalates, *Chemical Reviews*, 98(1), 359-388, 1998.
- [65] Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction and recovery of copper by polyoxometalates. *Environmental science technology*, 36(24), 5355-5362, 2002.
- [66] Troupis A., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5), 851-857, 2006.
- [67] Troupis A., Hiskia A., Papaconstantinou E., Selective photocatalytic reduction-recovery of palladium using polyoxometallates, *Applied Catalysis B.: Environmental*, 52(1), 41-48, 2004.
- [68] Goungmene F., *Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement*. Thèse doctorat, Université Paris sud 11, 2014.
- [69] Schaming D., Farha R., Xu H., Goldmann M., Ruhlmann L., Formation and photocatalytic properties of nanocomposite films containing both tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanions and tetracationic porphyrins, *Langmuir*, 27(1), 132-143, 2010.

- [70] Troupis A., Triantis T.M., Gkika E., Hiskia A., Papaconstantinou E., Photocatalytic reductive-oxidative degradation of Acid Orange 7 by polyoxometalates, *Applied Catalysis B : Environmental*, 86(1), 98-107, 2009.
- [71] Belhouari A., Keita B., Nadjo L., Contan R., Efficient conversion of NO into N₂O by selected electroreduced heteropolyanions. *New Journal of Chemistry*, 22(2), 83-86, 1998.
- [72] Keita B., Abdeljalil E., Nadjo L., Contan R., Belghiche R. First examples of efficient participation of selected metal-ion-substituted heteropolyanions in electrocatalytic nitrate reduction. *Electrochemistry communications*, 3(2), 56-62, 2001.
- [73] Keita B., Bemaissa M., Nadjo L., Contan R., Dioxigen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substituted heteropolyanions. *Electrochemistry communications*, 4(8), 663-668, 2002.
- [74] Toth J.E., Melton J.D., Cabelli D., Bielski B.H., Anson F.C. Electrochemistry and redox chemistry of H₂OFeIII₃SiW₁₁O₃₉₅-in the presence of H₂O₂ and OH. *Inorganic chemistry*, 29(10), 1952-1957, 1990.
- [75] Keita B., Nadjo L., Mater L., New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis. *Materials chemistry and physics*, 22(1-2), 77-103, 1989.
- [76] Keita B., Nadjo L., Parsons R., Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates: part electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 258(1), 207-218, 1989.
- [77] Neumann R., Lissel M., Aromatization of hydrocarbons by oxidative dehydrogenation catalyzed by the mixed addebda heteropoly acid H₅PMo₁₀V₂O₄₀. *Journal of Organic Chemistry*, 54(19), 4607, 1989.
- [78] Pop M.T., Mu A., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, (Eds.) kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1994.
- [79] Müller A., Peters F., Pope M.T., Gatteschi D., Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets. *Chemical reviews*, 98(1), 239-272, 1998.
- [80] Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., Schinazi R.F., Polyoxometalates in medicine. *Chemical Reviews*, 98(1), 327-358, 1998.
- [81] Hasenknouf B., Polyoxometalates : introduction to a class of inorganic compounds and their biomedical applications. *Front Biosci*, 10(1-3), 275, 2005.
- [82] Bonissol C., Kona P., Chermann J.C., Jasmin C., Raynaud M., Action antivirale des polyanions minéraux condensés. Inhibition in vitro du virus de la rubéole. *CR Acad Sci. Paris*, 274, 3030-3033, 1972.

- [83] Ficher J., Ricard L., Weiss R., The structure of the heteropolytungstate $(\text{NH}_4)_{17}\text{NA}[\text{NaW}_{12}\text{Sb}_9\text{O}_{86}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. An inorganic cryptate. *Journal of the American Chemical Society*, 98(10), 3050-3052, 1976.
- [84] Hill C.L., Kim G.S., Prosser-McCartha C.M., Judd D., Polyoxometalates in catalytic selective homogeneous oxygenation and anti-HIV chemotherapy. *Molecular Engineering*, 3(1), 263-275, 1993.
- [85] Yamase T., Fukud N., Tajima Y., Synergistic effect of polyoxotungstates in combination with β -lactam antibiotics on antibacterial activity against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 19(3), 459-465, 1996.
- [86] Weeks M.S., Hill C.L., Schinazi R.F., Synthesis, characterization, and anti-human immunodeficiency virus activity of water-soluble salts of polyoxotungstate anions with covalently attached organic groups. *Journal of medicinal chemistry*, 35(7), 1216-1221, 1992.
- [87] Warnick G.R., Mayfield C., Benderson J., Chen J.S., Albers J.J., HDL cholesterol quantitation by phosphotungstate- Mg^{2+} and by dextran sulfate- Mn^{2+} - polyethylene glycol precipitation, both with enzymic cholesterol assay compared with the lipid research method. *American journal of clinical pathology*, 78(5), 718-723, 1982.
- [88] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J., Protein measurement with the Folin phenol reagent *J.bio.Chem.*, 193(1), 265-275, 1951.
- [89] Wang S., Hazelrigg T.. Implications for bcd mRNA localization from spatial of exu protein in *Drosophila* oogenesis. *Nature*, 369(6479), 400-403, 1994.
- [90] Osakai T., Himeno S., Saito A., Maeda K., Katano H.. Linear dependence of the standard ion transfer-potentials of heteropoly and isopoly anions at the 1,2-dichloroethane/water interface on their surface charge densities. *J. Electroanalytical Chemistry*, 360(1-2), 299-307, 1993.
- [91] Svec V., Mikulaj V., Hanzel R.. Precipitation separation of lead and calcium, strontium, barium from acidic solutions using crown ether and tungstosilicic acid. *J. radioanalytical and nuclear chemistry*, 208(2), 487-497, 1996.
- [92] Stockert J.C., Blanco J., Ferrer J.M., Trigos C., Tato A., Del Castillo P., Risueno M.D.C.. Tungsten and molybdenum heteropolyacids as staining and contrasting agents: Reactivity with epoxy resin-embedded cell and tissue structures. *Acta histochemica*, 86(2), 151-IN3, 1989.

- [93] Judeinstein P.. Synthesis and Properties of Polyoxometalates based inorganic-organic polymers. *J. Chem. Mater.*, 4(1), 4-7, 1992.
- [94] Mayer C.R., Thouvenot R., Lalot T., Hybrid hydrogels obtained by copolymerization of acrylamide with aggregates of methacryloyl derivatives of polyoxotungstates. A comparison with polyacrylamide hydrogels, with trapped aggregates, *Macromolecules*, 33(12), 4433-4437, 2000.
- [95] Mayer C.R., Thouvenot R., Lalot T.. New hybrid covalent networks based on polyoxometalates: part 1. Hybrid networks based on poly(ethylmethacrylate) chains covalently cross-linked by heteropolyanions: synthesis and swelling properties. *Chemistry of Materials*, 12(2), 257-260, 2000.
- [96] Peng Z.. Rational synthesis of covalently bonded organic-inorganic hybrids. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(8), 930-935, 2004.
- [97] Lu M., Wei Y., Xu B., Cheung C.F.C., Peng Z., Powell D.R.. Hybrid Molecular Dumbbells: Bridging Polyoxometalate Clusters with an Organic π -Conjugated Rod. *Angewandte. Chemie International Edition*, 41(9), 1566-1568, 2002.
- [98] Sonogashira K.. Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides. *J. Organometallic Chemistry*, 653(1), 46-49, 2002.

Chapitre II

LES COLORANTS

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants textiles et leur impact environnemental, nous allons donner un aperçu général sur l'origine de la couleur, la classification des colorants et les techniques utilisées pour leur élimination dans les eaux.

II.1. HISTORIQUE

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [1].

L'industrie des colorants synthétiques est découverte en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont pratiquement supplantés les colorants naturels [2].

II.2. DÉFINITIONS

Lorsqu'on introduit le concept de teinture d'un matériau, il ne faut pas amalgamer les notions de colorant et de pigment. Même si tous deux présentent sous forme de poudres, avec des structures chimiques parfois similaires, ils se distinguent pourtant dans leurs propriétés et leur utilisation ; pigment-colorant :

Un **pigment** est avant tout un agent recouvrant, il ne se lie pas à la surface qu'il colore, il n'est pas modifié chimiquement lors de son application, il s'agit d'un corps insoluble dans les milieux de suspension usuels.

Le **colorant** est plus fréquemment employé pour désigner un composé organique soluble qui confère une couleur. Il est souvent employé comme synonyme de teinture (*dye* en Anglais) [3,4].

De ces définitions, il résulte que colorants et pigments sont donc deux termes à ne pas confondre lorsque l'on parle de matières colorantes, les colorants se distinguent des pigments du fait qu'ils sont solubles dans le milieu d'application, l'eau, alors que les pigments, insolubles, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme, permettant ainsi de colorer le support [5].

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant donc, il a la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des procédés de teinture. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [7]. En générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires.

II.3. STRUCTURE CHIMIQUE DES COLORANTS

La structure chimique des colorants s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Il doit être associé à un auxochrome afin de fixer les molécules colorées sur le produit, le substrat.

II.3.1. Le groupement chromophore : sont des groupes non saturés présentant des électrons π et/ ou des doublets libres d'électrons dits non liants (électrons n) situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Ils permettent une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Ils représentent, par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone (Tableau II-1).

II.3.2. Le groupement auxochrome : Le déplacement de la longueur d'onde d'absorption vers de grandes valeurs, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes liés aux groupements chromophores. L'auxochrome est donc la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support (tableau 1) [8-10].

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [11,12]

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électron (NH ₃ , X ⁻)

II.4. NATURE DES PRINCIPAUX COLORANTS

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule). Soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique [13,14].

II.4.1. Colorants naturels

II.4.1.1. Colorants d'origine végétale

Extraits des plantes, des arbres ou des lichens ; exemples de plantes naturelles permettant de fabriquer des colorants : la garance donne une coloration rouge, l'indigo est très utilisé pour sa colorant bleue, la gaude donne une coloration jaune, le henné dont les feuilles contiennent un colorant rouge, le quercitron produit des teintes jaunes, les cochenilles pour les colorants rouges.

II.4.1.2. Colorants d'origine animale

Extraits des insectes comme le kermès ou le mollusque comme la pourpre [15]. Mais le nombre de colorants n'a jamais excédé la dizaine, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

II.4.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [16]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [17].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais indiquent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = Red ; Y = Yellow ou G = green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) où une qualité (L = résistant à la lumière) [18,19].

Si l'on compare les colorants naturels et synthétiques, les premiers sont moins nombreux, présentent des difficultés de manipulation et des problèmes de stabilité, ce qui conduit à ce qu'aujourd'hui les colorants de synthèse soient majoritairement utilisés.

II.5. CLASSIFICATION DES COLORANTS

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale), soit sur leur constitution chimique (classification chimique) [20].

II.5.1. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (acide, basique, réactif, direct, mordant, dispersé, cuve, pigment, etc.) (Tableau II-2) : la présence de groupes aminés caractérise un

colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés) [21].

Tableau II-2 : Classification tinctoriale des colorants [7,11,20].

Colorants	Principaux substrats	Mode d'application	Classe chimique
Acides ou anioniques	Le nylon, la laine, la soie, le papier, les encres et le cuir	Appliqué à partir de bains de teinture généralement du neutre à acide	Azoïque (y compris les prémétallisés), xanthène, l'antraquinone, le triphénylméthane, le nitré et le nitrosé
Basiques ou cationiques	Papier, nylon modifié, polyacrylonitrile, polyester et encres	Appliqué à partir de bains de teinture acide	Cyanine, hémicyanine, acridine, azoïques, diazahémicyanine, diphénylméthane, xanthène, oxazine et anthraquinone
Directs	Coton direct, la rayonne, le papier, le cuir et le nylon	Appliqué à partir de bains de teinture neutre ou légèrement alcaline contenant un électrolyte supplémentaire	Azoïque, phtalocyanine, le stilbène et oxazine
Colorants de cuve	Le coton, la rayonne et la laine	Des colorants insolubles dans l'eau, solubilisés en réduisant avec l'hydrogène-sulfite de sodium, puis épuisés sur fibre et réoxydés	anthraquinone (y compris les quinones polycycliques) et indigoïdes
Réactifs	Le coton, la laine, la soie, et le nylon	Présence des sites réactifs sur les colorants réagissent avec des groupes fonctionnels sur les fibres, formation d'une liaison covalente forte sous l'influence de la chaleur et du pH (alcalin)	Azoïque, anthraquinone, phtalocyanine, et oxazine
Dispersés	Polyester, acétate, polyamide, acrylique et matières plastiques	Appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture	Azoïque, anthraquinone, styryle, un groupe nitré, et benzodifuranone
Colorants à mordants	La laine, le cuir, et l'aluminium anodisé	Appliqués en combinaison avec des sels de Chrome	Azoïque et anthraquinone

II.5.2. Classification chimique

Dans la classification chimique, les colorants sont répartis en différentes familles selon la nature chimique des chromophores présents (Tableau II-3). Parmi ces familles, on peut citer les colorants azoïques, qui présentent une large gamme de couleurs et sont très utilisés, les colorants anthraquinoïques, les colorants dérivés du triphénylméthane et les colorants indigoïdes.

Au sein d'une même famille chimique, on trouve regroupés des colorants ayant différents champs d'application et, en parallèle, pour un domaine d'application, différentes familles chimiques peuvent être utilisées [22].

Tableau II-3 : Classification chimique des colorants [11, 23, 24]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence du groupe fonctionnel Azo ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, triazoïques, ...etc; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques; - Forme générale dérivée de l'anthracène; - Leur chromophore est un noyau quinone sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge; - Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage; - Faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique; - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés); - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs des écoulements des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure cyclique contenant quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> employé pour fabriquer des encres et pour teindre des fibres textiles - Structure complexe basée sur l'atome de cuivre. - Employés dans l'industrie de pigments pour la fabrication des peintures

D'autres critères de classement des colorants pourraient être envisagés tel que, par exemples, une classification en fonction des supports à teindre ou selon la couleur obtenue. Ainsi, selon les utilisateurs de ces matières colorantes (teinturier, coloriste, etc), nombreuses sont les façons de désigner et classer les colorants. En 1928, la Société de teintureries et de coloristes (Society of Dyers and Colourists) et l'Association Américaine des chimistes et

coloristes textiles (American Association of Textiles Chemists and Colorists) crée le Color Index qui regroupe plusieurs critères de classement des matières colorantes. Colorants et pigments sont classés séparément. Les pigments sont désignés par le radical P, suivi de la couleur et d'un numéro d'ordre. Pour les colorants, sont indiqués par la caractéristique chimique du processus tinctorial (acide, basique, direct et réactif), la couleur et un numéro d'ordre (N°CAS). Ceci permet d'ordonner les appellations commerciales différentes d'un fabricant à l'autre. A titre d'exemple, le colorant Acid Blue 25 correspond à "Acilan direct blue A" chez Bayer et à "ERIO blue GRL" chez CIBA.

II.6. UTILISATION ET APPLICATION DES COLORANTS

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [19,25,26] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

II.7. PROPRIÉTÉS DES COLORANTS ÉTUDIÉS

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant à deux familles différentes, le vert de malachite et l'Écarlate solophényl BNLE.

II.7.1. Vert de Malachite (C.I. Basic Green 4)

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert (Tableau II-4) sous forme de cristaux verts, aux reflets métalliques, très solubles dans l'eau et est un colorant cationique. Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie.

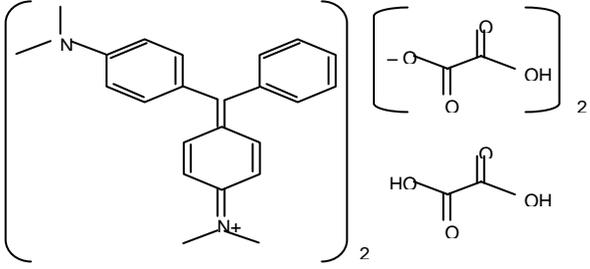
Le vert de malachite est la substance chimique 4-[(4-diméthylaminophenyl)-phenyl-méthyl]-N,N-diméthyl-aniline Il est disponible sous forme de chlorhydrate ou d'oxalate de vert de malachite. Il étant destiné au traitement des maladies fongiques, les maladies parasitaires en aquaculture et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson, il rentre dans la définition du médicament vétérinaire. Il possède également des

propriétés bactériologiques. Le vert de malachite est très utilisé dans l'industrie de la soie, du coton, du cuir et même dans l'industrie alimentaire. Son utilisation est actuellement très controversée car ce colorant possède des propriétés cancérigènes [27,28].

L'activité du vert de malachite a été démontrée depuis longtemps chez les poissons vis-à-vis des mycoses externes (saprolegniose), des ectoparasitoses, notamment les parasites ciliés comme l'ichthyophthirius (responsable de la maladie des points blancs) et le Trichodina, et plus récemment d'une parasitose interne due à une myxosporidia responsable de l'hépatonéphrite parasitaire ou "Proliferative Kidney Disease (PKD)".

Il est utilisé depuis de nombreuses années en traitement préventif sur les œufs fécondés de poisson. Il est également appliqué en traitement curatif sur des juvéniles (alevins et truitelles de poids inférieur à 5 grammes).

Tableau II-4 : Caractéristiques physico-chimiques du vert de malachite [28,29].

Identification		Propriétés	
Formule brute	$C_{50}H_{52}N_4O_8 \cdot C_2H_2O_4$	Masse molaire	927 g/mol
N° CAS	[2437-29-8]	pKa	6,9
Apparence	cristaux verts foncés	Solubilité	110 g/L H_2O (24 °C forme oxalate)
			
Figure II-1 : Structure du vert de malachite (sel d'oxalate)			

II.7.1.1. Toxicité du vert de Malachite

Les connaissances scientifiques relatives à la toxicité du vert de malachite chez les animaux de laboratoire et chez l'homme comme chez le poisson sont très partielles.

II.7.1.1.1. Chez les poissons

Le vert de malachite est rapidement résorbé par les voies branchiale et cutanée. Cette résorption est d'autant plus rapide que le pH et la température de l'eau sont plus élevés. Puis le vert de malachite gagne la circulation sanguine et est distribué dans les divers tissus et organes. Dans les cellules, il est rapidement métabolisé, notamment au niveau hépatique.

Ses métabolites sont distribués dans la graisse, les muscles, le rein et le foie où ils sont stockés.

Les études pharmacocinétiques du vert de malachite chez les poissons indiquent clairement la persistance potentielle de résidus de vert de malachite dans le muscle et la peau du poisson.

Le vert de malachite présente une toxicité aiguë importante, se manifestant notamment par une perte progressive de l'équilibre. En effet, les concentrations létales 50 (CL₅₀) [30] déterminées chez différentes espèces de poissons (juvéniles et alevins de truites, carpes ou tilapia) sont fréquemment proches des doses thérapeutiques.

Selon les durées et les fréquences de traitement et selon les concentrations de vert de malachite appliquées, on observe chez les différentes espèces de poisson des modifications hématologiques et biochimiques, le plus souvent transitoires.

Des effets plus sévères peuvent être observés comme des lésions hépatiques et branchiales constatées chez des truites arc-en-ciel exposées à 1,6 mg/L de vert de malachite pendant 40 minutes tous les 7 jours pendant 7 semaines. Des lésions branchiales, intestinales, rénales, de la glande pituitaire et des gonades peuvent également être observées chez des juvéniles, selon les espèces, à des doses proches des doses thérapeutiques [31].

En conclusion, la toxicité aiguë et chronique du vert de malachite est élevée, les doses toxiques étant parfois proches des doses thérapeutiques. En outre, le vert de malachite serait tératogène chez le poisson.

II.7.1.1.2. Chez les animaux de laboratoire et chez l'homme

De par sa structure chimique et les résultats de quelques études, le vert de malachite pourrait être considéré comme un promoteur de tumeur. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée

En 1992 il a été démontré au Canada que ce produit présente un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons traités par le vert de malachite [28]. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de formation de tumeurs au foie.

La toxicité aiguë du vert de malachite par voie orale a été déterminée chez le rat. Les symptômes observés sont notamment une diminution de l'activité motrice, des diarrhées et une piloérection. D'autres études, réalisées avec d'autres espèces et dans des conditions expérimentales différentes, fournissent des évaluations de la toxicité aiguë plus ou moins forte, du même ordre de grandeur que pour le rat.

Le vert de malachite est embryotoxique et induit des malformations des viscères et du squelette chez le lapin. En l'absence d'une relation dose/effet, les malformations observées peuvent être cependant la conséquence d'une toxicité maternelle suite au traitement.

Enfin, en raison de sa toxicité par inhalation et de son pouvoir irritant, le vert de malachite présente un danger pour l'utilisateur dans les piscicultures.

Il convient de noter que le vert de malachite présente un pouvoir très irritant pour l'œil (évaluation du pouvoir irritant chez le lapin) et semble également toxique par inhalation (étude de la toxicité aiguë par voie respiratoire). Ce point est à prendre en considération lors de la manipulation de ce produit par les utilisateurs [32,33].

II.7.2. Écarlate Solophényl BNLE (C.I. Direct Red 89)

L'Écarlate solophényl BNLE (rouge solophényl) est aussi appelé le C.I. Direct red 89, son numéro systématique est CAS : 12217-67-3 ; est un sel tétrasodique, sa formule moléculaire brute est $C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$ qui correspond à une masse moléculaire de 1176 g/mole (Tableau II-5).

C'est un colorant diazoïque, se présente sous forme de poudre rouge vif, soluble dans l'eau (solubilité égale à 60 g/L à 20 °C) ; sa combustion produit des gaz toxiques : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxyde d'azote, oxyde de soufre. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. L'écarlate Solophényl BNLE est utilisé abondamment dans l'industrie algérienne (la production textile de l'unité "Cotest") implantée dans la ville de Constantine (Est algérien). Ce produit synthétique est utilisé dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement : dans l'industrie de la soie, du coton, peut également être utilisé pour le cuir, le papier, la colle de l'impression direct et la teinture, l'impression de décharge et même dans de l'huile et de la graisse, de la couleur de la peinture [34].

Tableau II-5 : Caractéristiques physico-chimiques du l'écrlate Solophényl BNLE (Rouge Solophényl, Direct red 89) [35].

Identification		Propriétés	
Formule brute	$C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$	Masse molaire	1176 g/mol
N° CAS	[12217-67-3]	Solubilité	60 g/L (H ₂ O à 20 °C)
Apparence	poudre rouge vif		

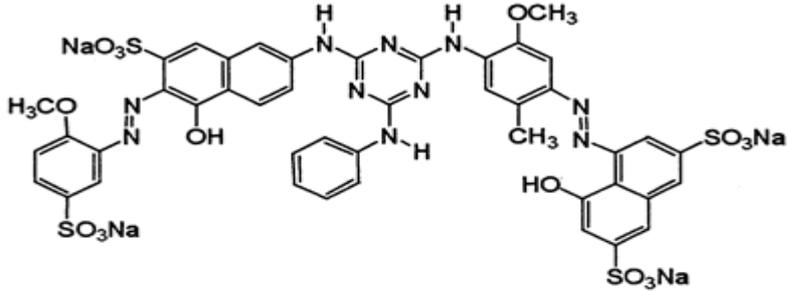


Figure II-2 : Structure du l'écrlate Solophényl BNLE (Direct red 89)

II.7.2.1. Toxicité du l'écrlate Solophényl BNLE

Une étude effectuée sur le recouplement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [36]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [37,38].

L'écrlate Solophényl BNLE n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [39,40], il Appartient à la classe des colorants azoïques. La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes et mutagènes pour l'homme et l'animal [38,41-43]. Des problèmes de santé très sévères ont été causés par la plupart des colorants azoïques [44-46], en l'occurrence, le problème d'allergie cutanée et pulmonaire et le grave problème des cancers cutanés et de la vessie.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P450) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïque est

accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl).

En 1978, des symptômes d'allergie respiratoire (un asthme et/ou une rhinite) ont été constatés chez des travailleurs du secteur de textile, dans les postes de la pesée et de mélange des colorants en poudre [47].

Le comité scientifique de la toxicité, de l'écotoxicité et de l'environnement (CSTEE), a confirmé que les risques cancérigènes présentés par les articles en tissu et en cuir teints au moyen de certains colorants azoïques sont préoccupants ; par conséquent, pour protéger la santé humaine, l'emploi des colorants azoïques dangereux (en concentrations détectables, c'est-à-dire supérieures à 30 mg/L), ainsi que la mise sur le marché de certains articles teints au moyen de ces colorants devraient être interdits.

II.8. IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES COLORANTS TEXTILES

De nos jours, la protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. Un volet important et vital concerne la préservation des ressources en eaux, en effet ces dernières sont menacées par une pollution diffuse et multiforme aggravée par le progrès dans le bien être de l'homme, une industrialisation redoutable et une démographie galopante.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et de d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Pratiquement, il a été enregistré que près de 125 à 150 L d'eau sont utilisées pour chaque kilogramme de produits textiles traités y compris les résidus de bain de préparation, teinture, lavage, trempage, finition et tronçonnage [48].

L'évaluation des risques liés à ces molécules colorantes repose sur une approche globale ne permettant pas de situer avec exactitude la nature des toxicités induites. Si les molécules colorantes ne sont pas elles-mêmes nécessairement toxiques à l'origine, leurs dérivés issus des processus de dégradation et de biodégradation pourraient l'être [49]. Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est : les rejets dans l'eau et leur charge chimique, la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

1. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantités trop importantes peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à

l'appauvrissement en oxygène et l'inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [11,49].

2. Un article textile teint avec un colorant à risque mal fixé présente des solidités de teintures plutôt faibles, ce qui peut entraîner, en cas de transpiration par exemple, un dégorgeement du colorant sur la peau. Dans ce cas, la liaison chimique azoïque est rompue et l'amine aromatique ainsi libérée est absorbée par l'organisme qui, par l'intervention des azoréductases (enzymes dégradant l'amine) va se concentrer dans la vessie et provoquer ainsi un risque de cancer [50].

3. Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [49,51,52].

4. L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L [53]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [11,49].

5. Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à éliminer par dégradation biologique naturelle [6]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

6. Si un organisme ne se dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [11,39,49].

7. Si plusieurs colorants ne sont pas directement toxiques, une portion significative de leurs métabolites le sera. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérogène apparaissent après

dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [11,39,49].

8. Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous- produit de chloration sont responsables du développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [11,39,49].

9. Les colorants commerciaux contiennent de 20 à 80 % de substances actives. Les colorants peuvent eux-mêmes contenir des polluants et des matériaux dangereux comme les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le chrome, le mercure et le cobalt. Dans la plupart des colorants, les métaux sont présents parfois comme impuretés. Cependant, ils sont fortement dangereux du fait de leur résistance absolue à la biodégradation et leur tendance à s'accumuler à des concentrations plus élevées, augmentant de ce fait leur toxicité aux êtres vivants [54,55].

II.9. NORMES ET RÉGLEMENTATION

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, la législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte. L'Algérie est comme tout les pays européens, elle a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (Tableau II-6) [56,57].

Tableau II-6 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [58].

Paramètres	Unité	Valeurs Limite	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
pH	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg/L	150	200
DCO	-	250	300
Matière décantable	-	0,4	0,5
Matière non dissoute	-	30	40
Oxydabilité	-	100	120
Permanganate	-	20	25

II.10. TRAITEMENT DES EAUX DES REJETS TEXTILES

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux.

En général, il existe deux méthodes d'épuration (Figure II-1) pour traiter les effluents colorés [59-62]:

✓ La première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement primaire spécifique (traitement physicochimique qui permet d'éliminer la pollution particulaire et/ou dissoute afin d'éliminer le maximum de pollution) [61, 63-65] et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique (par exemple du lagunage ou de la biofiltration) qui va assurer la dépollution chimique [61]. L'effluent pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique (traitement aérobie et anaérobie) [65-67] qui va terminer la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles [61].

✓ La deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire (oxydation)) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées [61,68,69].

Les colorants peuvent être éliminés avec une efficacité plus ou moins importante par des procédés physiques de traitement tel que l'adsorption sur charbon actif, la filtration, la floculation par des agents chimiques etc. Ces procédés sont cependant non-destructifs. Ils se limitent à un transfert des polluants organiques de la phase aqueuse à la phase solide. Les boues ainsi générées créent une pollution secondaire importante, nécessitant des opérations coûteuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

Les procédés de traitement biologique reposent sur des micro-organismes indigènes du sol pour la dégradation des polluants organiques. Les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont généralement bio-récalcitrants et résistent bien à la dégradation aérobie. La dégradation anaérobie des colorants azoïques est plus efficace, sans que la minéralisation totale soit possible. Elle donne naissance à des amines qui peuvent cependant être décomposés dans une seconde étape par des bactéries aérobiques.

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations, en particulier la chloration et l'ozonation, sont utilisés pour l'élimination efficace de certains colorants. Leur utilisation est cependant peu répandue à cause de la génération d'une pollution secondaire (formation de composés chlorés

cancérogènes pour le premier et de forts coûts d'équipement et de fonctionnement pour le second). Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérogènes. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais un autre type de procédé : les procédés d'oxydation avancée (POAs) répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Les POAs sont basés sur la génération des radicaux libres très réactifs et oxydants, particulièrement les radicaux d'hydroxyles, ont été employés avec un intérêt croissant dû au pouvoir oxydant élevé de ces derniers [61,67,70,71]. Ces procédés seront abordés dans le chapitre suivant.

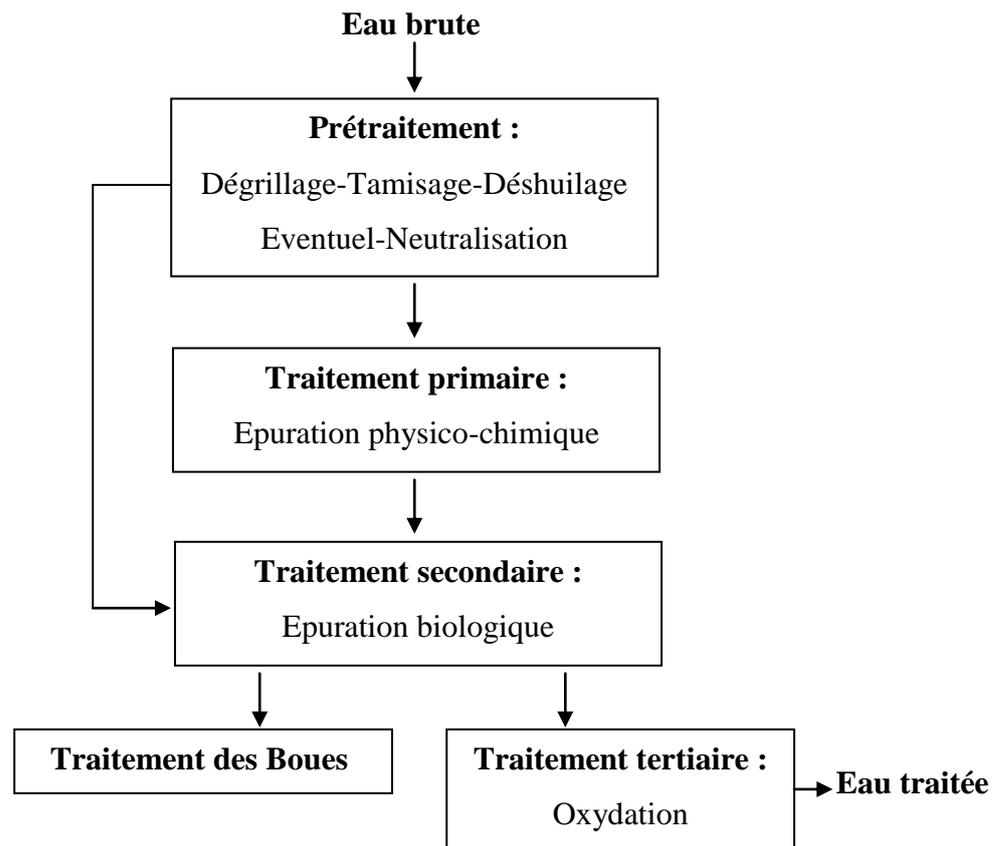


Figure II-3 : Schéma de procédé de traitement classique d'un rejet textile.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Daniel Fues, Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
- [2] Welham A., Theory of dyeing (and the secret of life). *J.Soc Dyes Colour.* 116, 140-143, 2000.
- [3] Brahim S., Dimitri X. Fiche VLR – Pigments & colorants, Elaboration des fiches techniques des valeurs Limites des Rejets industriels : pigments et colorants. Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) Rome, 2006.
- [4] Vipasiri V., Shaomin L., Jin B., Chris W K., Saint C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins, Elsevier, *Applied Clay Science*, 43, 465–472, 2009.
- [5] Defosse R., "colorant et pigments". *Technique de l'ingénieur.* A 3233, p 2-3.
- [6] Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491, 1986.
- [7] MSN encarta, http://fr.encarta.msn.com/encyclopedia_761557540/colorants.html.
- [8] Miocque M., Combet F. C., Moskowitz H. Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique, Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, 211-222, 1982.
- [9] Winnacker K., Kucheler L., *Chimie organique*, 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, p: 5-17, 1968.
- [10] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. the PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21, Rome October 2000.
- [11] Guivarch E.Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [12] Yao T.L., Weng C.H., Chen F. Y. Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology*, 64, 26-30, 2008.
- [13] Chenini H., *Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène*, Thèse doctorat: université Mentouri Constantine.
- [14] Dore M. *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Edition 1989 Paris.

- [15] Haubrichs R.. L'étude de pourpre : histoire d'une couleur, chimie et expérimentations. *Preistoria Alpina*, 40(suppl. 1) : 133-160, 2004.
- [16] Simont G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile 1982.
- [17] Griffiths J. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. 1984.
- [18] Colour Index, "Society of Dyers and Colourist and American Association of Textile Chemists and Colorist", 4th edition. Bradford and Research Triangle Park, NC, 2002.
- [19] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire magister, université mouloud mammeri, tizi ouzou, 22-23, 2012.
- [20] Donzé J.J., *Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur*, K 350, 2008
- [21] Lewis D.M., "Dyeing wool with reactive dyes", Chapitre 8 *Wool Dyeing*, Society of dyers and colourists, D.M. Lewis Ed. 1992.
- [22] Holme I., "Recent developments in colorants for textile applications", *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* 85, 243-264, 2002.
- [23] Needles H.L., *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- [24] Microsoft Corporation; colorants; Microsoft® Encarta®; 2009 [DVD].
- [25] Belegald J. Les colorants industriels, *Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris*. Editions techniques; pp 5.1987.
- [26] Crepy M.N., « Dermatoses professionnelles aux colorants », Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelles hôpital Cochin.NAI58,2004.
- [27] Gouranchat C. in "Malachite green in fish culture", *Ecole Vétérinaire ENVT, Nantes, France*, 142, 2000.
- [28] http://fr.wikipedia.org/wiki/vert_de_malachite.html.
- [29] Hameed B.H., T.W. Lee, Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 164, 468-472, 2009.
- [30] Meyer F.P., Jorgensen T.A. Teratological and other effects of malachite green on development of rainbow and rabbits. *Transactions of American Fisheries Society*. 112: 818-824, 1983.

- [31] Svobodova Z., Groch L., Flajshans M., Vykusova B., Machova J. The effect of long term therapeutic bath of malachite green on common carp. *Acta Vet. Brno*, 66 : 111-117, 1997.
- [32] Culp S.J, Blankenship L.R., Kusewitt D.F., Doerge D.R., Mulligan L.T. and Beland F.A. Toxicity and metabolism of malachite green and leucomalachite green during short-term feeding to Fisher 344 rats and B6C3F1 mice. *Chem. Biol. Interactions*, 122, 153-170, 1999.
- [33] Kobayashi H., Hidaka H., Kajia Y. Treatment of hepatocellular carcinoma by transarterial injection of anticancer agents in iodized oil suspension or of radioactive iodized oil solution. *The foundationActa Radiologica vol.27, (2)139-147*, 1986.
- [34] Macounova K., Krysova H., Ludvik J., Jirkovsky J., kinetics of photo-catalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *J. of photochemistry and photobiology A:Chemistry*, 153,273-282, 2003.
- [35] <http://www.worlddyevariety.com/wp-content/uploads/2012/07/Direct-Red-89.gif>.
- [36] Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y 1987.
- [37] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied srface science*, 167,51-58.2000.
- [38] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, 2000.
- [39] Zidani L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), *Mémoire Magister*, 2002.
- [40] Tangestaninejad S., Moghadam M., Valiollah Mirkhani V., Baltork I.M.P., Salavati H. Sonochemical and visible light induced photochemical and sonophotochemical degradation of dyes catalyzed immobilized on TiO₂ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry* 15, 815–822, 2008.
- [41] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human* 29 Lyon, France, 1982.
- [42] Combes R.D., Haveland-Smith R.B., *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) 101-243, 1982.
- [43] Brown M.A., Devito S.C., *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) 405- 414, 1993.

- [44] Sharma M.K., Sobti R.C., Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*, *Mutat. Res.*, 65, 27-38, 164, 2000.
- [45] Petek J., Glavic P., An integral approach to waste minimization in process industries, *Resour. Conser. Recycl.*, 17, 169- 88, 1996.
- [46] Knittel D., Schollmeyer E., Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles, *Eur. Water Pollut. Control.*, 6, 6-10, 1996.
- [47] Rosenberg N., Rousselin X. and Gervais P., Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, *Documents pour le Médecin du Travail*, 34, 111-114, 1988.
- [48] Bahadir K.K., Abdurrahman T.. Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and levafix blue CA reactive dye optimization through response surface methodology; *Journal of Hazardous Materials* 151:422–431, 2008.
- [49] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir Ghedira L., Mosrati R. ; Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement; *Journal of Water Science* 24:209-238, 2011.
- [50] <http://www.ifth.org/institut-textile/home.htm>.
- [51] Foussereau J. Contact dermatitis to basics Red 46. *Contact Dermatitis*, 22: pp.68-70, 1996.
- [52] Lizaso M.T., Moneo I., Garcia B.E., Acero S.Tabar A.I. identification of allergens involved in occupational asthma due to carmine dye. *Ann. Allergy Asthma Immunol*, 2000,84, pp.549-552.
- [53] Willmott S.A.B, Levine J., Richardson J. Adversarial planning in complex domains cite seer X beta, 158-169, 1998.
- [54] Hunger K.; *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Allemagne, 1-6, 626-631, 2003.
- [55] Errais E., Duplay J., Darragi F. Textile dye removal by natural clay – the case study of Fouchana Tunisian clay. *Environnemental Technology*, 2010, vol.31, Issue 4, pp.373-380.
- [56] *Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril 2006.*
- [57] Chergui S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université Paris-Est, 75-101, 2010.

- [58] Siedlecka E.M., Wieckowska A., Stepnowski P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by fenton's reagent, *J.Hazardous Materials*, 2007.
- [59] Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247–255, 2001.
- [60] Pokhel D., Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of the Total Environment*, Vol 333, p37-58, 2004.
- [61] Crini G., Bado P.M., *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [62] Tarr M.A.. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [63] Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., *Characterisation of textile wastewater a review*, *Environmental Technology* 15:917-929, 1994.
- [64] Zhenhu H., Hui C., Feng J., Shoujun Y., *Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 173, p292–297, 2010.
- [65] Errais E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques*. Thèse Université de Strasbourg, France, 75-86, 2011.
- [66] Annadurai G., Juang R.S., Lee D.J., *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*, *J. Hazard. Mater. B* 92, 263–274, 2002.
- [67] Willmott N.J., Guthrie J., Nelson G., *The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent*, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 114, 38-41, 1998.
- [68] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E.. *Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis*, *Desalination*, V 78, n° 2, p257-277, 1990.
- [69] Gaid A., *Traitement des eaux usées résiduelles*, *Techniques de l'Ingénieur*, C 5 220 V2, 2008.
- [70] Erswell A., Brouckaert C.J., Buckley C.A., *The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology*, *Desalination* 143 243-253, 2002.
- [71] Kestioglu K., Yonar T., AZBAR N., *Feasibility of Physico-Chemical Treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a Means of Pretreatment of Olive Mill Effluent (OME)*, *Process Biochemistry* 40, 2409-2416, 2005.

Chapitre III

LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différents procédés d'oxydation avancée «POAs» qui servent à l'élimination des colorants et des matières toxiques, en présentant leurs principes, leurs avantages et désavantages.

III.1. INTRODUCTION

La présence des polluants émergents dans l'environnement constitue un sujet de préoccupation pour la plupart des pays industrialisés. Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées.

Les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont consacré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « procédés d'oxydation avancés (AOPs pour *Advanced Oxidation Process*) ». Ces POAs ont été très largement étudiés ces trois dernières décennies. Ils sont adaptables à la plupart des activités industrielles qui doivent faire face à des rejets gazeux, liquides ou solides, pour des secteurs aussi variés: le textile (colorants), les polymères et les peintures, la papeterie, l'imprimerie, la pharmacie, le cosmétique, les industries agroalimentaires, le pétrole, la sérigraphie, la mécanique, les traitements de surface. La particularité de ces procédés tient à la génération « in situ » dans le milieu aqueux des entités radicalaires, notamment, les radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ qui sont des espèces très réactives et très oxydantes susceptibles de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en dioxyde de carbone, eau et composées minérales, ou au moins conduit à des produits intermédiaires le plus souvent inoffensifs. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) sont généralement plus performants, bien que certains d'entre eux produisent également des sous-produits réfractaires et que la dépense énergétique et/ou en réactifs supplémentaires est souvent un frein à leur utilisation industrielle.

III.2. OXYDATION ET RÉACTIFS OXYDANTS

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

opérations de base pour lesquelles l'oxydation chimiques peu apporter une contribution importante.

III.2.1. Chimie des oxydants

Les principaux agents oxydants utilisés dans l'oxydation chimique sont [1]:

- **Le chlore** : est un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection de l'eau. Il est doué d'un pouvoir oxydant très important favorable à la destruction des matières organiques. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- **L'oxygène** : c'est l'oxydant le plus simple mais, c'est aussi, le moins puissant. Il possède un pouvoir oxydant limité dans les conditions normales de traitement et d'épuration des eaux. Il permet l'oxydation de certains micros polluants inorganiques comme le fer ferreux et les sulfures.
- **L'ozone** : c'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire. L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques. C'est un oxydant puissant qui attaque de façon sélective les doubles liaisons et certains groupements fonctionnels dans les molécules exposées, d'où l'ozonation est une technique utilisée pour éliminer les composés organiques dans les eaux.
- **Le permanganate de potassium** : est un oxydant moyennement puissant. Il est utilisé pour oxyder le fer et le manganèse dans les usines de traitement d'eau de consommation provenant de puits artésiens. Il produit une réaction très exothermique lorsqu'il est mélangé avec la glycérine. Il peut alors produire une combustion spontanée qui peut fondre le verre et un grand nombre de récipients.
- **Le peroxyde d'hydrogène** : En 1818 Thénarda a découvert un composé incolore, d'une viscosité supérieure à celle de l'eau, qui comporte deux liaisons O-H dans deux plans presque perpendiculaires ; c'est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), appelé aussi eau oxygénée, est le premier de la série des peroxydes avec une liaison O-O faible entre deux groupements symétriques de même électronégativité, il est aussi bien connu en tant qu'agent d'oxydation efficace vis-à-vis des polluants organiques environnementaux. Il est largement appliqué dans le traitement des eaux usées. Son utilisation est basée sur la formation d'un réactif très puissant ; le radical hydroxyle ($HO\cdot$, $E^\circ = 2,8 \text{ V/ENH}$) par la dissociation du peroxyde d'hydrogène.
- **Le persulfate de sodium ou de potassium (PS)** : Les persulfates sont des oxydants forts utilisés dans des domaines très variés comme, par exemple, dans l'initiation des réactions de

polymérisation, la clarification des piscines, le décapage des cheveux, l'analyse du carbone organique totale (COT) et autres procédés industriels. Lorsque le sel de persulfate se dissocie dans l'eau, il forme l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$). Les ions persulfate sont généralement fabriqués sous forme de sodium ($Na_2S_2O_8$), de potassium ($K_2S_2O_8$) et de sels d'ammonium [$(NH_4)_2S_2O_8$]. L'ion persulfate est l'oxydant le plus puissant de la famille des composés peroxydes et l'un des plus forts oxydants utilisés dans l'assainissement. Son potentiel standard de réduction a été évalué à une valeur proche de deux ($E^\circ = 2,01$ V/ENH), par rapport à 1,77 V/ENH pour le peroxyde d'hydrogène. Ce potentiel est plus élevé que le potentiel redox de l'ion permanganate (MnO_4^-) $E^\circ = 1,67$ V/ENH, mais légèrement inférieur à celui de l'ozone (2,07 V/ENH). En conséquence l'ion persulfate est un oxydant, actuellement utilisé pour l'oxydation chimique *in situ* (ISCO) pour transformer les contaminants des eaux souterraines ou les contaminants des sols en espèces chimiques moins nocives [2].

L'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. En effet, les procédés d'oxydation avancée [3, 4] ont fait face à de telles difficultés.

III.3. PROCÉDÉS RADICALAIRES ET RÉACTIVITÉ

III.3.1. POA et principes de base

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont été définis en 1987 par Glaze [5,7] comme des techniques de traitement des eaux ayant lieu à des températures et pression ambiantes. Ces procédés sont basés sur l'utilisation d'un oxydant comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène en association avec un agent d'activation comme le rayonnement UV, un sel de fer ou l'utilisation des méthodes physiques comme les faisceaux d'électrons, la radiolyse, les ultrasons, pour générer des espèces radicalaires fortement réactifs, très majoritairement les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), qui oxydent une large gamme de polluants organiques d'une manière rapide et non sélective [8-15]. Ces derniers peuvent être produits par différents procédés: chimiques, photochimiques, électrochimiques, sonochimique, radiolytique ou techniques de décharge [16]. Les POAs sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [17]. Leurs avantages sont les suivants [6,18-22] :

- Les POA sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques;
- Les POA sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO_2 , H_2O et sels minéraux;
- Les POA produisent des sous produits peu dangereux;

- Les POA ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants;
- Les POA peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal.

Chaque procédé a des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont [8]:

- La consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteux, pour traiter des polluants très concentrés;
- Ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes;

Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (*in situ*) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs ayant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques.

Le tableau III-1 présente le potentiel redox de divers oxydants. Le potentiel redox mesure l'aptitude qu'a une substance (oxydant) à accepter un électron provenant d'un donneur d'électron. Plus le potentiel est élevé, plus grande est l'affinité de l'accepteur envers les électrons. En effet, plus le potentiel d'un oxydant est élevé, plus celui-ci est puissant.

Tableau III-1: Potentiels redox de divers oxydants [23].

Oxydant	E°(V/ENH)
Fluor (F ₂)	3,03
Radical hydroxyle (·OH)	2,80
Radical sulfate (SO ₄ ^{·-})	2,60
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Anion persulfate (S ₂ O ₈ ²⁻)	2,01
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate (MnO ₄ ⁻)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,50
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
Chlore (Cl ₂)	1,36
Dibrome (Br ₂)	1,09

Le tableau III-1 montre que les radicaux ·OH et SO₄^{·-} sont les espèces chimiques ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Ils sont d'ailleurs les espèces chimiques les plus oxydantes, après le fluor (E° = 3,03V/ENH à 25 °C).

III.3.2. Génération des radicaux $\cdot\text{OH}$

III.3.2.1. Réactivité des radicaux $\cdot\text{OH}$

Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, ce qui lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, ils sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens.

Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ sont produits dans les POA pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants. Contrairement à la molécule d'oxygène appelée oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont extrêmement puissants, très actifs et non sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant. La constante cinétique de réaction d'ordre deux (k) des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus est comprise entre 10^7 et 10^{10} L.mol⁻¹ en solution aqueuse [16]. Le temps de demi-vie des radicaux $\cdot\text{OH}$ est estimé de l'ordre de 70 ns dans l'eau et leur rayon de diffusion est d'environ 20 Å [17]. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent plus rapidement sur les substances aromatiques porteuses des groupements activants (-OH, -CH₃) que sur celles substituées par des groupements désactivants (-NO₂, -COOH), et réagissent plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec les composés aliphatiques. Ils présentent une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation, réagissent plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire et réagissent plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les polysubstitués.

Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité: la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) ainsi que les effets stériques. Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire.

Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, $\cdot\text{OH}$ peut réagir préférentiellement avec les substituant et les facteurs statistiques sont aussi très importants.

Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences [24] :

- Ne pas induire de pollution secondaire.
- Ne pas être toxique.

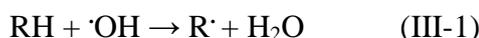
- Ne pas être corrosif pour les équipements.
- Être le plus rentable possible.
- Être relativement simple à manipuler.

III.3.2.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux $\cdot\text{OH}$

Les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ peuvent dégrader les composés organiques selon trois mécanismes principaux :

III.3.2.2.1. Abstraction d'un atome d'hydrogène

C'est la formation d'un radical organique et une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées (par élimination d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H).



Le radical libre $\text{R}\cdot$ réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy $\text{ROO}\cdot$, initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant:



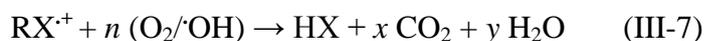
III.3.2.2.2. Addition électrophile sur la double liaison

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyles alkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



III.3.2.2.3. Transfert d'électrons

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou par un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ.



III.3.2.3. Réactions parasites

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent avec les composés organiques et leurs constantes de vitesses approchant les limites du contrôle des réactions par diffusion ($10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) ce qui implique que les taux d'oxydation sont essentiellement limités par les taux de disparition des $\cdot\text{OH}$ dans des réactions parasites. Ces radicaux sont consommés en milieu aqueux par le contaminant, des composés inorganiques tels que ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Fe^{2+}) et /ou les réactifs eux-mêmes (O_3 , H_2O_2 , Fe^{2+}) (Tableau III-2). Ces réactions parasites affectent l'efficacité du traitement en entrant en compétition avec les réactions de dégradation des polluants organiques.

Tableau III-2: Réaction de compétition impliquant la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des ions minéraux et affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire [25-28].

Réactions	$k'_{\text{OH}} (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$	$3,5 \times 10^8$
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$6,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2$	$2,0 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$
$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3\cdot^-$	$3,9 \times 10^8$
$\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{O}_2$	$9,7 \times 10^7$
$\cdot\text{OH} + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{HPO}_4\cdot^- + \text{OH}^-$	$1,5 \times 10^5$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{HPO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}$	10^7
$\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HOCl}\cdot^-$	$4,3 \times 10^9$
$\text{H}^+ + \text{HOCl}^- \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,1 \times 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_2\cdot + \text{OH}^-$	$1,0 \times 10^{10}$
$\cdot\text{OH} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}\cdot + \text{OH}^-$	$1,1 \times 10^9$
$\cdot\text{OH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}\cdot + \text{HOI}$	$1,1 \times 10^{10}$

III.3.2.4. Procédés régénérant des radicaux $\cdot\text{OH}$

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons : POA basé sur la photolyse du H_2O_2 (UV/ H_2O_2), POA basé sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), POA basé sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), POA basé sur l'utilisation de semi-conducteurs

(TiO₂/UV), POA basé sur l'irradiation par les ultrasons (sonolyse) et POA basé sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

III.3.2.4.1. Procédés basé sur l'ozonation

a. Ozonation simple (O₃)

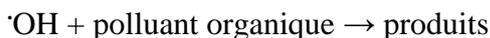
L'ozone a été découvert en 1839 par C.F. Schombain [29]. C'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Bien qu'il ait un excellent potentiel redox, l'ozone est moins utilisé pour l'oxydation chimique *in situ*, car il est souvent difficile à gérer sur le site. L'ozone doit être produit à l'aide d'un générateur dont le taux journalier de production est faible. De plus, la solubilité de l'ozone gazeux est beaucoup plus faible que celle du peroxyde [30,31]. L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : ·OH (radicaux hydroxyles), O₂^{·-} (radical superoxyde), HO₂[·] (Radical hydroperoxyde), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité de O₂^{·-} et de HO₂[·] avec les composés organiques étant moins importante. L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres [32].



L'emploi de l'ozone avec les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [24].

b. Procédé O₃/UV

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H₂O₂ qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles. Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux ·OH. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux ·OH sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :



Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et la transmissivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution empêchent les rayonnements UV de bien pénétrer dans la solution [33,34].

c. Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Cette technique est basée sur la combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène, et constitue une manière efficace qui permet d'augmenter la production du radical hydroxyle. Dans ce système, les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [35]. La réaction de H_2O_2 avec O_3 est lente, mais celle de l'anion HO_2^- est rapide.



Même si ce procédé soit plus efficace que l'ozonation, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [36,37]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreux paramètres tels que le pH, la température, la présence des réactions parasites consommant les $\cdot\text{OH}$ et le type de polluant [38].

d. Procédé ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier des radicaux hydroxyles. La photo-peroxonation permet une minéralisation rapide des composés organiques. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement des eaux usées de pH variables; colorées ou troubles. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement chargés de polluants. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O_3 dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques. En effet, ce procédé est constitué de deux systèmes UV/ H_2O_2 et UV/ O_3 [39]:



III.3.2.4.2. Procédé basé sur la photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2)

La photolyse de H_2O_2 (système UV/ H_2O_2) est intéressante car elle est relativement peu coûteuse comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H_2O_2 par UV avec

une plage de longueurs d'onde inférieures à 300 nm, appelé en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV). Cela provoque la rupture de la liaison O-O (rupture homolytique de H₂O₂) pour former deux radicaux hydroxyles [40,41].

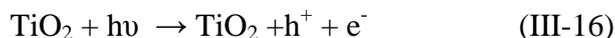


La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe. L'inconvénient le plus important de ce procédé et la très faible valeur du coefficient d'absorption de H₂O₂ comparé à celle de l'ozone. Mais le coût du processus (traitement) peut être multiplié si les eaux contiennent une turbidité importante. En effet, les composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter l'irradiation des rayons UV.

III.3.2.4.3. Procédé basé sur la photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)

La dépollution par la photocatalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO₂, ZnO, ZnS, CeO₂, BaTiO₃ et CdS. L'oxyde de titane TiO₂ est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique, une activité photocatalytique dans un large domaine de pH et un prix très intéressant. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment certains colorants [42,43]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [44-46].

Une source lumineuse ($\lambda < 400$ nm) induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO₂ [39]:



Les trous h⁺ réagissent avec les donneurs d'électron (molécules d'eau ou ions OH⁻ adsorbés à la surface du semi-conducteur) pour produire des radicaux ·OH:



Les électrons excités "e⁻" réagissent avec les accepteurs d'électrons (oxygène dissous, H₂O₂, O₃,...) pour produire des radicaux superoxydes O₂[·]:



III.3.2.4.4. Procédés basés sur l'irradiation par ultrason (sonolyse)

L'irradiation d'une solution aqueuse par les ultrasons provoque plusieurs transformations chimiques et physiques :

- Amélioration du transfert de matière.
- Phénomènes chimiques, avec l'augmentation de température et de pression (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés HO_2^{\cdot} , OH^{\cdot} .

Ce procédé est intégré dans la liste de POA. La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- Pyrolyse dans les bulles de cavitation
- Oxydation par les radicaux OH^{\cdot} formés lors de la sonolyse de l'eau:



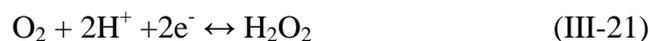
L'inconvénient de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, ce procédé est rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de la photocatalyse et l'électro-Fenton [39].

III.3.2.4.5. Procédés électrochimiques

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique à un électrolyte contenant du peroxyde d'hydrogène [47].

Plusieurs facteurs peuvent affecter la vitesse de la réaction, la chaleur, le courant, la configuration des électrodes et leur composition. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité.

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés en solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyles sont générés directement à la surface d'une électrode telle que PbO_2 ou diamant dopé au bore (BDD) par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé électro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux (Eq. III-21, III-22 et III-23) [48].





Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée ont montré leur capacité à éliminer efficacement les polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physico-chimiques (pesticides, herbicides, chlorophénols, colorants, antibiotiques, etc.) [49-52]. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement complet pour minéraliser complètement les composés organiques [53]. Cañizares et al. [54] ont montré le traitement électrochimique des eaux usées contenant du 4-Nitrophénol en utilisant des anodes de diamant dopé avec du bore permettant une minéralisation complète. Ces auteurs ont mis en évidence que la première étape d'oxydation de ce produit était la libération du groupe nitreux du cycle aromatique, avec formation de phénol et quinones lesquels étaient oxydés ultérieurement en acides carboxyliques et par la suite en dioxyde de carbone.

III.3.2.4.6. Procédés basés sur le réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Parmi les procédés d'oxydation avancée, le réactif de Fenton a fait ses preuves pour la dégradation des contaminants organiques. La production des radicaux $\cdot\text{OH}$ à partir du réactif de Fenton est un processus identifié depuis les années 30. Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du 19^{ème} siècle. Initialement décrit par Henry J.H. Fenton en 1897, pour l'oxydation du fer ferreux par le peroxyde d'hydrogène, c'est quarante ans plus tard, que Haber et Weiss (1934) ont déterminé que l'espèce majoritaire responsable de l'oxydation à $\text{pH} < 3$ était le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ [55,56].

Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le Fer est le métal le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexes solubles ou bien suspensions d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages, brouillard, pluie). Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes [57,58]. Dans le compartiment aquatique, sa concentration peut varier de 0,2 nmol.L⁻¹ dans les eaux de surface des océans à 400 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les nuages urbains pollués. Dans certaines eaux de ruissellement, particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

De nos jours, le Fenton est souvent utilisé pour traiter des effluent provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce procédé a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [57,59]. Il permet de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation. En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols.

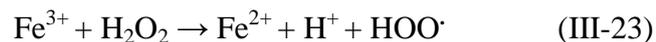
a. Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) ou Fer (III) sur le H₂O₂

Le système (H₂O₂/Fe²⁺ ou H₂O₂/Fe³⁺) est connu sous le terme de réactif de Fenton [55]. De nombreux travaux sont basés sur ce système réactionnel [57-61].

Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques [62]:

- Les radicaux hydroxyles produits dans les équations (III-21 et III-23) réagissent très rapidement,
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement,
- Les produits finaux de dégradation (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire.

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur. En présence de Fe²⁺, le peroxyde d'hydrogène se décompose en ·OH et OH⁻ (Eq. III-21). Les ions ferreux Fe²⁺ peuvent aussi réagir avec les ·OH pour donner OH⁻ (Eq. III-22). Les ions ferriques Fe³⁺ générés peuvent être réduits par réaction avec le H₂O₂ en excès pour former des ions ferreux Fe²⁺ et les radicaux HOO· (Eq. III-23). A leur tour, les radicaux HOO· peuvent réagir avec Fe³⁺ pour former O₂ (Eq. III-24), et HO₂⁻ (Eq. III-25).



Ce procédé a connu plusieurs contraintes pour garder en continu le milieu riche en peroxyde d'hydrogène, le manque de régénération du catalyseur nécessite l'ajout constant de réactifs, ce qui augmente le coût de traitement. Le radical hydroxyle est non sélectif; et donc

peut être consommé dans des réactions avec n'importe quel composé organique ou organométallique.

Le taux de réaction est limité par le taux de génération du radical $\cdot\text{OH}$ qui est directement liée à la concentration de H_2O_2 et de fer en solution. En absence de composés organiques, le radical $\cdot\text{OH}$ généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène (Eq. III-26). En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyle peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical $\text{R}\cdot$ (Eq. III-27).



b. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

- *Effet du pH*

La nécessité d'acidifier le milieu est souvent mentionnée comme un des principaux inconvénients de la réaction de Fenton. Cela signifie non seulement des coûts supplémentaires, provenant de la consommation de réactifs pour l'acidification et la neutralisation ultérieure, mais aussi une augmentation de la charge en sels de l'eau traitée.

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH autour de 3 (entre 2,5 et 3,5) [63-65]. En effet, les ions ferriques se précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique pour des valeurs de pH supérieures à 4. En dessous du pH 2,5 trois mécanismes peuvent diminuer l'efficacité de la réaction [66] :

- Formation de complexes ferreux.
- Inhibition de la vitesse de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 .
- Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\cdot\text{OH}$ par H_2O_2 .
- Formation d'ion oxonium H_3O^+ qui est moins réactif vis à vis de Fe^{2+} que H_2O_2 .

- *Effet de température*

La température améliore la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton (selon la loi d'Arrhénius), mais elle favorise aussi la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C . Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température, mais en général, les températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées [67].

- *Effet de la concentration du catalyseur*

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+}) dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence

d'une forte concentration de catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité du procédé à cause de la réaction parasite entre $\cdot\text{OH}$ et Fe^{2+} [68,69].

- **Effet de la concentration de H_2O_2**

L'influence de la concentration d'oxydant sur la cinétique a été étudiée par plusieurs auteurs et leurs conclusions peuvent être résumées par le fait qu'il existe une plage de concentrations bien définie pour le peroxyde d'hydrogène : une concentration trop faible conduit à une réduction de la vitesse de réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant. La connaissance de la quantité à consommée de H_2O_2 permet de prévoir l'évolution de la réaction Fenton [70,71], et une addition contrôlée de peroxyde d'hydrogène pourrait conduire au degré de minéralisation désiré. L'optimisation de la quantité de peroxyde dépend fortement du substrat à oxyder et de sa concentration. Un excès de réactif pourrait atténuer la réaction d'oxydation, car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

c. Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence d'excès de H_2O_2 par $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$) d'où son ajout continu en cours de traitement,
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH,
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques,
- La production
- d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
- Consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ par des réactions parasites.

Un pH de 3 est un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser ce procédé Fenton.

D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s'agit de procédé Fenton-like.

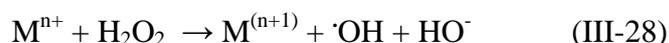
III.3.2.4.7. Procédés Fenton-like

Des variantes du système Fenton existent dans lesquelles l'ion ferreux est remplacé par d'autres cations tels que Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} . Ces systèmes sont souvent dénommés réactions de types « Fenton-like » [72-74].

Le traitement par le réactif de Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques.

Cette technique est simple, rapide et très efficace : si les concentrations des réactifs ne sont pas limitées, les composés organiques peuvent être complètement minéralisés [75].

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



Dans cette équation, n est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe), le chrome Cr(VI), le titane (Ti), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co) et l'aluminium (Al). Les catalyseurs les plus utilisés après le fer sont le cuivre et l'aluminium [76].

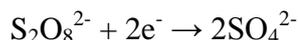
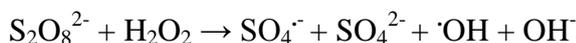
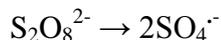
Dans les procédés Fenton-like, les catalyseurs d'oxydation sont principalement les métaux et les sels des métaux des groupes VII et VIII [77]. Plusieurs études ont été faites pour améliorer ce système en phase homogène ou hétérogène en utilisant différents types de solides comme catalyseurs. Exemple : il a été utilisé pour le traitement des composés récalcitrants, comme certains colorants [78], l'EDTA [79] ou les dérivés de phénol [80,81]. Dans notre travail, l'hétéropolyanion de type Dawson incorporé du fer est utilisé comme catalyseur pour activer la formation de radicaux hydroxyles à partir de H_2O_2 .

III.3.3. Génération des radicaux $\text{SO}_4\cdot^-$

III.3.3.1. Réactivité des radicaux $\text{SO}_4\cdot^-$

Le persulfate est un oxydant utilisé plus récemment dans le traitement des sols et des nappes pollués. C'est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement Fe^{2+}) ou de H_2O_2 , par l'augmentation de la température ($>45^\circ\text{C}$), du pH (>10) ou bien par des radiations UV. L'activation provoque la formation des radicaux $\text{SO}_4\cdot^-$. Le persulfate peut donc réagir par oxydoréduction ou par voie radicalaire (Tableau III-3).

Tableau III-3: Mécanismes de réaction du persulfate

Réaction d'oxydoréduction

Réactions radicalaires


Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est un puissant oxydant ($\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$) qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques [82-84] puisque son pouvoir oxydant est proche de celui du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ [85]. Huie et al. [86] ont déterminé son potentiel d'oxydation 2,4 V/ESH à 25 °C alors que Liang et Bruell [87] trouvent une valeur de 2,6 V/ESH à 25 °C. Ainsi, la réaction avec le radical sulfate est 10^3 à 10^5 plus rapide que celle avec le persulfate [88].

Dogliotti et Hayon [89] ont montré la formation des radicaux sulfates par photolyse. En effet, ils ont montré qu'il présentait un maximum d'absorption à 445 nm.

Les radicaux sulfates sont des meilleurs oxydants que les radicaux hydroxyles surtout à pH neutre si l'on compare leurs potentiels d'oxydo-réduction [90].

III.3.3.2. Avantages du persulfate par rapport aux autres oxydants

Le persulfate, chauffé ou non, offre de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants.

III.3.3.2.1. Comparaison avec l'ozone et le peroxyde

Comparé au peroxyde d'hydrogène et à l'ozone, le persulfate présente trois principaux avantages :

- Le persulfate catalysé par la chaleur produit le radical sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) qui a un potentiel redox aussi élevé que celui du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) produit par le peroxyde d'hydrogène et l'ozone. Cependant, le radical sulfate a une demi-vie plus longue, et est plus stable que le radical hydroxyle [91];
- Le persulfate non catalysé a une durée de vie souterraine significativement plus longue que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [92];

La grande solubilité du persulfate ainsi que sa stabilité dans des conditions souterraines normales lui permet d'être amené plus efficacement que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène dans la zone contaminée afin de réagir avec les contaminants [93].

III.3.3.2.2. Comparaison avec le permanganate

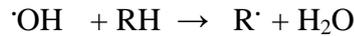
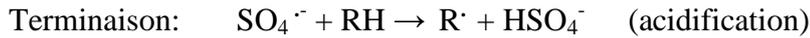
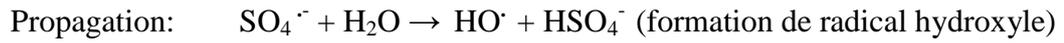
Le persulfate possède également certains avantages face au permanganate de sodium ou de potassium :

- Le persulfate chauffé est un oxydant doté d'une très grande réactivité et il est capable d'oxyder tous les contaminants organiques. Par contre, le permanganate ne réagit pas avec certains contaminants organiques volatiles (COV) tel que le benzène. Ainsi, le persulfate offre l'avantage de réagir aisément avec le benzène et peut donc être utilisé lors d'un déversement d'hydrocarbure;
- Le persulfate est disponible sous forme d'un sel de sodium qui a une solubilité jusqu'à 560 g/L. Les sels de permanganate de sodium et de potassium atteignent, à 20°C, une solubilité de 400 g/L et de 64 g/L respectivement. Le persulfate permet donc d'injecter dans l'aquifère une charge massique plus élevée que le permanganate.
- Le persulfate non catalysé peut devenir plus économique que le permanganate lors de la décontamination des sols et aquifères avec une teneur en carbone organique total (COT) élevée. Contrairement au permanganate, le coût de décontamination à l'aide du persulfate est peu influencé par la demande du sol en oxydant (SOD), car le persulfate non catalysé ne réagit pas facilement avec la matière organique du sol ;
- Les produits obtenus suite à l'oxydation d'un contaminant à l'aide du persulfate sont complètement solubles et n'obstruent pas les pores. Par exemple, l'oxydation du TCE (trichloréthylène) avec du persulfate produit de l'acide chlorhydrique (HCl) soluble dans l'eau, comparativement au permanganate qui produit des oxydes de manganèse insolubles (MnO₂) qui provoquent une diminution de la conductivité hydraulique. Les deux réactions produisent également du dioxyde de carbone (CO₂) [94].

III.3.3.3. Méthodes d'activation du persulfate

Puisque l'oxydation par le persulfate à des températures ambiantes n'est pas efficace, plusieurs méthodes mises en œuvre pour permettre sont activation. Ces méthodes permettent d'accélérer grandement le taux d'oxydation. Des espèces hautement réactives comme le radical sulfate peuvent être produites par activation des ions persulfate via différentes voies d'activation (activation thermique, décomposition par un métal, irradiation par les UV, réaction avec des espèces réductrices, radiolyse,...). Ce radical pourrait être généré par la scission de la liaison peroxyde de l'ion persulfate $^- [O_3S-O-O-SO_3] ^-$. Quand le radical est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou la minéralisation du composé organique comme il est présenté ci-dessous [95]:



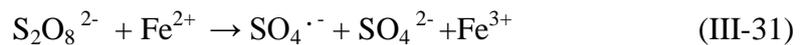


III.3.3.3.1. Activation par les métaux

Les métaux sont des activateurs qui permettent d'initier la production du radical sulfate [96]. Dans le cas des métaux de transition (Fe, Co, Ag, Cu,...) notamment les métaux divalents (M^{n+}), l'ion persulfate est activé par un transfert d'électron similaire à la réaction d'initiation Fenton [97]. Durant l'activation par les métaux, ces derniers sont impliqués à la fois dans la génération et dans l'inhibition de ces radicaux, il faut donc trouver les conditions optimales pour l'ajout des métaux.



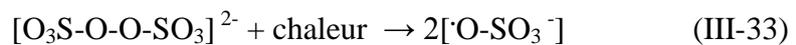
Les métaux les plus utilisés dans les applications in situ le Fe^{2+} et Fe^{3+} grâce à leurs abondances dans la nature, mais il faut optimiser leurs quantités d'ajout car s'ils sont en excès, la 2^{ème} réaction sera favorisée et on diminuera la réactivité du système [98].



D'autres métaux tels le cuivre, l'argent et le manganèse peuvent également être utilisés.

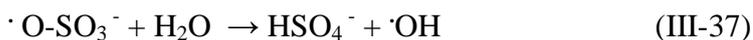
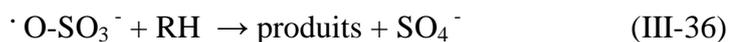
III.3.3.3.2. Activation thermique

Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique (30-100°C) [92], il en résulte une coupure homolytique de la liaison entre les deux atomes d'oxygène (O-O) pour former l'ion radical sulfate. Cette liaison O-O, a une énergie de 120 à 140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [99,100].



Cette énergie de liaison relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à température ambiante et ce dernier présente des capacités limitées pour oxyder les composés organiques dans ces conditions [101,102]. Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de réactions radicalaires qui génèrent plusieurs autres molécules oxydantes, dont des radicaux libres organiques, pouvant participer à la dégradation du composé. Des chercheurs en 2009 proposent un mécanisme de la décomposition d'ion persulfate en solution aqueuse en présence de polluant organique [103,104].





Des expériences d'activation thermique de persulfate ont été faites entre 23 et 130°C [100-104]. Il a été montré qu'en augmentant la température, la vitesse de réaction augmente.

Pour l'activation avec la température, on cite quelques exemples. Nadim et al. [82], ont étudié la dégradation de PAH par le persulfate activé thermiquement (20 à 40°C) et en présence de Fe^{2+} et ont constaté que tous les PAH (priority polycyclique aromatic hydrocarbons) ont été dégradé vers $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (la limite de détection de l'appareil GC/MS). Par ailleurs, Huang et al. [92], ont étudié la dégradation de 59 composés volatils avec le même procédé et ils ont trouvé qu'il est très efficace pour la plupart des composés, comme les BTEX (Benzène-Toluène-Ethylbenzène-Xylènes), éthylènes chlorés, chlorobenzènes qui étaient très dégradables. Yang et al. [100] ont dégradé Acide orange 7 en présence de persulfate lorsque la température dépasse 50°C, et la dégradation s'est montrée plus efficace en augmentant la température jusqu'à 80°C (décoloration de 99%) tandis que ce n'est pas le cas avec H_2O_2 ni pour PMS (peroxymonosulfate) (dégradation de 18% à 80°C).

III.3.3.3.3. Activation par photolyse

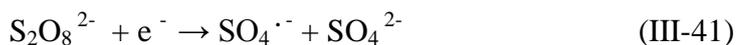
Parmi les différents types de combinaisons avec les procédés d'oxydation avancés (POAs), on trouve les procédés photochimiques basés sur l'utilisation des différents oxydants forts, tels H_2O_2 , O_3 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, associés avec l'irradiation UV. La combinaison $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ est adaptée à la minéralisation de polluants organiques dans les milieux aqueux. La photolyse des ions persulfate conduit à la formation de deux radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [105].



Les longueurs d'onde de photo transformation rencontrées pour l'activation de persulfate sont comprises entre 193 et 351 nm. Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm avec $\epsilon = 220 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [106]. Herrmann H. [107] a reporté des valeurs des coefficients d'absorption molaire de la photolyse de persulfate par UV à 248, 308 et 351 nm qui sont de $27,5 \pm 1,1$; $1,18 \pm 0,05$ et $0,25 \pm 1,01 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, respectivement, et que la formation des radicaux sulfates diminue avec l'augmentation des longueurs d'onde. Le rendement quantiques de formation du radical sulfate par photolyse du persulfate a également été déterminé par différents auteurs.

III.3.3.3.4. Activation par l'électron

La réaction d'un électron avec l'ion $S_2O_8^{2-}$ peut aussi l'activer et conduire à la formation d'un radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$ et d'un anion sulfate.



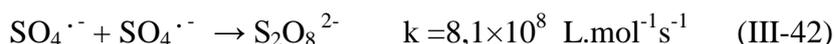
De nombreuses études récentes montrent l'effet bénéfique de l'ajout de persulfate dans le procédé d'oxydation avancée par photocatalyse : UV/TiO₂ [108,109].

III.3.3.4. Stabilité des radicaux sulfates en solution aqueuse

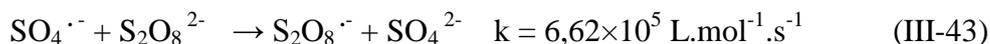
L'activation où la décomposition d'ion persulfate en solution aqueuse est une étape très importante pour former le radical sulfate. Grâce à sa grande réactivité et sa stabilité le radical sulfate permet aux POAs d'être efficaces pour l'élimination des composés organiques présents dans l'environnement.

Le mécanisme de décomposition du persulfate en l'absence de soluté n'a été que relativement peu étudié et celui-ci n'est pas entièrement élucidé. La décroissance de la concentration en radicaux sulfate peut être décrite par les réactions [110,111] :

Réaction bimoléculaire :



Réaction avec l'ion persulfate:



Réaction avec l'eau:



III.3.3.5. Mode d'action du radical sulfate

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition sur double liaison
- Transfert d'électron

III.3.3.5.1. Réactivité avec les composés organiques

a. Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical $SO_4^{\cdot-}$, comme $\cdot OH$, réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins, $SO_4^{\cdot-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituant [93]. D'après Neta et al. [112] et Steenken et al. [113], le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

b. Réactivité avec les alcools

Levey et Hart [114] proposent un mécanisme en chaîne pour l'oxydation des alcools par les radicaux sulfate.

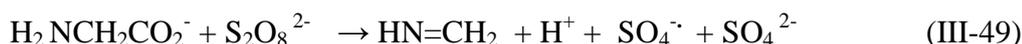


Ce mécanisme a été confirmé pour l'oxydation du méthanol [2]. Ce mécanisme également proposé par Willing et Camaioni [115] qui précisent qu'en raison de la faible cinétique la deuxième réaction, la présence éventuelle de métaux de transition dans le système entraîne l'oxydation du radical formé par le métal.



c. Réactivité avec les aminoacides

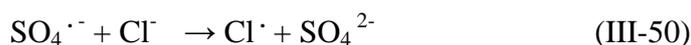
D'après Madhavan et al. [116] l'oxydation des aminoacides étudiés produit beaucoup de CO_2 , ce qui a été expliqué par la présence d'une réaction en chaîne décrit par les réactions suivantes :



III.3.3.5.2. Réactivité avec les composés inorganiques

a. Les anions

Le radical sulfate réagit avec les anions le plus souvent par transfert d'un électron ; mais dans certains cas, il est possible que $\text{SO}_4^{\cdot-}$ s'additionne sur l'anion. Le radical sulfate peut être utilisé pour produire des radicaux à partir de nombreux anions inorganiques, notamment Cl^- . Alors que la réaction de $\cdot\text{OH}$ et Cl^- conduit au radical $\text{Cl}\cdot$ seulement en acide, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ permet la formation de ce radical en toutes conditions [2,93].

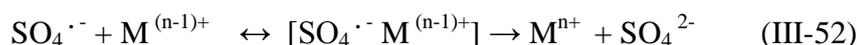


Cette réaction est suivie par la réaction.



b. Les cations métalliques

La réaction du radical sulfate avec le fer (II) se produit selon un mécanisme de transfert d'électron de sphère externe, indiquant qu'il n'y a pas de formation de FeSO_4^+ . L'équation générale de réaction du radical sulfate avec un cation métallique est donné par [117]:



Exemples:



III.3.3.6. Comparaison du mode d'action du radical sulfate par rapport au radical hydroxyle

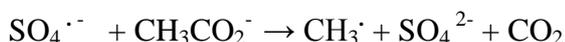
Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons [2]:

- Arrachement d'un atome d'hydrogène.
- Addition sur une double liaison.
- Transfert d'électrons pour lequel le radical sulfate est plus efficace.

Les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ comme les $\cdot\text{OH}$ réagissent très rapidement avec les composés aromatiques mais ils présentent une plus grande sélectivité car ils sont plus sensibles envers la nature des substituants [112]. Le radical sulfate est une espèce électrophile ; les groupements fonctionnels du cycle aromatique vont influencer sa réactivité. Si des groupements électroattracteurs (NO_2 , $\text{C}=\text{O}$) sont présents, appauvrissant la densité d'électrons, la vitesse de réaction du radical sulfate va diminuer alors qu'en augmente des donneurs d'électrons (OH , OR , NH_2) la réactivité des radicaux sulfates augmente [88,112]. Tout comme pour les $\cdot\text{OH}$ la présence des halogènes ralentit la vitesse de réaction d'oxydation avec les sulfates.

Le radical sulfate préfère arracher un électron des molécules organiques pour donner des radicaux organiques cations [118] alors que $\cdot\text{OH}$ préfère l'abstraction d'hydrogène ou l'ajout sur une double liaison [112]. Les radicaux sulfates réagissent avec les cycles aromatiques par transfert d'électrons conduisant à la formation du radical cation. Ils sont plus efficaces dans le mécanisme de transfert d'électrons que les $\cdot\text{OH}$. L'action du radical sulfate est suivie par l'hydrolyse du radical cation formé conduisant à la formation du radical hydroxycyclohexadiényle [112]. Ce même intermédiaire est directement formé par réaction du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ avec les cycles benzéniques. Donc ces deux radicaux conduisent à l'hydroxylation des cycles aromatiques.

La stéréosélectivité est plus marquée avec les sulfates qu'avec les hydroxyles. Ainsi le radical sulfate peut décarboxyler les acides carboxyliques [112,119] et même ils sont plus efficaces que les $\cdot\text{OH}$.



Les radicaux sulfates sont aussi capables d'oxyder les ions chlorures en ions chlores $\text{Cl}_2^{\cdot-}$, ce qui va accélérer la destruction des polluants [120], puisque ces radicaux sont encore des espèces actives tandis que $\cdot\text{OH}$ ne peut le faire qu'à pH acide. D'autres auteurs [121,122] ont détecté également la formation de radicaux chlorés quand des ions chlorures sont présents en solution :



III.3.3.7. Oxydation de différentes classes de composés par les radicaux sulfate

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

III.3.3.7.1. Oxydation des colorants

Le rejet des eaux usées contenant une forte concentration en colorants est un problème bien connu. Parmi les divers procédés et les combinaisons des POAs, l'activation d'ion persulfate pour former le radical sulfate a été démontrée comme étant adaptée à la dégradation des composés colorés. D'après les recherches menées par Neppolian et al. [123], le pourcentage de dégradation du colorant jaune acide 17 ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Na}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{S}_2$) augmente avec l'augmentation de la concentration d'ion persulfate dans le système d'oxydation par photocatalyse. Le pourcentage de dégradation de ce colorant en présence d'ion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ atteint 98 % alors que son pourcentage d'élimination a été de 84 % en absence d'ion persulfate. Une autre étude récente démontre d'une manière claire l'efficacité du couplage $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ sur un colorant azoïque difficilement biodégradable (orange acide 7, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NaN}_2\text{O}_4\text{S}$). Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que la photolyse de ce colorant en présence d'ion persulfate augmente sa biodégradabilité et diminue sa toxicité. D'après l'étude récente de Yang et al. [100] l'élimination du même composé organique (orange acide 7) par le radical sulfate active par le charbon actif montre que la combinaison charbon actif/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a un impact très important sur l'élimination de ce colorant par rapport à l'impact du charbon actif seul. Il a également été démontré par Shiyang et al. [104] que l'addition d'ion persulfate permet l'amélioration de la décoloration et la dégradation des composés colorant organiques.

Xiang-Rong Xu et Xiang-Zhong Li [124] ont montré que le système persulfate/ Fe^{2+} a été d'une grande efficacité dans l'élimination de l'acide Orange G. Ainsi, pour un pH = 3,5 et en présence de 4 mM en persulfate et Fe^{2+} , 99 % de l'orange 10 a été éliminé pour une concentration de colorant 0,1 mM au bout de 30 min. Une forte inhibition causée par les ions nitrates, chlorures, phosphates et bicarbonate a été observé et dans l'ordre suivant : $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HCO}_3^-$. Ces auteurs ont montré que le système persulfate/UV a été plus efficace que le système Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

III.3.3.7.2. Oxydation des contaminants organiques

Les travaux de Liang et al. [23] ont porté sur l'étude des cinétiques d'oxydation du trichloréthylène (TCE) et du 1,1,1-trichloroéthane (TCA) à l'aide du persulfate de sodium

également activé par la chaleur. Le TCE et le TCA sont des solvants chlorés utilisés comme ingrédients dans les produits nettoyants industriels. Le TCE est classé comme substance possiblement cancérigène pour l'humain et TCA peut potentiellement causer des dommages au foie et aux systèmes nerveux et circulatoire lorsqu'il y a exposition à long terme à des concentrations d'exposition supérieures à 0,2 mg/L. Des essais d'oxydation ont été effectués en bécher, soit en système aqueux, soit en suspension de sol, à des températures variant de 20 à 60°C.

Huang et al. [92] ont étudié les cinétiques de l'oxydation du méthyl-tert-butyléther (MTBE) à l'aide du persulfate de sodium activé par la chaleur dans un milieu aqueux seulement. Le MTBE est un additif de l'essence qui a été grandement utilisé aux États-Unis et qui a été classé comme substance possiblement cancérigène pour l'humain. Des essais d'oxydation ont été réalisés en bécher, à des températures variant de 20 à 50°C. Il est à noter que la constante de vitesse de dégradation du contaminant est fonction de la température, de la concentration du persulfate, du pH et de force ionique de la solution. Dans ce système, plusieurs espèces oxydantes peuvent réagir avec le contaminant : $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{M}\cdot$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et HSO_4^- . Le taux de dégradation du MTBE par le persulfate dépend également du pH. En fait, le taux de dégradation diminue avec l'accroissement du pH.

Huang et al. [125] ont investigué la dégradation de 59 composés organiques volatiles (COV) faisant partie de la liste de l'EPA SW-846 méthode 8260B, par l'oxydation chimique à l'aide du persulfate activé par la chaleur. Des essais d'oxydation en milieu aqueux ont été réalisés en bécher à des températures variant de 20 à 40°C. Les résultats indiquent que les mécanismes d'oxydation du persulfate sont efficaces pour la dégradation des COVs, y compris les éthènes chlorés (EC), les BTEX et les trichloroéthanes, qui sont fréquemment détectés dans le sous-sol des sites contaminés. La plupart des COV ciblés ont été rapidement dégradés dans les conditions expérimentales tandis que certains ont montré une persistance à l'oxydation par le persulfate. Les composés avec des bandes C=C ou des anneaux du benzène liés à des groupes fonctionnels réactifs ont été facilement dégradés. Les hydrocarbures saturés et les alcanes halogénés étaient beaucoup plus stables et difficiles à dégrader. La température influence significativement le taux de dégradation du persulfate en milieu aqueux. Les vitesses de dégradation augmentent avec l'augmentation de la température de réaction et de la concentration d'oxydant. Par exemple, la concentration du persulfate après une période de réaction de 72 heures est passée de 0,98 g/L à 0,40g/L à 20°C, à 0,35 g/L à 30°C et à 0,13 g/L à 40°C. Néanmoins, pour obtenir une dégradation complète des composés dégradables au

persulfate, les systèmes ont nécessité des quantités suffisantes de persulfates pour soutenir la réaction de dégradation.

Mora et al. [126], ont étudié la décomposition du phénol par l'activation thermique de peroxydisulfate à 70 °C, et ont aussi proposé un mécanisme réactionnel incluant la formation des composés phénoliques radicalaires. Selon ces auteurs la vitesse de la décomposition du phénol (C_6H_6O) augmente avec augmentation de la concentration d'ion persulfate, l'élimination du phénol en présence d'ion persulfate ne conduit pas à une forte élimination de carbone organique. D'autres études similaires sur l'élimination du phénol par l'activation thermique d'ion persulfate en milieu aqueux basique et dans l'eau chaude ont été menées par Liang et Su [127], et Kronholm et Riekkola [128] respectivement. Le faisceau d'électrons et l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) ont été combinés pour étudier l'influence d'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ sur l'élimination du phénol [93]. Cette étude conclut que l'addition d'ion persulfate pendant l'élimination radiolytique du phénol améliore de manière considérable l'efficacité de ce système. D'après les résultats obtenus par ces auteurs l'addition d'une concentration d'environ 1mM d'ion persulfate conduit à la réduction de la dose absorbée pour éliminer une concentration d'environ 100 μ M du phénol d'environ 50 %.

III.3.3.7.3. Oxydation des perturbateurs endocriniens, pharmaceutiques et antibiotiques

Dans l'étude de Roshani et Karpel Vel Leitner [129], deux composés organiques considérés comme des perturbateurs endocriniens, Ibuprofène $C_{13}H_{18}O_2$ et progestérone $C_{21}H_{30}O_2$, ils ont été éliminés par irradiation obtenue par faisceaux d'électrons dans l'eau déminéralisée et de distribution. D'après les résultats obtenus par ces auteurs l'addition ou l'augmentation de la concentration des ions persulfate dans l'eau déminéralisée améliore l'efficacité du système radiolytique. En revanche, la présence d'ion bicarbonate (HCO_3^-) lors de la dégradation radiolytique de ces composés dans l'eau de distribution n'a pas d'effet bénéfique sur l'élimination de ces polluants organiques.

La photolyse d'ion persulfate a été utilisée comme une première étape pour minéraliser le bisphénol A ($C_{15}H_{16}O_2$), selon Huang et al. [130], le système (UV/ $S_2O_8^{2-}$) a été appliqué pour oxyder le bisphénol A en composés moins complexes et moins nocifs. L'influence de la température sur l'oxydation de ce composé a aussi été étudiée en présence des ions persulfate. Le taux de dégradation de bisphénol A peut être amélioré par l'activation thermique d'ion persulfate. En terme de résultats quantitatifs et en présence d'ion $S_2O_8^{2-}$ le taux de dégradation du bisphénol A après une heure a été d'environ 88% ; 96 % et 99 % à 25 ; 35 et 50°C respectivement.

Une étude comparative a été menée par Matta et al. [131], sur l'oxydation de la carbamazépine ($C_{15}H_{12}N_2O$) par deux systèmes d'oxydation avancée, H_2O_2/Fe^{2+} et peroxymonosulfate HSO_5^-/Co^{2+} . Ce dernier a été démontré comme le couplage le plus efficace pour dégrader la carbamazépine dans l'eau déminéralisée ou dans l'eau usée. Une élimination complète de la carbamazépine a été obtenue après 20 min de réaction avec le système peroxymonosulfate/ Co^{++} , alors qu'elle n'a atteint que 83 % après 60 min de réaction dans le système de Fenton. L'ordre de réaction du radical sulfate avec ce composé pharmaceutique a été déterminé par ces auteurs à $1,92 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$. Bien que le radical $HO\cdot$ soit un oxydant puissant vis-à-vis de l'élimination de polluants organiques, le radical $SO_4^{\cdot-}$ (HSO_5^-/Co^{++}) a été démontré comme plus efficace que le radical $HO\cdot$ (Fenton, H_2O_2/Fe^{++}) sur l'oxydation de deux composés organiques pharmaceutiques, sulfaméthoxazole et diclofenac obtenu de l'étude de Mahdi Ahmed et al. [132]. D'après Rickman et Mezyk [133], la cinétique et l'oxydation de plusieurs antibiotiques ont été étudiées. La génération des radicaux sulfates a été faite par la radiolyse pulsée. La constante cinétique de radical $SO_4^{\cdot-}$ avec ces composés antibiotiques a été trouvée dans la gamme $1,6 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$ et $2,1 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Dore M., Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris, 1989.
- [2] Hazime R., Les espèces actives Durant la dégradation photocatalytique: Application aux pesticides. Thèse Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2012.
- [3] Kesraoui A., Dégradation des pesticides en milieu aqueux par les procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse Doctorat, Université Paris Est, 2008.
- [4] Adosinda M., Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J., Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52, 967–973, 2003.
- [5] Glaze W., Chapin D., The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *J. Ozone Sci. Eng.*, V.9,335-342, 1987.
- [6] Zhou H., Smith D.W.,. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J. Civ. Eng* 28 (Suppl 1), 49-66, 2001.
- [7] Sun J.H., Sun S.P., Sun J.Y., Sun R.X., Qiao L.P., Guo H.Q., Fan M.H., Degradation of azo dye Acid Black A using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation, *J. Ultrasonics sonochemistry* 14,761-766, 2007.
- [8] Crini G., Bado P.M., Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [9] Rodríguez M., Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Thèse de doctorat, Université de Barcelone, 2003.
- [10] Pera-Titus M., García -Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *J. Appl. Catal. B: Environ* 47 (4), 219-256, 2004.
- [11] Tang W.Z., Physicochemical treatment of hazardous wastes, CRC Press, New York, 2005.
- [12] Vajnhandl S., Marechal A., Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5, *J.Hazard. Mater.* 141, 329-335, 2007.
- [13] Lopez Jorge L., Garcia Einschlag Fernando S., González Mónica C., Capparelli Alberto L., Oliveros Esther, Hashem Tarek M., Braun André M., Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 137, 2000.

- [14] Silva A.C., Pic J.S., Sant'Anna Jr. G.L., Dezotti M., Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media, *J. Hazard. Mater.*, 169, 965-971, 2009.
- [15] Tasaki T., Wada T., Fujimoto K., Kai S., Ohe K., Oshima T., Baba Y., Kukizaki M., Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles, *J. Hazard Mater.*, 162, 1103-1110, 2009.
- [16] Andreatti R., Caprio V., Insol A., Marotta R. Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *J. Cata.Today*, 53, 51-59, 1999.
- [17] Brisset J.L., Roussy J., Pétrier C., Gondrexon N., Evstratov A., Coordinateur Eugen Hnatuic, *Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants*. Tec et Doc, 159-217, 2002.
- [18] Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *J. Desalin.* 194, 166-175, 2006.
- [19] Balcioglu I.A., Arslan I., Sacan M.T., Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *J. Environm. Techn.* 22, 813-822, 2001.
- [20] Chen S., Sun D., Chung J.S., Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment. *J. Hazard. Mater.* 144, 577-784, 2007.
- [21] Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Miguel Rodríguez., Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *J. Water Research* 36, 1034-1042, 2002.
- [22] Mokrini A., Oussi D., Esplugas S., Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *J. Water Science and Techn.* 35(4), 95-102, 1997.
- [23] Liang C.J., Bruell C.J., Marley M.C., Sperry K.L. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamin.* 12, 207-228, 2003.
- [24] Guivarch E.Z., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [25] Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E.. Review paper : Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art. *J. Wat. Res.*, Elsevier, 34, 2, 366-377, 2000.
- [26] Marthamuthu P., Neta P.. Phosphate Radicals. Spectra, Acid-Base Equilibria, and Reactions with Inorganic Compounds. *J. Phys. Chemist.*, 82, 6, 710-713, 1978.

- [27] Black E.D., Hayon E.. Pulse Radiolysis of Phosphate Anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , and $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ in Aqueous Solutions. *J. Physic. Chemis.*, 74, 17, 1970.
- [28] Staehelin J., Buher R.E., Hoigné J.. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and HO_4 as Chain Intermediates, *J. Phys. Chem.*, 88, 5999-6004, 1984.
- [29] Rubin M. B..The history of ozone: the Schönbein period, 1839–1868 », *Bull Hist Chem*, 26, 1, 40-56, 1839.
- [30] Peleg M.. The chemistry of ozone in the treatment of water », *Water Res.*, 10, 5, 361-365, 1976.
- [31] Muhyedeen B. R.. DFT and Ab Initio Study of the Mechanism of Ozone Reaction with Light Hydrocarbons in the Troposphere », *J Euro Scien Rese*, 16, 490-505, 2007.
- [32] Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E. Pesticide chemical oxidation : state-of-the-art. *Wat. Res.*, 2000, 34,2, 366-377.
- [33] Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr Aghadir, Maroc, 2008.
- [34] Helali S.. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [35] Hoigné J., Bader H., « ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach », Ninth International Conference on Water Pollution Research, Jenkins S. H, Éd. Pergamon, 657-671, 1979.
- [36] Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R. comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *J Hazard. Mater.*, 92,33-50, 2002.
- [37] Hoigné J., Bader H.. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: Non-dissociating organic compounds. *J. Water Res.*, 17, 2, 173-183, 1983.
- [38] Flotron V. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : polycycliques dans les eaux et les boues résiduairees
- [39] Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y., Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *J. Hazar. Mater.* 149, 609-614, 2007.

- [40] Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical Processes for Water-Treatment. *J. Chem Rev*, 93(2), 671-698, 1993.
- [41] Wu J.J., Yang J.S., Muruganandham M., Wu C.C., The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *J. Separation and Purification Technology* 62, 39-46, 2008.
- [42] Ragaini V., Selli E., Bianchi C. L., Pirola C.. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: kinetic and energetic comparison with other techniques. *J. Ultras. Sonochem.*, 8, 3, 251-258, 2001.
- [43] Herrmann J. M., Guillard C., Arguello M., Agüera A., Tejedor A., Piedra L., Fernández-Alba A.. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *J. Catal. Today*, 54, 2-3, 353-367, 1999.
- [44] Konstantinou I.K, Albanis T.A.. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *J. Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1-14, 2004.
- [45] Yang L.P., Liu Z.Y.. Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy. *J. Energy Conversion and Management* 48, 882-889, 2007.
- [46] Hadj Salah .N, Bouhelassa. M., Bekkouche. S., Boultif A. Study of photocatalytic degradation of phenol. *J. Desalin*, 166, 347-354, 2004.
- [47] Scudato R.J., Chiarenzelli J.R., Electrochemical Preoxidation of PCBs and VOCs in Suspended Site Water and Sediments, Presented at the Pacific Basin Conference in *J. Hazard. Wast., Kuala Lumpur* 1996.
- [48] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *J. Pesticide Science* 55, 558-562, 1999.
- [49] Wang H., Wang J.L.. The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments, *J. Hazard. Mater.* 154,44-50, 2008.
- [50] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J.. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *J. Chemosphere* 73,1550-1556, 2008.

- [51] Raghu S., Lee C.W., Chellammal S., Palanichamy S., Basha C.A., Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents – A comparative approach, *J. of Hazar. Mater.* 171,748-754, 2009.
- [52] Dirany A., Siras I., Oturan N., Oturan M.A.. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *J. Chemosphere* 81,594-602, 2010.
- [53] Wu J.J., Yang J.S., Muruganandham M., Wu C.C.. The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *J. separation and purification technology* 62, 39-46, 2008.
- [54] Cañizares P., Sáez C., Lobato J., Rodrigo M.A., Electrochemical Treatment of 4-Nitrophenol-Containing Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43,1944-1951, 2004.
- [55] Fenton H.J.H., Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, Vol. 65, 899-910, 1894.
- [56] Haber F., Weiss J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A.*, Vol.147, 332-351, 1934.
- [57] Chan K. H., Chu W., Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *J. Chemosphere*, Vol. 51, N° 4, 305-311, 2003.
- [58] Duesterberg C. K., Mylon S. E., Waite T. D.. pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent. *J. Environ. Sci. Technol.*, V. 42, N° 22, 8522-8527, 2008.
- [59] Sedlak D.L., Andren A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *J. Environ.Sci. Technol.*, 25, 777-782,1991.
- [60] Barbeni M., Minero C., Pelizzetti E. Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *J. Chemosphere* 16, 2225-2237, 1987.
- [61] Sedlak D.L., Andren A.W. Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls by hydroxyl radicals. *J. Environ.Sci. Technol.*, 25, 1427-1427, 1991.
- [62] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B., Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 136, 763-769, 2006.
- [63] Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $Fe(II)/H_2O_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal Chemistry*, 22, 263-268,1998.
- [64] Pignatello J. J.. Dark and photoassisted iron (3+) : catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, 26, 5, 944-951, 1992.

- [65] Pignatello, J. J., Sun, Y.. Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *J. Water Research*, 8, 1837-1844, 1995.
- [66] Tang W. Z. et Huang C. P., 2,4-Dichlorophenol Oxidation Kinetics by Fenton's Reagent, *Environ. Technol.*, vol. 17, no 12, p. 1371-1378, déc. 1996.
- [67] Khamaruddin P.F., Bustam M.A., Omar A.A. Using Fenton's Reagents for the Degradation of Diisopropanolamine: Effect of Temperature and pH. *International Conference on Environment and Industrial Innovation IPCBEE 12,12-17, 2011.*
- [68] Diagne M.. Etude de dégradation par oxydation avancée électrochimique et photochimique de pesticides organophosphorés: Application à la dégradation du parathion methyl et de l'acéphate en milieu aqueux, these doctorat de l'université de Marne la Vallée, 2006.
- [69] Oturan M.A., Aaron J.J., Oturan N., Pinson J.. Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method. *J. Pestic. Sci.*, Vol. 55, 558-562, 2004.
- [70] Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *J. Environ. Chem. Lett.*, 1, 38-44, 2003.
- [71] Bacardit J., Stötzner J., Chamarro E., Esplugas S. Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *J. Ind. Eng. Chem. Proc.* 46. 7615-7619, 2007.
- [72] Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S.. Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *J. Appl. Catal. B* 64,121-130, 2006.
- [73] Pereira M.C.,Oliveira L.C.A., Murad E.,Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions-a review: *Clay Miner.*, 47. 3, 285-302, 2012.
- [74] Ikehata, K., And El--Din, M. G.. Aqueous Pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type Advanced oxidation processes: a review: *J.Environ.Eng.Sci.*, 5. 2, 81-135, 2006.
- [75] Neyens,E., Baeyens, J., 2003,A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique: *J. Hazard. Mater.*, 98, 1-3, 33-50, 2003.
- [76] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : application to degradation of refractory pollutants, *J. water science*, 22, 535-564, 2009.
- [77] Falcon M., Peyrille B., Reilhac P. Foussard J.N., Debellefontaine H., Wet oxidation of organic aqueous pollutants by hydrogen peroxid with WPO. Investigation of new catalysts, *revue des sciences de l'eau*, 6, 411-426, 1993.

- [78] Bali U., Karagozoglu B. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and Cu(II)/pyridine/H₂O₂ system for decolorization of Remazol-Turquoise Blue G-133. *Dyes Pigment.* 74, 73-80, 2007.
- [79] Ghiselli G., Jardim WF., Litter MI, Mansilla HD., Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 167, 59-67, 2004.
- [80] Kim J.K., Martinez F., Metcalfe I.S. The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *J. Catal. Today* 124, 224-231, 2007.
- [81] Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., Moody C.D. A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions. *J. Environ. Sci. Technol.*, 23, 166-169, 1989.
- [82] Nadim, F., Huang, K.-C., Dahmani, A., Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 6, 227-232, 2006.
- [83] Block P.A., Brown R.A., Robinson D.. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation. *Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, 2004.
- [84] Liang C., Huang C.F., Mohanty N., Kurakalva R.M., A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *J. Chemosphere* 73, 1540-1543, 2008.
- [85] Buxton G. V., Greenstock C. L., Phillips Helman, W., & Ross, A. B.. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons. *J. Phys. and Chem. Reference Data*, 17(2), 513-886, 1988.
- [86] Huie R. E., Clifton C. L., Neta P. Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 38(5), 477-481, 1991.
- [87] Liang C., Bruell C. J.. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. *J. Indust. and Eng. Chem. Research*, 47(9), 2912-2918, 2008.
- [88] Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., Mosbaek H., Siegrist, R., & Bjerg P. In Situ Chemical Oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40(1), 55-91, 2010.
- [89] Dogliotti L., Hayon E. Flash photolysis of peroxydisulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. *J. Phys. Chem.*, 71(8), 2511-2516, 1967.

- [90] Anipsitakis, G. P., Dionysiou, D. D.. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *J. Environ. Sci. and Technol.*, 37(20), 4790-4797, 2003.
- [91] Brown R.A., *In situ chemical oxidation : performance, Practice, and pitfalls*, AFCEE Technology Transfer Workshop, San Antonio, Texas, 2003.
- [92] Huang K.C., Couttenye R.A. et Hoag G.E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *J. Chemosphere*, 49, 413-420, 2002.
- [93] Alkhuraji T.. Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits. Thèse Doctorat, Université de poitiers, 2013.
- [94] Lemaire J.. Traitement par oxydation chimique de sols de friches industrielles contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Thèse Doctorat. Université polytechnique de Lorraine, 2011.
- [95] House D.A., Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chem.Rev.*, 62,185-203, 1962.
- [96] Watts R.J., Teel A.L.. Chemistry of modified Fenton's reagent (catalyzed H_2O_2 propagation CHP) for in situ soil and groundwater remediation. *J. Environ Eng. ASCE* 131,612-622, 2005.
- [97] Cao J., Zhang W.X., Brown D.G., Sethi D.. Oxidation of lindane with Fe(II)-Activated Sodium Persulfate. *J. Environ. Eng. Sci.*, 25(2), 221-228, 2008.
- [98] Liang C., Bruell C.J., Marley M.C., Sperry K.L.. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *J. Chemosphere*, 55(9), 1213-12223, 2004.
- [99] Kolthoff I.M., Miller I.K.. The chemistry of persulfate. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J. American Chemical Society*, 73(7), 3055-3059,1951.
- [100] Yang S., Yang X., Shao X., Niu R., Wang L.. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *J. Hazar. Mater.*, 186(1), 659-666, 2011.
- [101] Banerjee M., Konar R.S., CComment on the paper: Polymerization of Acrylonitrile initiated by $K_2S_2O_8$ -Fe(II) redox system. *J. Polymer Chem Sci.*, 22,1193-1195, 1984.
- [102] Dahmani M., Huang K., Hoag G, Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme). *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 6(1-2), 127-141, 2006.

- [103] Liang C., Su H.W.. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *J. Indust. and Eng. Chem. Res.* 48, 5558-5562, 2009.
- [104] Shiyung Z., Xuesong Z., Daotang L. Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions. Part I: elimination of COD, TOC and increase of their biodegradability. *J. Water Res.* 36, 137-1243, 2009.
- [105] Lau T.K., Chu W., Graham N.J.D.. The aqueous degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *J. Envir. Sci. and Tech.*, 41(2), 613-619, 2006.
- [106] Criquet J. Nebout P., Karpel Vel Leitner N.. Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation. *Water science and technology-wst*, 1221-1226, 2010.
- [107] Herrmann H. On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O[•]/OH, SO_x⁻ and Cl in aqueous solution. *J. Phy. Chem.*, 9, 3935-3964, 2007.
- [108] Konstantinou I.K., Albani T.A.. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1-14, 2004.
- [109] Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *J. Applied Catalysis B: Environmental*, 17(4), 347-356, 1998.
- [110] Chitose N., Katsumura Y., Domae M., Zuo Z., Murakami T., Radiolysis of aqueous solutions with pulsed helium ion beams -2. Yield of SO₄⁻ formed by scavenging hydrated electron as a function of S₂O₈²⁻ concentration. *Radiation Physics and Chemistry* 54, 385-391, 1999.
- [111] Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. CAPRAM 2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36, 231-284, 2000.
- [112] Neta P., Madhavan V., Zemel H., Fessenden R.W. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical Society* 99, 163-164, 1977.
- [113] Steenken S., O'Neill P et Schulte-Frohlinde D. Formation of radical zwitterions from methoxylated benzoic acids. 1. One electron oxidation by thallium (2+), silver (2+), and sulfate (1-) ions. *Journal of Physical Chemistry* 81, 26-30, 1977.

- [114] Levey, G. and Hart, E. J.. γ -ray and electron pulse radiolysis studies of aqueous peroxodisulfate and peroxodiphosphate ions. *Journal of Physical Chemistry* 79, 1642-1646,1975.
- [115] Walling, C. and Camaioni, D. M.. Role of silver (II) in silver-catalysed oxidations by peroxydisulfate. *Journal of Organic Chemistry* 43, 3266-3271, 1978.
- [116] Madhavan, V., Levanon, H., Neta, P.. Decarboxylation by $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals. *Radiation Research* 76, 15-22,1978.
- [117] Chenini H., Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse doctorat : université Mentouri Constantine.
- [118] Forsey, S. In situ chemical oxidation of creosote/coal tar residuals: Experimental and numerical investigation. Thèse, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.
- [119] Hori H., Yamamoto A., Hayakawa E., Taniyasu S., Yamashita N., Kutsuna S., Kiatagawa H., Arakawa R. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ. Sci. & Technol.*, 39(7), 2383-2388, 2005.
- [120] Ivanov K. L., Glebov E. M., Plyusnin V. F., Ivanov Y. V., Grivin V. P., Bazhin N. M. Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1-2), 99-104, 2000.
- [121] Anipsitakis G.P., Dionysiou D.D., Gonzalez M.A.,Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions. *Environmental Science and Technology*, 40(3), 1000-1007,2006.
- [122] Neta P., Huie R.E., Ross A.B. Rate constants for reactions of organic radicals in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17, 1027-1284,1998.
- [123] Neppolian B., Kanel S. R., Choi H. C., Shankar M. V., Banunathi A., Murugesan V. Photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dyes in aqueous solution in the presence of TiO_2 with cement binder. *Interna. Journal of photoenergy*. Vol. 05,2003.
- [124] Xiang-Rong X., Xiang-Zhong L. degradation of azo dye orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Separation and Purification Technology*, 72,105-111, 2010.
- [125] Huang K.C., Zhao Z., Hoag G.E., Dahmani A.,Block P.A. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*, 61: 551-560, 2005.

- [126] Mora, V. C., Rosso, J. A., Mártire, D. O., Gonzalez M. C. Phenol depletion by thermally activated peroxydisulfate at 70 °C. *Chemosphere* 84 1270-1275,2011.
- [127] Liang, C. and Su, H. W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48, 5558-5562, 2009.
- [128] Kronholm, J., Riekkola, M. L. Potassium persulfate as oxidant in pressurized hot water. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2095-2099,1999.
- [129] Roshani B. and Karpel Vel Leitner N. The influence of persulfate addition for the degradation of micropollutants by ionizing radiation. *Chem. Eng. J.*, 168, 784-789, 2011.
- [130] Huang Y. F., Huang Y. H. Identification of produced powerful radicals involved in the mineralization of bisphenol A using a novel UV- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe(II,III)}$ two-stage oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 162, 1211-1216,2009.
- [131] Matta R., Tlili S., Chiron S., Barbati S. Removal of Carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical. *Environmental Chemistry Letters*,vol. 9 No. 3, 347-353, 2011.
- [132] Mahdi Ahmed, M., Barbati, S., Doumenq, P., Chiron, S. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal* 197, 440-447, 2012.
- [133] Rickman, K. A. and Mezyk, S. P. Kinetics and mechanisms of sulfate radical oxidation of slactam antibiotics in water. *Chemosphere* 81, 359-365,2010.

Partie II

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES HÉTÉROPOLYANIONS DE TYPE DAWSON

Dans cette partie, nous intéressons à la préparation et la caractérisation de précurseurs oxydes innovants, obtenus à partir d'hétéropolyanions (HPAs). L'étude s'est ici focalisée sur différents tungstophosphates de la famille Dawson. Le choix de s'intéresser aux HPAs de la famille Dawson s'explique par le fait qu'ils ont été moins utilisés que ceux de la famille Keggin dans de nombreux domaines.

Récemment, l'emploi des méthodes hydrothermiques a permis d'obtenir de nouveaux produits présentant à la fois de nouvelles structures avec de nouvelles propriétés [1,2]. De nombreuses espèces ont été obtenues par cette méthode, dont la chimie à notre connaissance reste encore peu approfondie. Nous présenterons aussi les principes et les conditions d'utilisations des différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de recherche.

IV.1. SYNTHÈSE DES HÉTÉROPOLYANIONS

IV.1.1. Préparation de précurseur $[\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ et de son dérivé Lacunaire $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$

L'obtention d'une espèce hétéropolyanionique donnée est conditionnée par la nature des réactifs, leur stœchiométrie, leur séquence d'addition, le pH et la température de réaction.

Les synthèses des composés $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\alpha_2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ et $\alpha_2\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ utilisés dans cette étude sont très bien connues et certaines d'entre elles ont même bénéficiées d'optimisation ces dernières années [3-10].

IV.1.1.1. Synthèse de tungstodiphosphates de structure Dawson ($\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

L'hétéropolyanion de type Dawson $\alpha\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (Figure IV-1) a été préparé d'après la méthode décrite dans la littérature [11,12]. Il a été synthétisé par une acidification de tungstate en présence de l'acide phosphorique suivant les conditions énoncées précédemment.



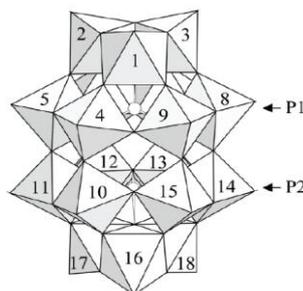


Figure IV-1: Structure de Dawson

✓ Préparation

Un échantillon de 250 g de tungstate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est dissous dans 500 ml d'eau distillée et 210 ml de H_3PO_4 (85%). La solution est alors portée à reflux pendant 4 heures. Une solution ambre-incolorée est obtenue, devient de plus en plus jaune. Après les 4h de réaction, la solution est refroidie à température ambiante. A la solution refroidie sont ajoutés 100 g de NH_4Cl . Le précipité jaune est filtré et lavé par une solution de 25 g de NH_4Cl dans 100 ml d'eau puis redissous dans 250 ml d'eau. La solution est portée à une température de 45 °C. Après refroidissement, le produit est alors précipité par ajout de 40 g de KCl . Le précipité est filtré et redissous une autre fois dans 100 ml d'eau à 80 °C. La solution obtenue est alors abandonnée 2h à température ambiante. Un sel blanc se dépose sous forme d'aiguilles : il s'agit de $\text{K}_{14}\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [13], obtenu comme produit secondaire qui sera éliminé par filtration. L'addition de 25 g de KCl au filtrat, permet d'obtenir le mélange des isomères ($\alpha+\beta$) $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$. Le mélange des isomères est traité dans 250 ml d'eau chaude à reflux pendant 6 heures, pour convertir l'isomère β en α . Après un refroidissement, 25 g de KCl sont ajoutés. L'isomère α $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ est récupéré par une filtration, puis laissé sécher à l'air libre pendant 2 jours. On récupère 160 g de α $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, donc un rendement de 64 %.

IV.1.1.2. Synthèse du dérivé mono-lacunaire ($[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$)

Depuis quelques années, le dérivé de Dawson monolacunaire $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ est de plus en plus étudié [14,15]. La réaction contrôlée d'un hétéropolyanion avec une base donne des structures lacunaires. Les lacunes peuvent être compensées par d'autres métaux (Mo, V,...), donnant ainsi, de nouveaux hétéropolyanions.

L'hydrolyse du précurseur de Dawson α $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$ par le bicarbonate de potassium va provoquer le départ d'une entité WO_4^{4-} en site apical et donc donner le α_2 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ (Figure IV-2).



La structure de l'hétéropolyanion lacunaire $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ peut être décrite par la combinaison de deux demi-anions PW_9O_{31} et PW_8O_{30} [16]. En omettant les oxygènes, on pourra ainsi écrire :



Il est ainsi possible de classer les phosphores suivant qu'ils sont intégrés dans un demi-anion 'saturé' PW_9 ou dans un demi-anion 'lacunaire' PW_8 .

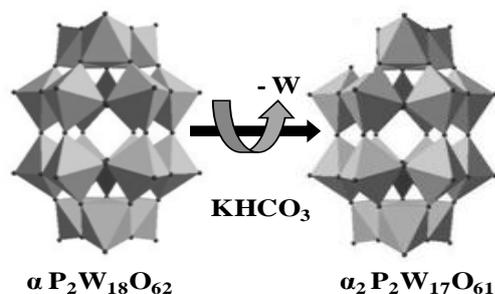


Figure IV-2: Synthèse de $[\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$

✓ Préparation

Un échantillon de 70 g de sel de polyanion de Dawson $\alpha \text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ est dissous dans 350 ml d'eau distillée puis traité par 150 ml d'une solution molaire de KHCO_3 . Au bout de 30 min, le précipité blanc est filtré sur un verre frité, lavé avec une solution saturée en KCl et puis à l'éthanol, puis séché à l'air libre. 48 g du composé $\alpha_2 \text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, sont récupérés soit un rendement de 68,57 %.

IV.1.2. Synthèse du dérivé substitué $\alpha_2\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ et de son hétéropolyacide $[\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}]$

IV.1.2.1. Synthèse du dérivé substitué $\alpha_2\text{-K}_6\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$

Les dérivés molybdiques de la famille polytungstate de Dawson sont connus et les voies de synthèses sont particulièrement aisées à mettre en place afin d'obtenir un produit pur [17,18].

Les molybdo-17-tungstophosphates sont obtenus en solution, par addition d'un excès de molybdate de sodium sur le dérivé mono lacunaire $\alpha_2\text{-K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ en présence de l'acide chlorhydrique (Figure IV-3).

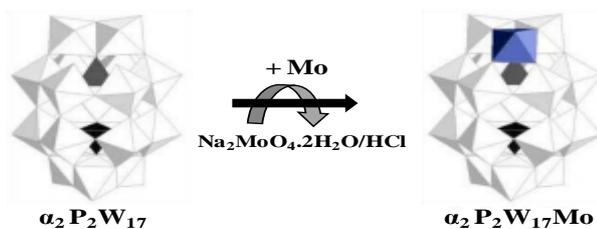


Figure IV-3: Synthèse de $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}$

✓ Préparation

À un mélange de 80 ml d'acide chlorhydrique HCl à 6 M et 40 ml de molybdate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 M) sont ajoutés 20 g de $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$. Après 15 min de dissolution, 8 g de chlorure de potassium KCl solide sont ajoutés. Le précipité jaune est filtré, essoré et séché à l'air. 14 g de produit $\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sont obtenus (R = 70 %).

IV.1.2.2. Synthèse de l'hétéropolyacide $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

L'hétéropolyacide $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ a été préparé par la méthode classique dite « Étherate » [19-24]. Cette synthèse se déroule en trois étapes : acidification du sel de l'hétéropolyanion par un acide minéral fort, puis une extraction avec de l'éther en excès et finalement cristallisation à froid de l'acide de polyanion obtenue par l'ajout d'un minimum d'eau.

✓ Préparation

On dissout 5 g de sel $\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ dans 25 ml d'acide HCl 0,5N. À la solution obtenue, on ajoute 15 ml d'acide chlorhydrique concentré et 50 ml d'éther. On Agite bien la solution puis on laisse décanter la suspension lourde au sein d'une ampoule à décanter. On extrait l'hétéropolyacide du bas de l'ampoule. Aux 10 ml d'hétéropolyacide récupérés, on ajoute 5 ml d'eau puis on agite. On abandonne ensuite la solution à l'air libre pendant 5 jours. (m = 3,1 g, R = 62 %).

IV.1.3. Synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2\text{H}_n\text{XP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$: X = Fe^{III}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}

La synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2\text{H}_n\text{XP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ a été effectuée par analogie à la synthèse des composés $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]_x[\text{H}_{6-2x}\text{P}_2\text{W}_{18-n}\text{MoO}_{62}]$ (M = Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}) [25] mais avec une stoechiométrie HPA/Métal : 1/1.

IV.1.3.1. Synthèse de $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Le chlorure ferrique FeCl_3 (0,178 g ; 1,1 mmol) est dissout dans 20 ml d'eau distillée à une température ambiante avec agitation. A la solution ainsi obtenue, l'hétéropolyacide $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (5 g ; 1,1 mmol) est lentement ajouté, en proportions stœchiométriques 1/1. Le mélange s'est solubilise progressivement. La solution est maintenue sous agitation pendant environ 10 min, puis elle est abandonnée à l'air libre. Des cristaux jaunes sont obtenus après 4 jours, par évaporation lente du solvant. Le composé est obtenu avec un rendement de 76 %.

IV.1.3.2. Synthèse de $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Le chlorure de cuivre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,171 g ; 1,1 mmol) est dissout dans 20 ml d'eau, à cette solution, le composé pur $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (5 g ; 1,1 mmol) est ajouté. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 min et la couleur de la solution tourne instantanément vers

le bleu. La solution bleue obtenue est laissée pour une évaporation lente à l'air. Après quatre jours, des cristaux bleus du composé $\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ se sont déposés. Rendement : 74,2 %.

IV.1.3.3. Synthèse de $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Le chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,238 g ; 1,1 mmol) est suspendu dans 20 ml d'eau distillée à la température ambiante avec agitation. A la solution ainsi obtenue, l'hétéropolyacide $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (5 g ; 1,1 mmol) est lentement ajouté. Le mélange s'est progressivement solubilise. Cette solution est maintenue sous agitation durant environ 10 min. Des cristaux verts sont obtenus après 4 jours, par évaporation lente du solvant. Le rendement obtenu est 74 %.

IV.1.3.4. Synthèse de $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Le chlorure de cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,238 g ; 1,1 mmol) est dissout dans 20 ml d'eau distillée, le composé pur $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (5 g ; 1,1 mmol) est ensuite ajouté. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 10 min et la couleur de la solution tourne instantanément vers le rouge violet. La solution bleue obtenue est abandonnée à l'air. Après quatre jours, des cristaux rouge brun du composé $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ se sont déposés. Le rendement obtenu est de 75,3 %.

IV.1.4. Synthèse des hétéropolyanions $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{X}$: $\text{X} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$

Habituellement, les approches utilisées pour synthétiser des hétéropolyanions sont simples, consistant en un petit nombre d'étapes, ou même en une seule étape. Généralement, l'acidification de solutions aqueuses de sels de tungstate et de molybdates est utilisée pour leur préparation, selon les conditions de réaction, telles que le pH, le temps de réaction, la température et le procédé (micro-ondes, agitation thermique), les contre-ions, la concentration des réactifs et l'ordre de leur addition au mélange réactionnel [26-30]. D'après toutes ses considérations, nous avons essayé de préparer des composés, avec les stœchiométries HPA/métal : 2/1, mais seulement, les hétéropolyanions de stœchiométrie 1/1 sont obtenus avec ces ions métalliques et avec un grand degré de pureté.

IV.1.4.1. Synthèse de $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}$

Le nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,25 mmol) est dissout dans 50 ml de solution de NaCl (1M) acidifié par HCl (0,1M) à $\text{pH} \leq 3$ avec agitation. A la solution ainsi obtenue, le sel monolacunaire $\alpha_2\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ (2,5 mmol) est lentement ajouté, en proportions stœchiométriques (1:2), sous agitation vigoureuse. Le mélange est chauffé à 45°C durant 10 minutes, puis filtré à chaud et le filtrat est laissé pendant une semaine à température ambiante. Une poudre cristalline rouge brun était récupérée par filtration.

IV.1.4.2. Synthèse de $\alpha_2K_3H_5P_2W_{17}O_{61}Cu$

Le nitrate de cuivre $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1,25 mmol) est dissout dans 50 ml de solution de NaCl (1M) acidifié par HCl (0,1M) à $pH \leq 3$ avec agitation. A la solution ainsi obtenue, sel monolacunaire $\alpha_2K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ (2,5 mmol) est lentement ajouté, en proportions stœchiométriques (1:2). Le mélange est chauffé à 45°C durant 10 minutes, puis filtré à chaud et le filtrat est laissé pendant une semaine à température ambiante. Une poudre cristalline bleue est récupérée par filtration.

IV.1.4.3. Synthèse de $\alpha_2K_3H_5P_2W_{17}O_{61}Ni$

Le nitrate de nickel $Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (1,25 mmol) est dissout dans 50 ml de solution de NaCl (1M) acidifié par HCl (0,1M) à $pH \leq 3$ avec agitation. A la solution ainsi obtenue, sel monolacunaire $\alpha_2K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ (2,5 mmol) est lentement ajouté, en proportions stœchiométriques (1:2). Le mélange est chauffé à 45°C durant 10 minutes, puis filtré à chaud et le filtrat est laissé pendant une semaine à température ambiante. Une poudre cristalline verte était récupérée par filtration.

IV.2. CARACTÉRISATION DES HÉTÉROPOLYANIONS SYNTHÉTISÉS

Différentes technique d'analyses ont été employées afin de caractériser la série élaborée des hétéropolyanions : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie RMN ^{31}P , la spectroscopie UV-Visible, la voltammétrie cyclique, la technique de mesures de la surface spécifique (BET) et la spectrométrie de masse.

IV.2.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide et efficace pour déterminer les bandes caractéristique de la structure de Dawson [31-34]. Cette analyse a été menée sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de type FTIR-8400s Shimadzu. L'échantillon est mélangé étroitement à une quantité de bromure de potassium (KBr). L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'onde allant de 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure (IV-4) et les valeurs des principales bandes sont regroupées dans le Tableau IV-1:

L'espèce saturée $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$ possède trois bandes d'absorption en IR (960 cm^{-1} , 912 cm^{-1} et 781 cm^{-1}) attribuées aux vibrations métal-oxygène $W=O_d$, $W-O_d-W$ et $W-O_c-W$ respectivement. La bande d'absorption située à 1092 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de la liaison P-O du groupement PO_4 .

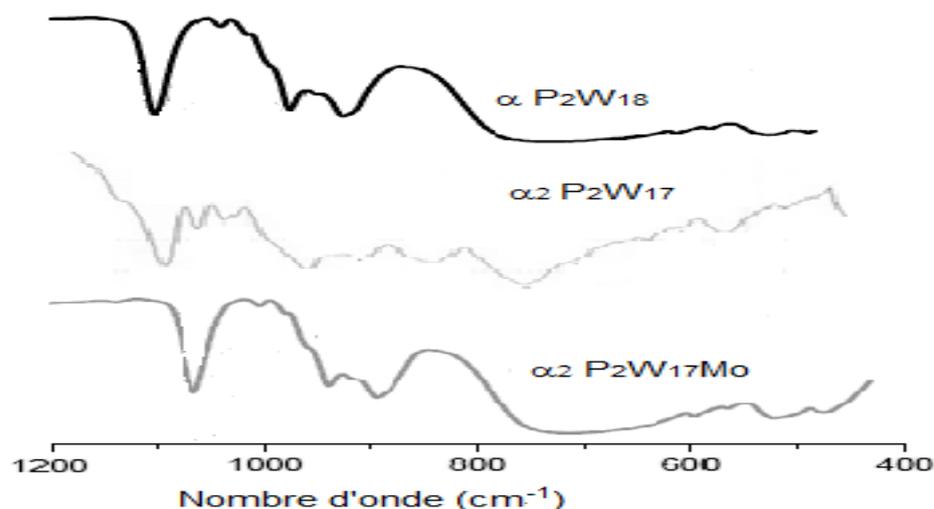


Figure IV-4: Spectre IR du α P_2W_{18} , α_2 P_2W_{17} et α_2 P_2MoW_{17}

Le spectre infrarouge (IR) de l'hétéropolyanion $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}$ présente les bandes de vibration caractéristiques d'une structure de Dawson [35,36]. La présence d'une lacune dans la structure laisse apparaître deux vibrations supplémentaires P-O situées à 1049 et 1022 cm^{-1} . La bande située à 941 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $W=O_d$. Les bandes situées à 887,19 ; 813,90 et 773,03 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons $W-O_b-W$ (ponts entre deux octaèdres de deux groupements différents) et $W-O_c-W$ (ponts entre deux octaèdres d'un même groupement trimétallique) [32,34]. Les bandes situées à 597,89 ; 567,03 et 520,74 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations de déformation des liaisons phosphore-oxygène δ (O-P-O) [34,37].

L'addition du molybdène sur l'espèce monovacante $\alpha_2P_2W_{17}$ a conduit à l'espèce mixte saturée $\alpha_2P_2MoW_{17}$. Ce résultat est bien confirmé par la disparition des bandes spécifiques aux lacunes. Un léger déplacement de la bande P- O_a est observé par rapport à α_2 P_2W_{18} (de 1092 à 1088 cm^{-1}).

Les spectres IR des composés d'addition des ions métalliques (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) sont différents du spectre de leur précurseur $\alpha_2P_2MoW_{17}$. La différence est située au niveau de la vibration de la liaison $W-O_c-W$, liaison d'un groupement en position apicale de la structure, cela signifie que l'addition des ions métalliques Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} , s'est effectuée aux alentours de ce groupement.

Pour les composés d'addition des ions métalliques Co^{2+} , Ni^{2+} et Cu^{2+} sur l'espèce monolacunaire $\alpha_2K_{10}P_2W_{17}O_{61}$, les bandes spécifiques à une lacune dans la structure pratiquement disparaissent (Figure IV-5).

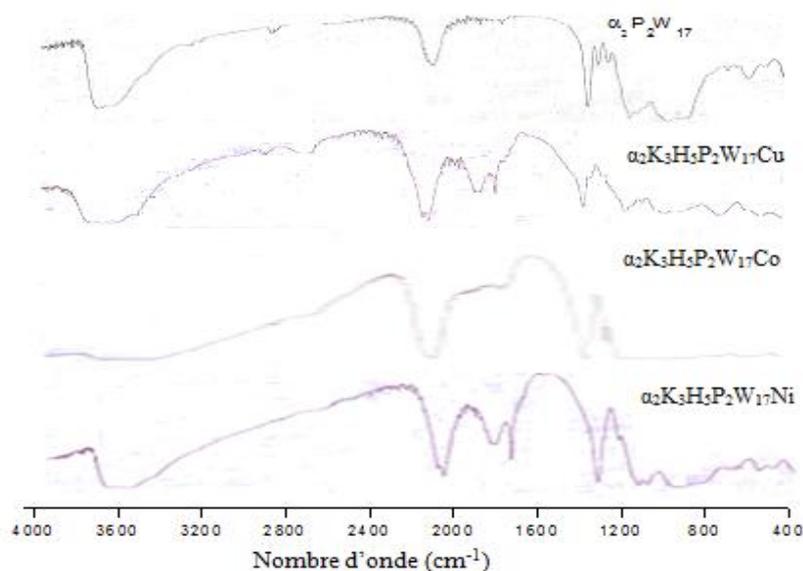


Figure IV-5: Spectre IR du $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$, $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Cu}$, $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ et $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$.

La bande relative à la liaison $\text{W}=\text{O}_{\text{terminal}}$ reste pratiquement constante dans les hétéropolyanions du cobalt et du cuivre par rapport à celle du composé lacunaire et devient proche à celle de l'espèce saturée $\alpha\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$. De considérables variations des bandes $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ et $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ sont observées dans tous les dérivés (Tableau IV-1), à cause de la présence de ces ions métalliques dans la structure.

Tableau IV-1: Bandes infrarouge IR des hétéropolyanions

Composé	Bandes IR (cm^{-1})			
	$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_a)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$	$\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$
$\text{K}_6\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$	1092	960	912	781
$\text{K}_{10}\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$	1084	941	887	720
	1049		814	
	1022			
$\alpha_2\text{K}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	1088	960	914	775
$\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	1092	960	914	771
$\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	1088	960	914	779
$\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	1088	960	914	779
$\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	1088	960	914	775
$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}$	1084	941	881	754
			806	
$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}$	1084	959	914	792
			806	737
$\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}$	1083	939	912	793

IV.2.2. Analyse par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire de ^{31}P (RMN ^{31}P)

La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire est une méthode d'étude de la matière qui a été développée dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie et de la biologie. Elle concerne à la fois l'état liquide et l'état solide. L'originalité de cette méthode appliquée à des solutions est de donner des informations à la fois sur chacun des atomes constitutifs de la structure examinée, sous réserve que le noyau de ces atomes possède un nombre de spin non nul, sur l'enchaînement des atomes dans cette structure, sur la conformation et sur les configurations relatives, sous réserve que le noyau de ces atomes possède un nombre de spin nucléaire non nul. La RMN est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par la matière. Ce rayonnement électromagnétique absorbé est de l'ordre des ondes radio, plus précisément de l'ordre du méga Hertz (MHz).

La RMN du phosphore est un moyen rapide et efficace pour déterminer le degré de pureté des hétéropolyanions [38,39].

La caractérisation des hétéropolyanions synthétisés par spectroscopie RMN ^{31}P a été réalisée sur un spectromètre Bruker 400 MHz. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport à l'acide phosphorique H_3PO_4 à 85 % placé en référence externe du capillaire contenant l'échantillon et en utilisant une solution d'hétéropolyanion (10^{-3} mol.L $^{-1}$) dans D_2O .

Les spectres d'analyses de RMN ^{31}P des divers composés synthétisés sont présentés sur la Figure (IV-6). De nombreuses études des hétéropolyanions par RMN du phosphore ont été faites par Contant et al. [11,40-43] en fonction de l'environnement des différents atomes de phosphore. L'anion saturé α $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, étant symétrique avec deux demi-anions $\text{PW}_9\text{O}_{31}^{3-}$ donne un seul pic sur le spectre RMN ^{31}P . Effectivement, le spectre (1) de la Figure IV-6, présente un pic de déplacement chimique $\delta = -12,82$ ppm correspondant à la valeur trouvée dans la littérature, ce qui est en accord avec l'obtention de l'hétéropolyanion $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ pur. Le couplage entre les deux phosphores présents dans la structure est pratiquement absent, à cause de la distance qui les sépare [41].

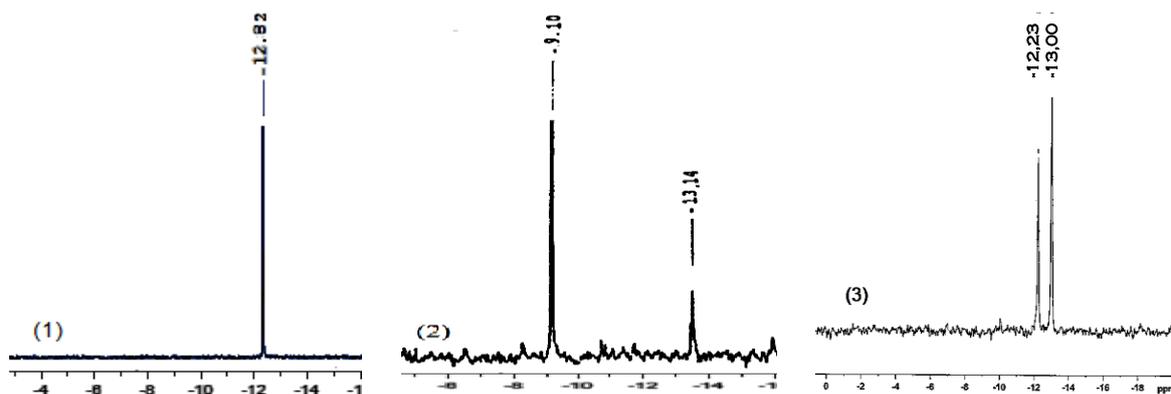


Figure IV-6: Spectre RMN du ^{31}P du HPAs : (1) $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, (2) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$,
(3) $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$

Le Tableau IV-2 présente les déplacements chimiques des anions $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}^{6-}$. Au vu de ces valeurs, il est possible de dire que le phosphore le plus proche de la lacune dans l'hétéropolyanion monolacunaire $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ correspond à $\delta = -9,10$ ppm. A l'inverse, le phosphore le plus éloigné de la lacune voit son déplacement chimique ($-13,14$ ppm) relativement peu modifié par rapport à celui du pic unique de l'espèce saturée $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ ($-12,82$ ppm). On observe deux pics à $-12,23$ et $-13,00$ ppm sur le spectre de l'espèce saturée mixte $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}^{6-}$, cela est dû à la non symétrie des phosphores présents dans la structure.

Tableau IV-2: Déplacements chimiques des anions $\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$,
 $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$ et $\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}^{6-}$

Catalyseurs	$\alpha\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	$\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$	$\alpha_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}^{6-}$
Déplacement Chimique δ (ppm)	-12,82	-9,10 -13,14	-12,23 -13,00

Spectre effectués dans D_2O

Dans le Tableau ci-dessous sont rassemblées les configurations électroniques, les états de spin et le spin résultant des différents cations métalliques qui interviennent dans les réactions d'addition.

Tableau IV-3: Configuration électronique, état de spin et spin résultant des cations métalliques.

Cation métalliques	Configuration électronique	Etat de spin	Spin résultant
Fe^{III}	$[\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^5$	Haut spin	$s = 5/2$
Cu^{II}	$[\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^9$	Bas spin	$s = 1/2$
Ni^{II}	$[\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^8$	Bas spin	$s = 1$
Co^{II}	$[\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^7$	Haut spin	$s = 3/2$

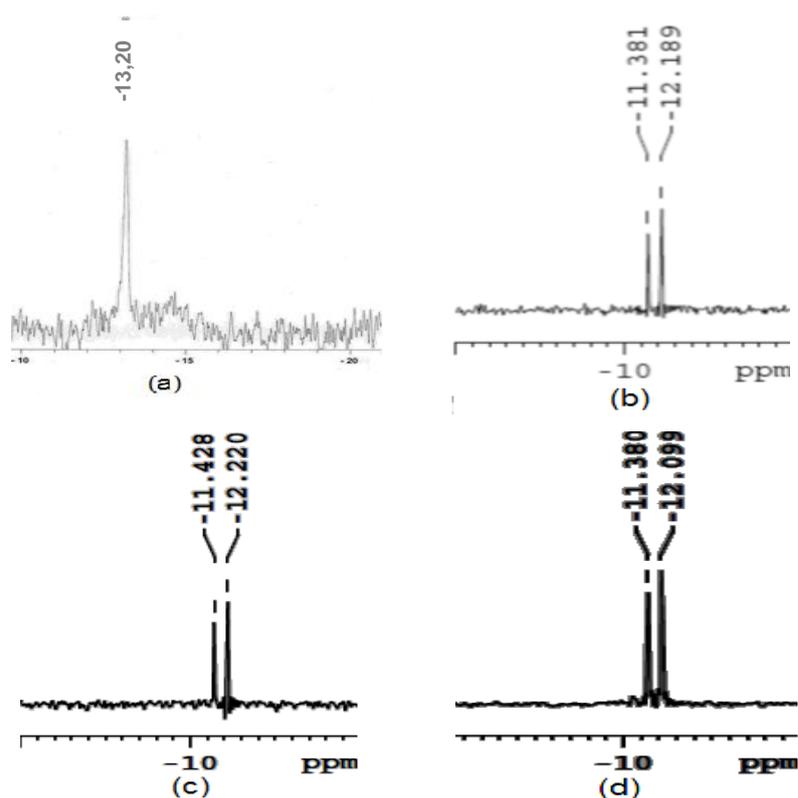


Figure IV-7: Spectres RMN du ^{31}P des HPAs: (a) $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (b) $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (c) $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, (d) $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$.

Les déplacements chimiques des différents composés d'addition sont résumés dans le Tableau VI-4.

Tableau IV-4: Déplacements chimiques des espèces élaborées

Hétéropolyanions	δ (P1) (ppm)	δ (P2) (ppm)
$\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ ^a	-12,6	-11,9
$\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	-13,20	Non observé
$\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	-12,18	-11,38
$\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	-12,22	-11,42
$\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$	-12,09	-11,38

Spectre effectués dans 4:1 D_2O : Na_2SO_4

^aRéférence 12

Un seul signal situé à -13,20 ppm a été observé pour le composé $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$. Le pic de deuxième phosphore, proche à l'ion ferrique n'a pas été observé à cause du fort paramagnétisme de cet ion. Le pic du phosphore voisin aux éléments paramagnétiques est souvent absent ou apparaît dans des champs très forts [44-46]. En revanche, deux signaux ont été observés pour ces différents hétéropolyanions $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62}$ et

$\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{W}_{17}\text{Mo O}_{62}$, et à de proches valeurs de déplacements chimiques. Cela peut indiquer que le paramagnétisme des ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} , en leur position dans la structure, dans la sphère extérieure de coordination, n'a pas affecté significativement la résonance des deux phosphores.

En revanche, la présence de ces mêmes ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+}) dans la série des hétéropolyanions $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{X}]^{3-}$, laisse apparaître un seul signal pour chaque composé à -12,98, -12,99, -13 ppm respectivement (Figure IV-8). Ce signal peut être attribué au phosphore du demi-anion $\text{PW}_9\text{O}_{32}^{3-}$ qui reste à priori au voisinage du déplacement chimique du précurseur lacunaire (-13,14). Le signal du second phosphore n'a pas été observé, cela signifie que ce phosphore a été énormément perturbé par le magnétisme de ces ions, ainsi ces ions sont plus proches du second phosphore, et sont par conséquent, dans la sphère interne de l'hétéropolyanion.

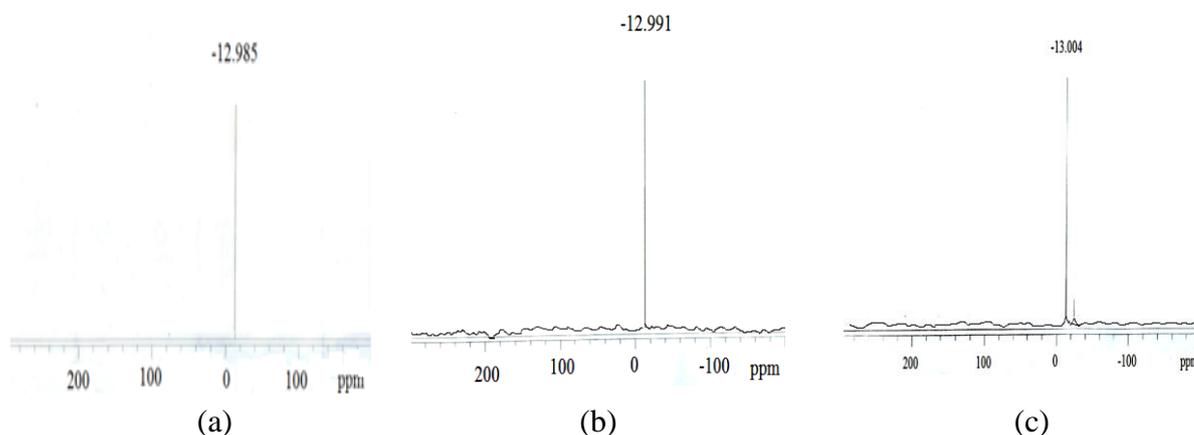


Figure IV-8: Spectres RMN du ^{31}P des HPAs: (a) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}^{3-}$, (b) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$, (c) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}^{3-}$.

IV.2.3. Analyse par spectroscopie UV-visible

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

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

Les spectres UV-visible (Figures IV-9, IV-10 et IV-11) de ces composés présentent des caractéristiques similaires. Les ions W^{6+} et Mo^{6+} ont une configuration électronique $(n-1) d^0$

ns^0 , par conséquent, les bandes d'absorption qui se produisent dans la gamme des UV-Vis sont dues au transfert de charge ligand-métal (TCLM), $L \rightarrow M : O^{2-} \rightarrow M^{6+}$, ($M = W, Mo$) [47].

La forte absorbance entre 200 et 250 nm correspond au TCLM des liaisons M-O terminal ($M = W, Mo, Fe, Cu, Ni, Co$), alors que la large bande observée entre 250 et 350 nm est attribuée au TCLM des liaisons M-O_b-M ($M = W, Mo$) [47,48]. Les transitions d-d des ions métalliques Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} , n'ont pas été observées.

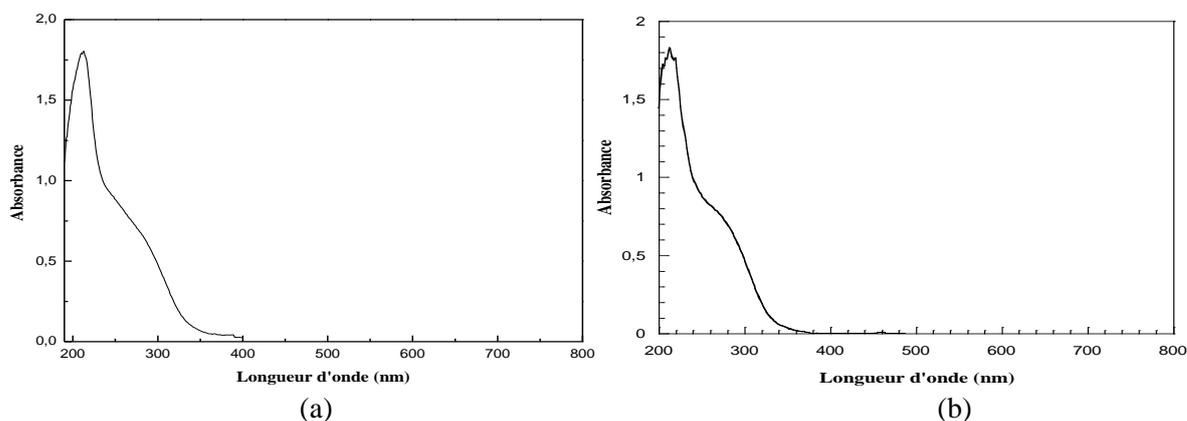


Figure IV-9: Spectre d'absorption UV-visible du composé à $0,03 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$ de (a) $\alpha P_2W_{18}O_{62}$ et (b) $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}$.

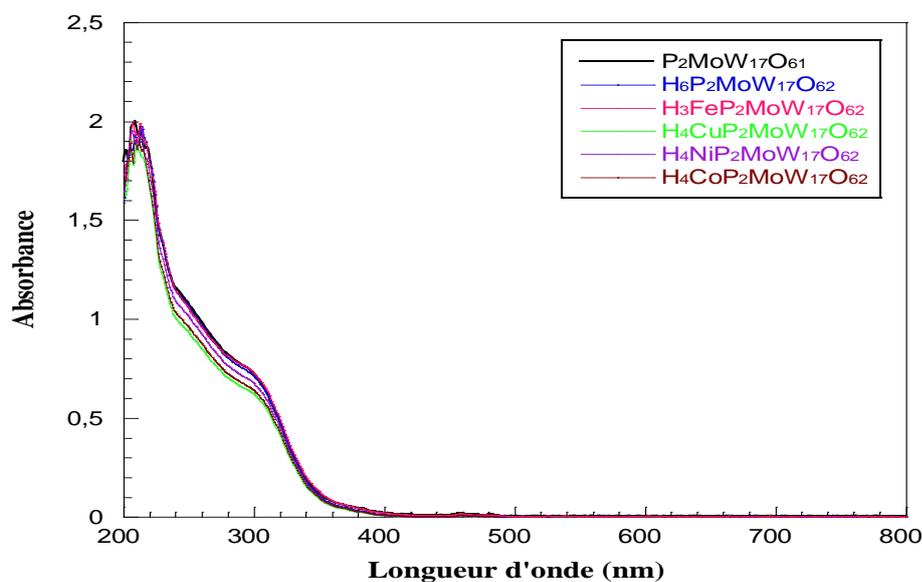


Figure IV-10: Spectre d'absorption UV-visible des composés synthétisés superposés à $0,03 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$: $\alpha_2P_2MoW_{17}O_{61}$, $\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$, $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$, $\alpha_2H_4CuP_2MoW_{17}O_{62}$, $\alpha_2H_4NiP_2MoW_{17}O_{62}$ et $\alpha_2H_4CoP_2MoW_{17}O_{62}$.

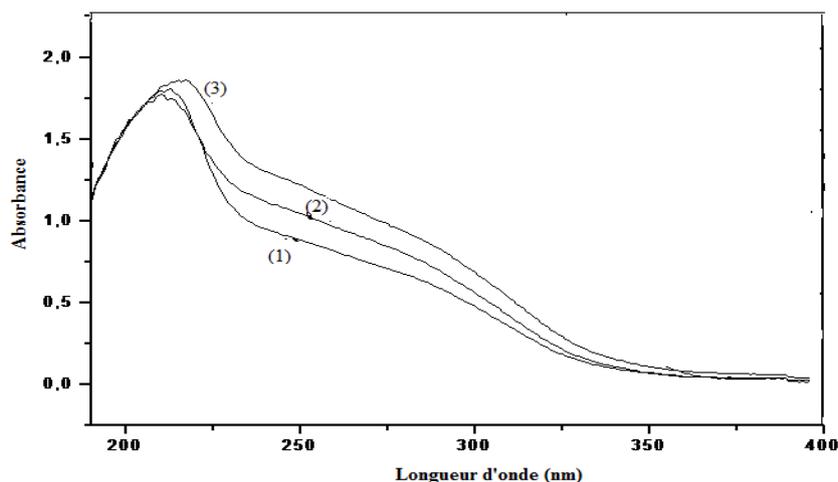


Figure IV-11: Spectre d'absorption UV-visible des composés synthétisés superposés à $0,03 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$: (1) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}^{3-}$, (2) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}^{3-}$ et (3) $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$.

IV.2.4. Analyse par Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est l'une des techniques électrochimique pouvant servir à l'étude de la cinétique électrochimique des entités électroactives. Cette technique peut être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution [25,49]. Elle est très utile pour la détermination des potentiels redox. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur [50,51].

Au cours de ce travail, nous avons tracé les voltamogrammes des composés synthétisés $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}$, $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}$ et $\alpha_2\text{K}_3\text{H}_5\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}$ à l'aide d'un potentiostat BiStat, avec une solution $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un milieu de pH = 3 (Na_2SO_4 ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), H_2SO_4) dans une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail (E.T) est en carbone vitreux de diamètre de 3 mm, l'électrode auxiliaire (C.E), et l'électrode de référence, une électrode au calomel saturé $d = 1 \text{ cm}^2$. Le domaine d'électroactivité est entre -1 V et 1 V/ECS avec une vitesse de balayage de 10 mV/s.

Pour un balayage « aller-retour », la différence de potentiel de pics de réduction et d'oxydation est exprimée par l'expression :

$$\Delta E_p = |E_{pc} - E_{pa}|$$

E_{pc} : Potentiel de pic cathodique (V)

E_{pa} : Potentiel de pic anodique (V)

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} (V)

✓ **Caractérisation électrochimique de $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$**

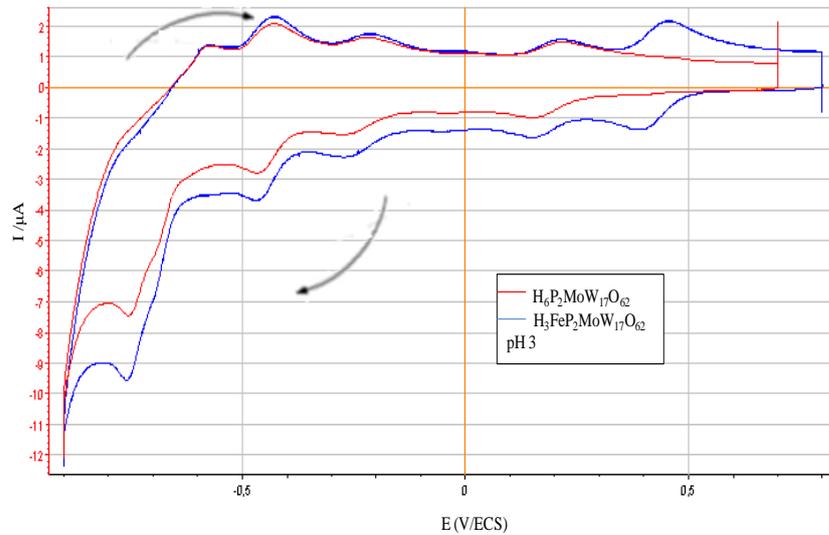


Figure IV-12: Voltamogramme cyclique du $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ et de $\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$

Le cyclovoltamogramme de l'hétéropolyanion $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ (Figure IV-12) présente six pics de réduction, est différent par rapport à celui de l'hétéropolyanion de départ ($\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$). Mis à part l'apparition d'un pic supplémentaire situé à 0,387 V/ECS due à la réduction des ions Fe^{3+} . Les pics d'oxydoréduction du molybdène et tungstène dans l'hétéropolyanion de départ ($\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$) et l'hétéropolyanion $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ sont comparables.

Les caractéristiques électrochimiques sont consignées dans le Tableau IV-5 :

Tableau IV-5: Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$

Pics	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)
1 ^{ère}	0,387	0,453	66
2 ^{ème}	0,150	0,223	73
3 ^{ème}	-0,272	-0,202	70
4 ^{ème}	-0,471	-0,418	53
5 ^{ème}	-0,762	-0,578	184

✓ **Caractérisation électrochimique de $\alpha_2H_4CuP_2MoW_{17}O_{62}$**

Le cyclovoltamogramme de l'hétéropolyanion du $\alpha_2H_4CuP_2MoW_{17}O_{62}$ (Figure IV-13) est nettement différent par rapport à celui du composé de départ ($\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$). Le voltamogramme cyclique de $\alpha_2H_4CuP_2MoW_{17}O_{62}$ présente un pic de réduction supplémentaire par rapport au voltamogramme du composé $\alpha_2H_6P_2MoW_{17}O_{62}$. Ce pic situé à -0,123 V/ECS ne

peut correspondre qu'à la réduction des ions Cu^{2+} . La forme du pic de réoxydation situé à 0,006 V/ECS est caractéristique de la réoxydation du Cu déposé sur l'électrode [36].

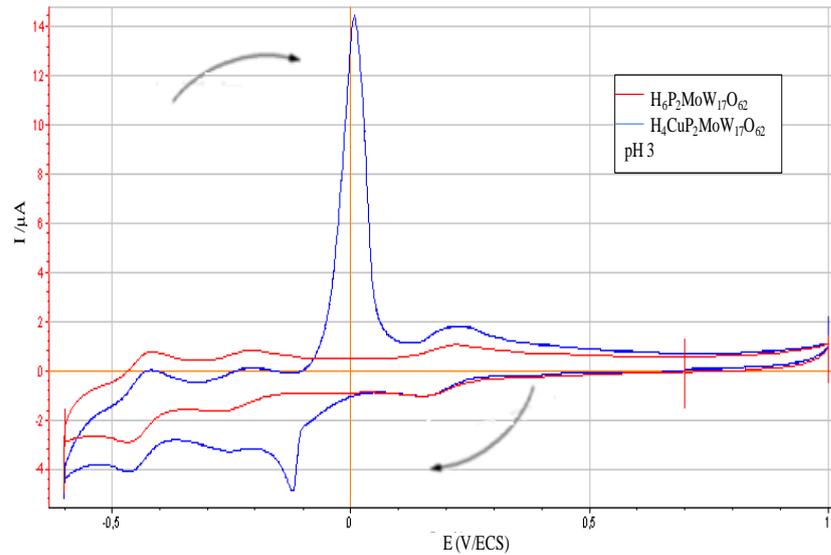


Figure IV-13: Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et du $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Les caractéristiques électrochimiques du catalyseur sont regroupées dans le tableau suivant (Tableau IV-6) :

Tableau IV-6: Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CuP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Pics	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)
1 ^{ère}	0,181	0,214	33
2 ^{ème}	-0,123	0,006	129
3 ^{ème}	-0,262	-0,219	43
4 ^{ème}	-0,461	-0,423	38

✓ Caractérisation électrochimique de $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

L'analyse électrochimique par voltammétrie cyclique de $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est présentée sur la Figure IV-14 et les caractéristiques électrochimiques obtenues sont regroupés dans le Tableau IV-7.

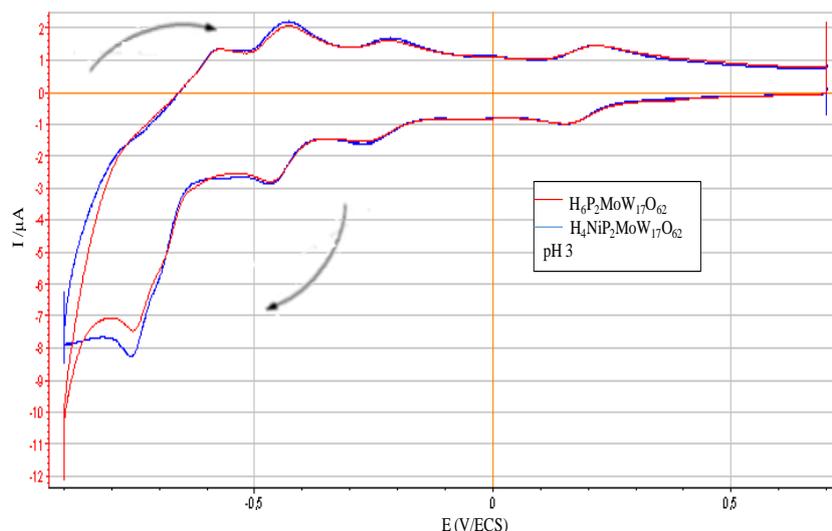


Figure IV-14: Voltamogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et du $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Les voltamogrammes de l'hétéropolyanion de départ $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Figure IV-14) sont identiques. La présence des ions nickel dans la structure de l'hétéropolyanion n'a pas affecté les potentiels redox du tungstène et du molybdène.

Le voltamogramme ne présente aucune activité électrochimique des ions nickel dans le domaine de potentiel utilisé pour l'hétéropolyanion. Ce résultat est analogue à celui observé avec les composés α_1 et $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ où ($\text{X} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) [39] et $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{X}$ où ($\text{X} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) [45].

Tableau IV-7: Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{NiP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Pics	$E_{pc}(\text{V})$	$E_{pa}(\text{V})$	$\Delta E_p(\text{mV})$
1 ^{ère}	0,151	0,222	71
2 ^{ème}	-0,273	-0,200	73
3 ^{ème}	-0,471	-0,417	54
4 ^{ème}	-0,759	-0,579	180

✓ Caractérisation électrochimique de $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

La Figure IV-15 présente les voltamogrammes cycliques des deux hétéropolyanions $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$.

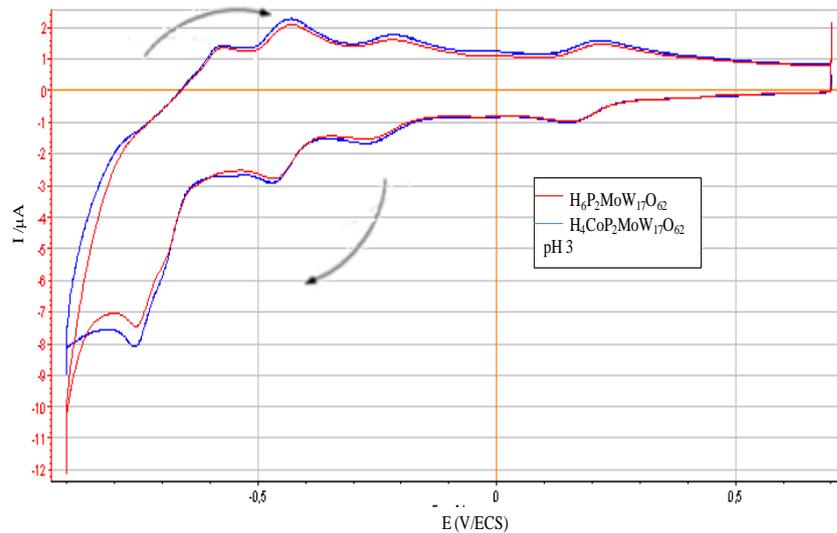


Figure IV-15 : Voltammogramme cyclique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et du $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

D'après cette Figure, le même comportement électrochimique est observé avec l'hétéropolyanion de départ $\alpha_2\text{H}_6\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Les ions Co^{2+} ne présentent aucune électroactivité dans le domaine du potentiel exploité pour les hétéropolyanions. Les caractéristiques électrochimiques sont illustrées sur le Tableau IV-8.

Tableau IV-8: Caractéristiques électrochimique du $\alpha_2\text{H}_4\text{CoP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Pics	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)
1 ^{ère}	0,155	0,223	68
2 ^{ème}	-0,271	-0,210	61
3 ^{ème}	-0,474	-0,420	54
4 ^{ème}	-0,759	-0,575	184

✓ Caractérisation électrochimique de $[\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Cu}]^{3-}$

Le cyclovoltammogramme du composé du cuivre est nettement différent par rapport à celui du composé de départ. Le pic anodique observé à 0,013 V/ECS sur le voltammogramme cyclique du composé de cuivre (Figure IV-16) peut correspondre à la réoxydation du Cu^0 en Cu^{2+} . Même forme observée pour le pic de réoxydation du cuivre dans plusieurs dérivés hétéropolyanioniques et aux environs du même potentiel [36,46,52].

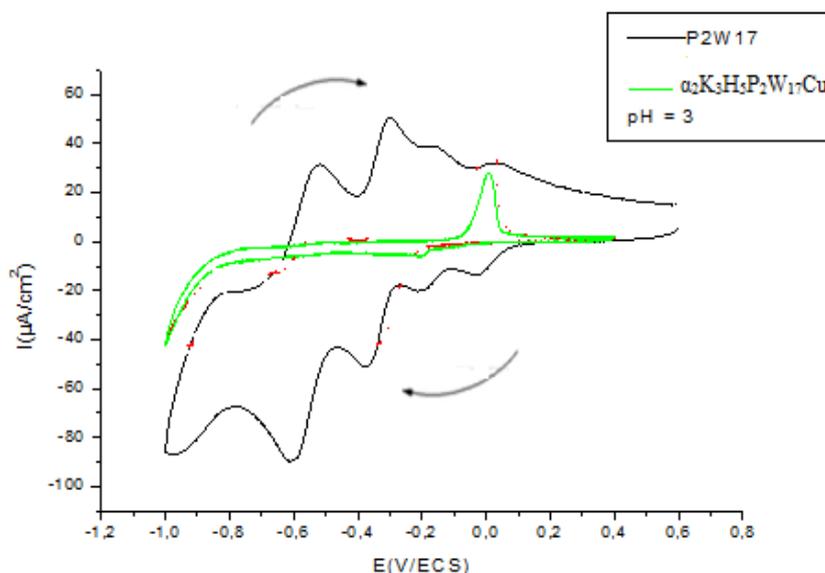


Figure IV-16: Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Cu}]^{3-}$ et du $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

✓ **Caractérisation électrochimique de $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{X}]^{3-}$: $\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$**

Les voltammogrammes de $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{X}]^{3-}$, $\text{X} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ (Figure IV-17 et IV-18) sont différents de voltammogramme du précurseur. L'insertion d'ions métalliques dans la structure a affecté le nombre et le potentiel des différents systèmes redox. Les intensités des pics des précurseurs et des composés synthétisés sont pratiquement proches. L'oxydoréduction du cobalt et du nickel n'a pas été observée dans le domaine au potentiel exploré.

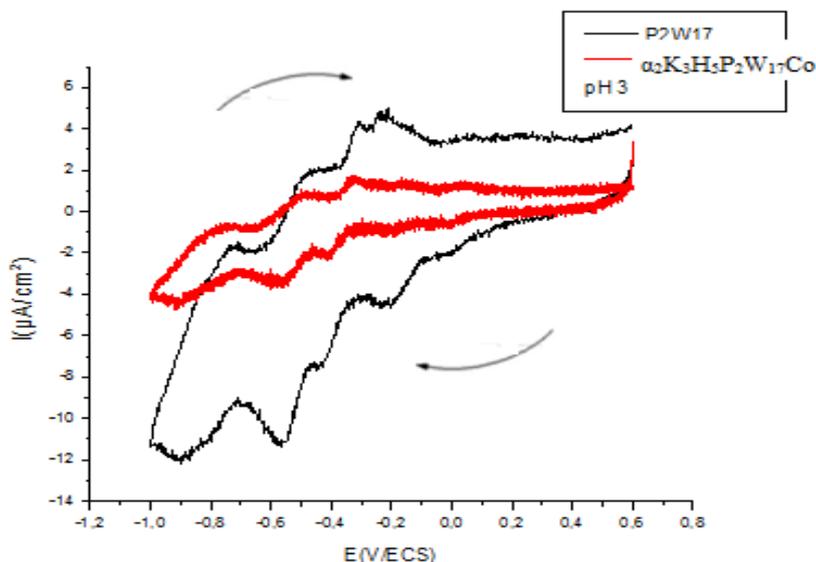


Figure IV-17: Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Co}]^{3-}$ et du $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

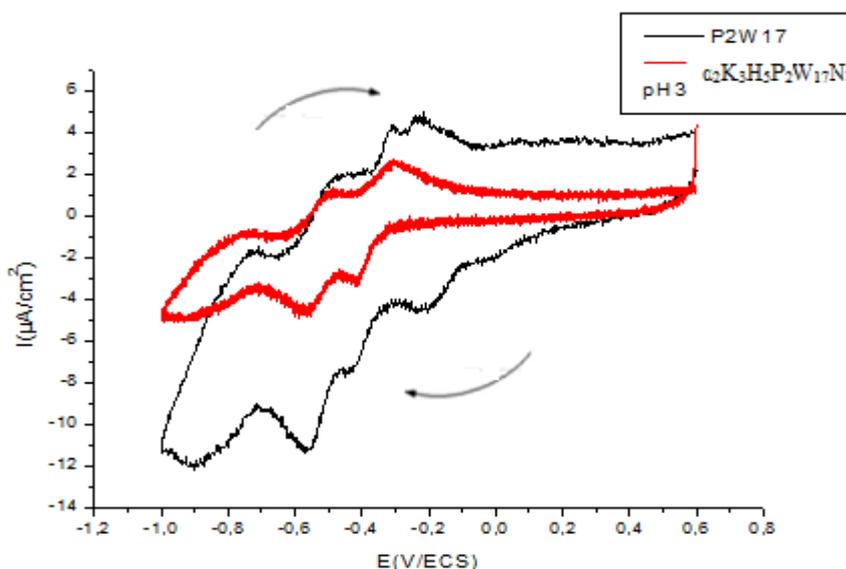


Figure IV-18: Voltamogramme cyclique du $[(\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})\text{Ni}]^{3-}$ et du $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

IV.2.5. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET

La surface spécifique d'une poudre est estimée après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz, par liaison de Van Der Waals, autour de chaque particule et dans chaque pore ouvert de l'échantillon. Dans ces conditions, il y a alors adsorption d'une quantité constante de molécules de gaz à la surface du solide, et ce jusqu'à atteindre une pression d'équilibre. Brunauer, Emmet et Teller [53] ont montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbé par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même, d'où la notion de surface BET.

Les surfaces sont mesurées par la technique dynamique de physisorption de l'azote à la température de l'azote liquide. La méthode BET donne des informations sur l'aire spécifique.

Les hétéropolyacides et les hétéropolysels formés à partir des cations Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ... et préparés par voie aqueuse ont des surfaces spécifiques faibles variant de 1 à 15 m^2/g [54-57], en accord avec leur hydrosolubilité. La surface spécifique de l'hétéropolyanion $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est de 4,7105 m^2/g .

IV.2.6. Analyse par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de déterminer leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse des ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

La spectroscopie de masse ne fait pas appel à des niveaux d'énergie distincts. Elle s'effectue en plusieurs étapes : 1) Vaporisation de l'échantillon, 2) Production d'ion, 3) Séparation de ces ions par leur masse (m/z_e), 4) Enregistrement et analyse de ces ions en fonction de leur abondance relative.

Durant l'ionisation, les molécules se scindent en plusieurs fragments neutres où chargés. L'enregistrement de ces abondances relatives en fonction des rapports masse/charge constitue le spectre de masse du composé. Dans un spectre de masse le pic le plus lourd correspond à la masse moléculaire. On obtient ainsi la masse du composé analysé.

Afin de mettre en évidence la masse moléculaire de composés synthétisés, une étude par spectrométrie de masse en mode ES (electrospray) négatif a été effectuée sur un spectromètre de masse microtof-Q II 10027 Bruker. Le capillaire est porté à un potentiel élevé de +3000 V. Le potentiel final est réglé à -500 V.

Le spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Figure IV-19) présente un pic de base centré à $m/z = 1064,71$ et un autre pic à $m/z = 1419,26$. Ces pics caractérisés par $\Delta(m/z) = 1/4$ et $\Delta(m/z) = 1/3$ ont été attribués à $(\text{H}_2\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62})^{4-}$ et $(\text{H}_3\text{P}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62})^{3-}$, respectivement.

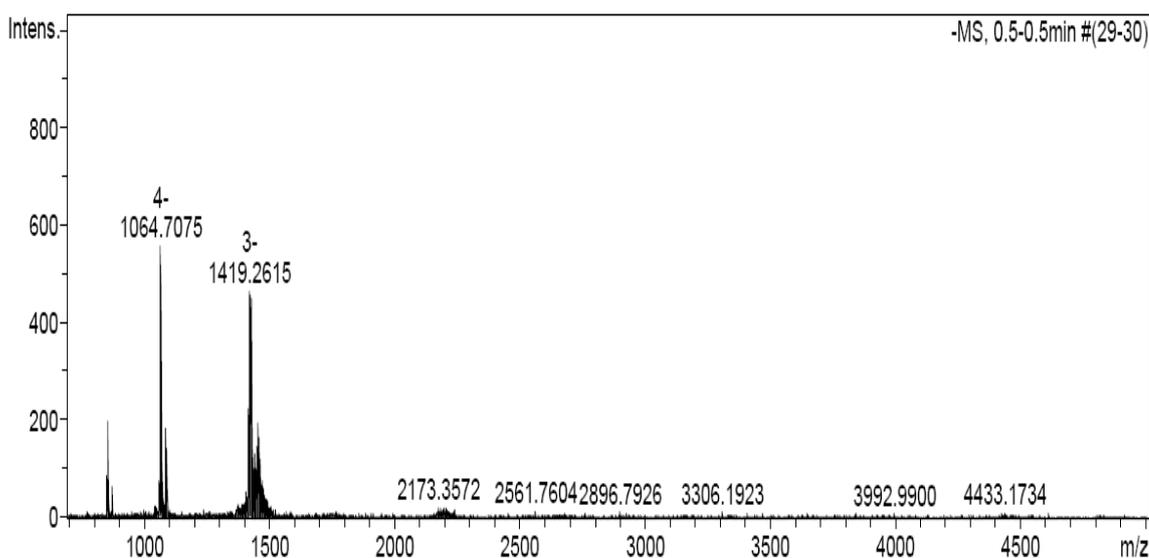


Figure IV-19 : Spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$.

Le spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$ (Figure I-20) présente un pic situé à $m/z = 1408,9247$ caractérisé par $\Delta(m/z) = 1/3$ est attribué à $\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$.

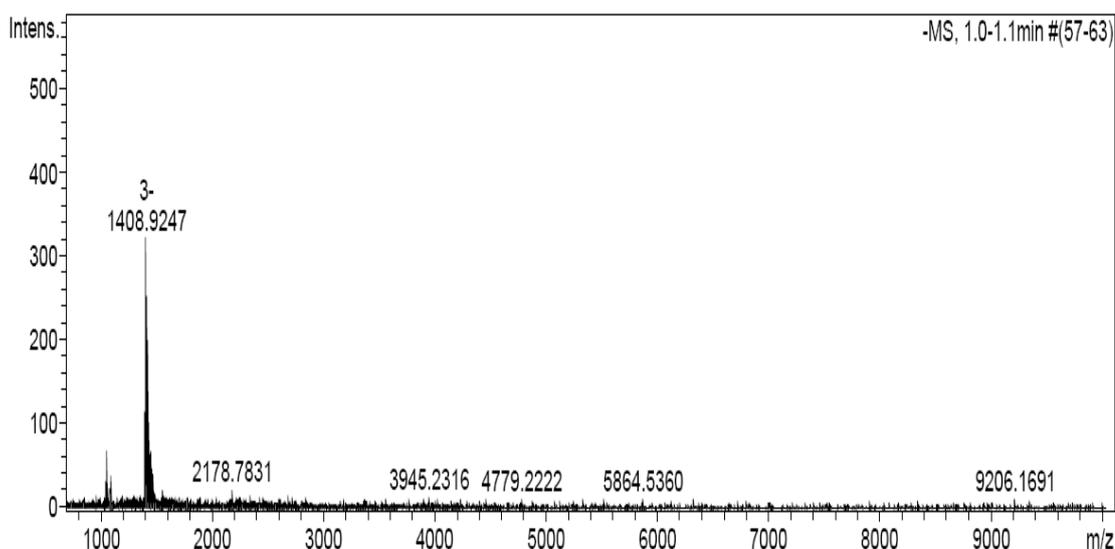


Figure IV-20 : Spectre de masse ESI de $\alpha_2\text{H}_5\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Ni}^{3-}$

IV.3. CONCLUSION

Les liaisons caractéristiques de la structure de Dawson sont vérifiées par la spectroscopie IR. La RMN du phosphore nous a permis de vérifier le degré de pureté des composés élaborés. Les impuretés sont en proportion négligeables. La spectroscopie UV-Visible nous permis de déterminer le domaine d'absorption des différents composés. Les compositions chimiques sont confirmées à partir des pics moléculaires présents sur les spectres de masse.

D'après le domaine d'électroactivité obtenu par voltammétrie cyclique des différents hétéropolyanions, les procédés électrochimiques d'oxydation ne peuvent pas être utilisés pour la dégradation des effluents choisis pour ce travail, par conséquent, seul, le procédé Fenton-like sera appliqué.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lopes I., El Hassan N., Guerba H., Wallez G., Davidson A.. Size-Induced structural modifications affecting Co_3O_4 nanoparticles patterned in SBA-15Silicas. *J. Chem.Mater.*, 18, 5826-5828, 2006.
- [2] Guerba H., Djelloli B., Petit C., Pitchon V. Co oxidation catalyzed by AG/SBA-15 catalysts: Influence of the hydrothermal treatment. *C.R.Chimie* 17, 775-784, 2014.
- [3] Misono M.. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 29 (2-3), 269-321, 1987.
- [4] Fournier M.. Contribution à l'étude d'hétéropolyanions molybdiques et des ions mixtes qui en dérivent, thèse de doctorat, université de Paris VI, 1976.
- [5] Kim J.K., Choi J.H., Song J.H., Yi J., Song I.K.. Etherification of n-butanol to di-n-butyl ether over $\text{HnXW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{X}=\text{Co}^{2+}$, B^{3+} , Si^{4+} , and P^{5+}) Keggin heteropolyacid catalysts, *J.Catal. Commun.*, 27, 5-8, 2012.
- [6] Gao R., Chen H., Le Y., Dai W-L., Fan K.. Highly active and selective $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SBA-15}$ composite material in the oxidation of cyclopentane-1,2-diol to glutaric acid by aqueous H_2O_2 . *Appl. Catal. A: General*, 352, 61-65, 2009.
- [7] Wang J., Hu C., Jian M., Zhang J., Li G., Catalytic oxidation performance of the α -Keggin-type vanadium-substituted heteropolymolybdates: a density functional theory study on $[\text{PVnMo}_{12-n}\text{O}_{40}]^{(3+n)-}$ ($n = 0-3$)., *J. Catalysis*, 240, 23-30, 2006.
- [8] Ammam M., Mbomekalle I-M., Keita B., Nadjo L., J. Fransaer $[\text{As}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}]^{40-}$, a new crown-shaped heteropolyanion: electrochemistry and electrocatalytic properties towards reduction of nitrite. *J. Electrochim. Acta*, 55, 3118-3122, 2010.
- [9] Keita B., Abdeljalil E., Nadjo L., Contant R., Belghiche R.. Cooperativity of copper and molybdenum centers in polyoxometalate-based electrocatalysts: cyclic voltammetry, EQCM, and AFM characterization, *Langmuir*, 22, 10416-10425, 2006.
- [10] Jeannin, Y., Fournier, M.. Nomenclature of polyanions (Recommendations 1987). *Pure and Applied Chemistry*, 59(11), 1529-1548, 1987.
- [11] Massart R., Contant R., Fruchart J.M., Ciabrini J.P., Fournier M.. ^{31}P NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. correlation between structure and chemical shift. *J. Inorg. Chem.*, 16, 2916-2921, 1977.
- [12] Contant R., Ciabrini J.P.. Préparation et propriétés des solutions de quelques hétéropolyanions lacunaires dérivés des 18-tungsto-2-phosphates (isomères α et β). *J. Chem. Res.*, 2601-2609, 1977.

- [13] Preyssler C.. Existence of 18-tungsto-3-phosphate. Bull. J. Soc. Chim. Fr., 1, 30-36, 1970.
- [14] Contant R., Thouvenot R.. A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ (X= PV, AsV). J. Inorganica chimica acta, 212(1-2), 41-50, 1993.
- [15] Kurashina T., Aoki S., Hirasawa R., Hasegawa T., Kasahara Y., Yoshida S., Nomiya K.. Cyclic oligomer of oxide clusters through a siloxane bond. Synthesis and structure of reaction products of α -2-mono-lacunary Dawson polyoxometalate with tetrachlorosilane and tetraethoxysilane. J. Dalton Transactions, (28), 5542-5550, 2009.
- [16] Lyon D.K., Miller W.K., Novet T., Domaille P.J., Evitt E., Johnson F.C., Finke R.G.. Highly Oxidation Resistant Inorganic-Porphyrin Analogue Polyoxometalate Oxidation Catalysts. 1. The Synthesis and Characterization of Aqueous-Soluble Potassium Salts of $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}(\text{M}^{n+} \cdot \text{H}_2\text{O})^{(n-10)}$ and Organic Solvent Soluble Tetra-n-butylammonium Salts of $\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ J. Am. Chem. Soc. 113, 7209-7221, 1991.
- [17] Contant R., Ciabrini J.P.. Stereospecific preparations of new n-molybdo-(18n)-tungsto-2-phosphates and related « defect » compounds (n = 2,4 or 5). J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 43, 1525-1528, 1981.
- [18] Ciabrini J. P., Contant R., Fruchart J. M.. Heteropolyblues: relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca (molybdotungsto) diphosphate anions. J. Polyhedron, 2(11), 1229-1233, 1983.
- [19] Bamoharram F.F., Niknezhad S.H., Baharara J., Ayati A., Ebrahimi M., Heravi M.M.. Amine-functionalized nanosilica-supported Dawson heteropolyacid: an eco-friendly and reusable photocatalyst for photodegradation of malachite green. J. Nanostruct. Chem., 4, 88, 2014.
- [20] Moudjahed M., Dermeche L., Benadji S., Mazari T., Rabia C.. Dawson-type polyoxometalates as green catalysts for adipic acid synthesis, J. Molec. Catal. A, 414, 72-77, 2016.
- [21] Park, D. R., Song, J. H., Lee, S. H., Song, S. H., Kim, H., Jung, J. C., Song, I. K.. Redox properties of $\text{H}_3\text{PMo}_x\text{W}_{12-x}\text{O}_{40}$ and $\text{H}_6\text{P}_2\text{Mo}_x\text{W}_{18-x}\text{O}_{62}$ heteropolyacid catalysts and their catalytic activity for benzyl alcohol oxidation. J. Applied Catalysis A: General, 349(1), 222-228, 2008.
- [22] Arendt E., McEvoy K. M., Gaigneaux E. M.. Structural rearrangement and catalytic properties of the Wells-Dawson $(\text{NH}_4)_6\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}$ heteropolycompound in the 2-butanol reaction. J. Applied Catalysis A: General, 357(2), 115-124, 2009.

- [23] Majid M. Heravi , Behnoush Alimadadi Jani ,Fatemeh Derikvand ,Fatemeh F. Bamoharram , Hossein A. Oskooie. *J. Catalysis Communications* 10, 272-275, 2008.
- [24] Randall, W. J., Lyon, D. K., Domaille, P. J., Finke, R. G., Khenkin, A. M.. *Transition Metal Complexes of the Lacunary Heteropolytungstate, [P₂W₁₇O₆₁]¹⁰⁻*. *J. Inorganic Syntheses*, Vol. 32, 242-268, 1998.
- [25] Belgiche R., Bechiri O., Abbessi M., Golhen S., Le Gal Y., Ouahab L.. 2D and 3D polymeric Wells-Dawson polyoxometallates: synthesis, crystal structures, and cyclic voltammetry of [(M(H₂O)₄)_x][H_{6-2x}P₂W_{18-n}MoO₆₂] (M = Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II}), *J. Inorg. Chem.*, 48 6026-6033, 2009.
- [26] Bartis J., Sukal S., Dankova M., Kraft E., Kronzon R., Blumenstein, Francesconi L.C.. Lanthanide complexes of polyoxometalates: characterization by tungsten-183 and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1937-1944, 1997.
- [27] Kortz U.. Rare-Earth substituted polyoxoanions : [(La(CH₃COO)(H₂O)₂(α₂P₂W₁₇O₆₁))₂]¹⁶⁻ and [(Nd(H₂O)₃(α₂P₂W₁₇O₆₁))₂]¹⁴⁻. *J. Cluster Science*, Vol. 14, N° 3, 2003.
- [28] Luo Q.H., Howell R.C., Dankova M., Bartis J., Williams C.W., Horrocks W.D., Young V.G., Rheingold A.L., Francesconi., Antones M.R.. Coordination of Rare-Earth elements in complex with monovacant wells-Dawson polyoxoanions. *J. Inorg. Chem.*, 40, 1894-1901, 2001.
- [29] Ostuni A., Bachman R.E., Pop M.T.. Multiple diastereomers of [Mⁿ⁺(α_m-P₂W₁₇O₆₁)₂]⁽²⁰⁻ⁿ⁾⁻ (M = U^{IV}, Th^{IV}, Ce^{III}; m = 1,2). Syn-and Anti-Conformations of the polytungstate Ligands in α₁α₂, α₁α₂ and α₂α₂ Complexes. *J. Clust. Scien.*, Vol. 14, N° 3, 431-446, 2003.
- [30] Zhang C., Howell R.C., Luo Q.-H., Fieselmann H.L., Todaro L.J., Francesconi L.C.. Influence of Steric and electronic properties of the defect site, Lanthanide ionic radii, and solution conditions on the composition of Lanthanide (III) α₁-P₂W₁₇O₆₁¹⁰⁻ Polyoxometalates. *J. Inorg. Chem.*, Vol. 44, N° 10, 3569-3578, 2005.
- [31] Pope M. T., Papaconstantinou E. Heteropoly blues. II. Reduction of 2: 18-tungstates. *J. Inorganic Chemistry*, 6(6), 1147-1152, 1967.
- [32] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R. Vibrational studies of heteropolyanions related to α-P₂W₁₈O₆₂⁶⁻. *C. Spectroscopy Lettres*, 12 (2), 127-138, 1979.

- [33] Keita B., Nadjo, L., Contant R.. New electroactive metal oxides electrodeposited from selected Keggin and Dawson-type heteropolyanions. *J. Electroanalytical Chemistry*, 443(2), 168-174, 1998.
- [34] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Franck R.. Spectres I.R. et Raman d'hétéropolyaions α - $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}\text{n}^-$ de structure de type Keggin ($\text{X} = \text{B}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$ et $\text{M} = \text{W}^{\text{VI}}$ et Mo^{VI}), *Spectrochim. Acta Part A*, 32, 587-597, 1976.
- [35] Cavani F., Mezzogori R., Trovarelli A.. The characterization and the catalytic activity of modified Wells-Dawson-type polyoxometalates in the oxidehydrogenation of isobutane to isobutene. *J. Molec. Cata. A: Chemical* 204-205, 599-607, 2003.
- [36] Keita B., Abdeljalil E., Nadjo L., Avisse B., Contant R., Canny J., Richet M. Ligand and electrolyte effects in the electroreduction of copper-substituted heteropolyanions. *Electrochemistry communications*, 2(3), 145-149, 2000.
- [37] Dermeche L., Salhi N., Hocine S., Thouvenot R., Rabia C.. Effective Dawson type polyoxometallate catalysts for methanol oxidation. *J. Molec. Cataly. A: Chem.*, 356, 29-35, 2012.
- [38] Keita B., Mbomekalle I. M., Nadjo L., Contant R. Compared Behaviours of Dawson-Type Tungstodiarсенates and-diphosphates. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002(2), 473-479, 2002.
- [39] Keita B., Girard F., Nadjo L., Contant R., Canny J., Richet M. Metal ion complexes derived from the α_1 isomer of $(\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61})^{10-}$: comparison with the corresponding α_2 species. *J. Electroanalytical Chem.*, 478(1), 76-82, 1999.
- [40] Dablemont C., Hamaker C. G., Thouvenot R., Sojka Z., Che M., Maatta E. A., Proust A.. Functionalization of Heteropolyanions-Osmium and Rhenium Nitrido Derivatives of Keggin-and Dawson-Type Polyoxotungstates: Synthesis, Characterization and Multinuclear (^{183}W , ^{15}N) NMR, EPR, IR, and UV/Vis Fingerprints. *J. European Chemistry-A*, 12(36), 9150-9160, 2006.
- [41] Finke R. G., Rapko B., Saxton R. J., Domaille P. J. Trisubstituted heteropolytungstates as soluble metal oxide analogs. III. Synthesis, characterization, phosphorus-31, silicon-29, vanadium-51, and 1-and 2-D tungsten-183 NMR, deprotonation, and proton mobility studies of organic solvent solute forms of $\text{H}_x\text{SiW}_9\text{V}_3\text{O}_{40x-7}$ and $\text{H}_x\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62x-9}$. *J. American Chemical Society*, 108(11), 2947-2960, 1986.
- [42] Abbessi M., Contant R., Thouvenot R., Hervé G.. Dawson type heteropolyanions. I, Multinuclear (^{31}P , ^{51}V , ^{183}W) NMR structural investigations of octadeca

- (molybdotungstovanado) diphosphates α -1, 2, 3-[P₂MM'₂W₁₅O₆₂]ⁿ⁻ (M, M'= Mo, V, W): syntheses of new related compounds. *J. Inorganic chemistry*, 30(8), 1695-1702, 1991.
- [43] Keita B., Abdeljalil E., Nadjo L., Contant R., Belgiche R.. First examples of efficient participation of selected metal-ion-substituted heteropolyanions in electrocatalytic nitrate reduction. *J. Electrochemistry communications*, 3(2), 56-62, 2001.
- [44] Contant R., Herveb G. The heteropolyoxotungstates: Relationships between routes of formation and structures. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 22(2), 63-112, 2002.
- [45] Contant R., Abbessi M., Canny J., Richet M., Keita B., Belhouari A., Nadjo L., Synthesis, characterization and electrochemistry of complexes derived from [(1),2,3-P₂Mo₂W₁₅O₆₁]¹⁰⁻ and first transition metal ions, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 567-574, 2000.
- [46] Belgiche R., Contant R., Wei Lu Y., Keita B., Abbessi M., Nadjo L., Mahuteau J.. Synthesis and characterization of Fe- or Cu-substituted molybdenum enriched tungstodiphosphates, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1410-1414, 2002.
- [47] Li L., Pengtao M., Jingping W., Jingyang N.. A new inorganic 2D network polyoxometalate constructed from Wells-Dawson phosphomolybdate linked through Cu (II) ions. *J. Inorg. Chem. Commun.*, 34, 23-26, 2013.
- [48] Yan T., Li L., Li G., Wang Y., Hu W., Guan X.. Porous SnIn₄S₈ microspheres dyes degradation under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 186, 272-279, 2011.
- [49] Keita, B., Nadjo, L.. New aspects of the electrochemistry of heteropolyacids: part IV. Acidity dependent cyclic voltammetric behaviour of phosphotungstic and silicotungstic heteropolyanions in water and N, N-dimethylformamide. *J. electroanalytical chem. and interfacial electrochemistry*, 227(1-2), 77-98, 1987.
- [50] Doungmene F.. Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement. Thèse Doctorat. Université Paris-Sud, 2014.
- [51] Bard A.J., Faulkner L.R.. *Electrochimie : Principes, Méthodes et applications*, Masson, 1983.
- [52] Rhulmann L., Nadjo L., Canny J., Contant R., Thouvenot R.. Di- and tetranuclear Dawson-derived sandwich complexes: Synthesis, spectroscopic characterization, and electrochemical behavior, *Eur.J. Inorg. Chem.* 975-986, 2002.
- [53] Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 60.60, p.309, 1938.
- [54] Mizuno N., Misono M.. Heterogeneous catalysis. *J. Chem. Rev.* 98, 199-217, 1998.
- [55] Deusser L.M., Petzoldt J.C., Gaube J.W.. Kinetic model for methacrolein oxidation- Influence of cesium and vanadium on heteropolycid catalysts Cs_xH_{3-x}+y[PMo_{12-y}V_yO₄₀]. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3230-3236, 1998.

- [56] Leng Y., Wang J., Zhu D., Shen L., Zhang M.. Heteropolyanion-based ionic hybrid solid: A green bulk-type catalyst for hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide. *J. Chem. Eng.* 173, 620-626, 2011.
- [57] Saber A.. Impact of operating conditions and recent developments in heterogeneous photocatalytic water purification process. *J. Critical reviews in Environmental Science and Technology.* 42, 601-675, 2012.

Chapitre V

ÉTUDE DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES HÉTÉROPOLYANIONS SYNTHÉTISÉS DANS LA DÉGRADATION DES COLORANTS PAR LE SYSTÈME FENTON-LIKE

Cette partie décrit le matériel et les techniques analytiques utilisés à la fois pour caractériser les mélanges réactionnels et les catalyseurs, ainsi que les méthodes de l'ensemble des procédés catalytiques étudiés avec une description de l'ensemble des protocoles expérimentaux et des réactions utilisés pour chaque système. Le travail est principalement appuyé sur l'application d'un nouveau catalyseur synthétisé à partir de l'espèce de Dawson et l'utilisation de ce catalyseur dans l'oxydation des polluants. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'efficacité appréciable de ce catalyseur et de montrer l'intérêt des différents systèmes. Nous avons étudié en premier lieu l'oxydation du vert de malachite par le procédé Fenton-like (système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$) en montrant l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur le rendement de minéralisation et de présenter l'efficacité de ce système sur la dégradation des colorants. En deuxième lieu, nous exposons l'oxydation du Rouge Solophényl BNLE (RS) par les deux systèmes $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ et $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_6$ afin de comparer leur performances dans la dégradation des colorants.

V.1. MÉTHODES ET MATÉRIELS

V.1.1. Réactifs

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

- ↳ **Vert de Malachite** (abréviation : VM ; C.I. Basic Green 4 ou vert d'aniline ou vert de diamant B ; formule moléculaire : $C_{52}H_{56}N_4O_{12}$; poids moléculaire: 929 g/mole). Produit de Sigma Aldrich. Les propriétés physiques et chimiques du Vert de malachite ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre II (partie I).
- ↳ **Ecarlate Solophényl BNLE** (Rouge Solophényl BNL) (abréviation : RS ; C.I. Direct Red 89 ; son numéro systématique est CAS : 12217-67-3 ; est un sel tétrasodique, sa formule moléculaire brute est $C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$; masse moléculaire : 1177 g/mole).

Les propriétés physiques et chimiques du Rouge Solophenyl BNLE ainsi que sa structure moléculaire sont présentées dans le Chapitre II (partie I).

- ↳ **Peroxyde d'hydrogène** (pureté 30%, formule moléculaire : H_2O_2 ; poids moléculaire : 34 g/mole) ; produit de Merck.
- ↳ **Persulfate de potassium** (pureté 99% ; formule moléculaire : $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; poids moléculaire : 270,20 g/mole) ; produit de Aldrich.
- ↳ **Acide sulfurique** (pureté 96-98 % ; formule moléculaire : H_2SO_4 ; poids moléculaire : 48,08 g/mol) : produit de Biochem Chemopharma.
- ↳ **Hydroxyde de sodium** (pureté 96% ; formule moléculaire : NaOH ; poids moléculaire : 40 g/mol) : produit de Prolabo.
- ↳ **Iodure de potassium** (pureté 99 % ; formule moléculaire : KI ; poids moléculaire : 166 g/mole) : produit de Riedel de Haën.
- ↳ **Ammonium heptamolybdate tétrahydraté** (pureté 99% ; formule moléculaire : $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7.4\text{H}_2\text{O}$; poids moléculaire : 1235,86 g/mole) ; produit d'Aldrich.

V.1.2. Catalyseur

Le catalyseur utilisé dans notre étude est un hétéropolyanion de type Dawson incorporé au fer (HPAFe), composé stable aux milieux neutre et acides, son mode de synthèse et ses caractéristiques sont présentés dans le chapitre IV (partie II). Ce composé absorbe dans le domaine spectral ultraviolet (UV), à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$. Le spectre du catalyseur pour une concentration de $0,03 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$ est représenté sur la Figure V-1.

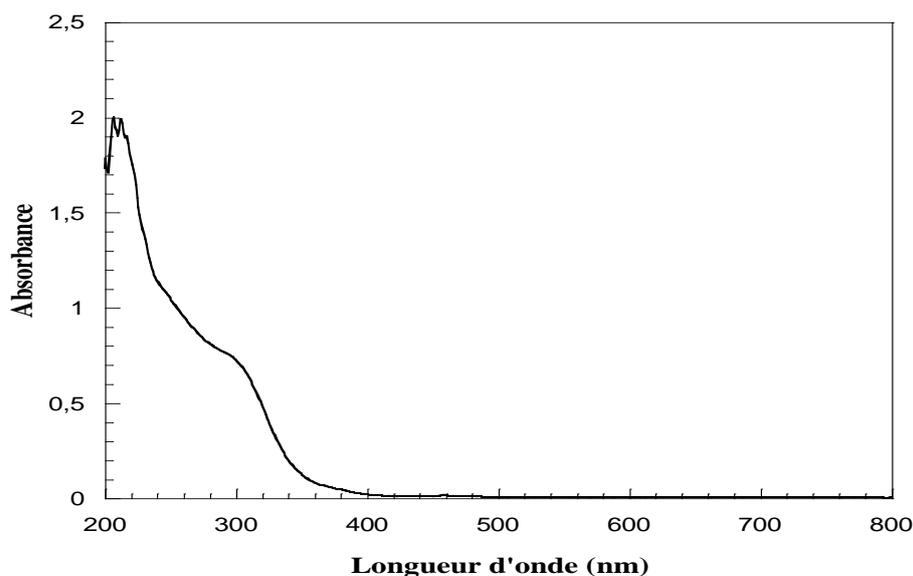
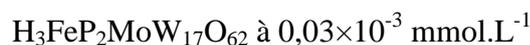


Figure V-1: Spectre d'absorption UV-visible du catalyseur



V.1.3. Appareillages et méthodes analytique

V.1.3.1. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible est une technique qui permet de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

L'absorption dans le domaine UV-visible est due aux transitions électroniques. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 traverse une solution, une partie de ce rayonnement sera absorbée et une partie d'intensité I sera transmise. L'absorbance des composés est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I = \epsilon.L.C \quad (V-1)$$

Avec :

A : densité optique

ϵ : coefficient d'extinction spécifique (L/mg.cm)

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

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

Les spectres d'absorption, ainsi que tous les dosages ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre Jenway 6300. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont 1 nm et 0,5 nm respectivement.

V.1.3.2. pH-métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type « HANNA instruments HI 2210 » équipé d'une électrode de verre combiné. Le pH-mètre a été étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH = 4,0 ; 7,0 ou 10,0).

V.1.3.3. Dosage de peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène utilisé au cours de la réaction de dégradation a été déterminée par la méthode iodométrique [1-3]. L'ion I^- réagit avec le H_2O_2 pour former l'ion I_3^- qui absorbe fortement à 353 nm ($\epsilon = 26300 \text{ L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). L'analyse de H_2O_2 a été réalisée en mélangeant dans une cuve en quartz, 200 μL d'une solution de peroxyde d'hydrogène avec 1 mL d'iodure de potassium KI (0,1M) et 20 μL d'heptamolybdate d'ammonium (0,01M). Le mélange est bien agité et laissé pendant 5 minutes avant la mesure de l'absorbance.

V.2. DÉGRADATION CATALYTIQUE DU VERT DE MALACHITE PAR LE SYSTÈME $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$

V.2.1. Étude spectrale de colorant et d'oxydant

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

➤ Spectre du vert de malachite (VM)

Le spectre du vert de malachite a été enregistré avec une solution de $5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en balayant le domaine spectral de 200 à 800 nm (Figure V-2). Le spectre obtenu présente trois bandes d'absorption principales, le maximum d'absorption est situé à $\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ nm}$ correspond à la transition électronique dans la liaison C=C, la longueur d'onde située à $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ est attribuée à la liaison C=N et la longueur d'onde située à 316 nm est attribuée à la transition électronique des liaisons C=C des cycles benzéniques [4].

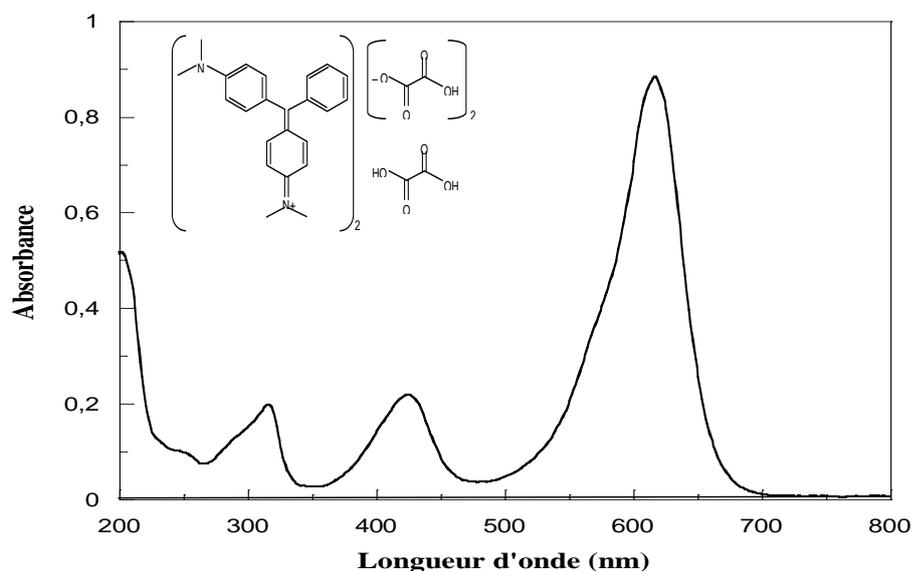


Figure V-2: Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Malachite (VM) à pH = 3

➤ Spectre du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Le spectre du peroxyde d'hydrogène (Figure V-3), montre, clairement, que ce produit absorbe dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 nm et 300 nm, et en

particulier à 253 nm. A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène : $\epsilon = 28,7 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

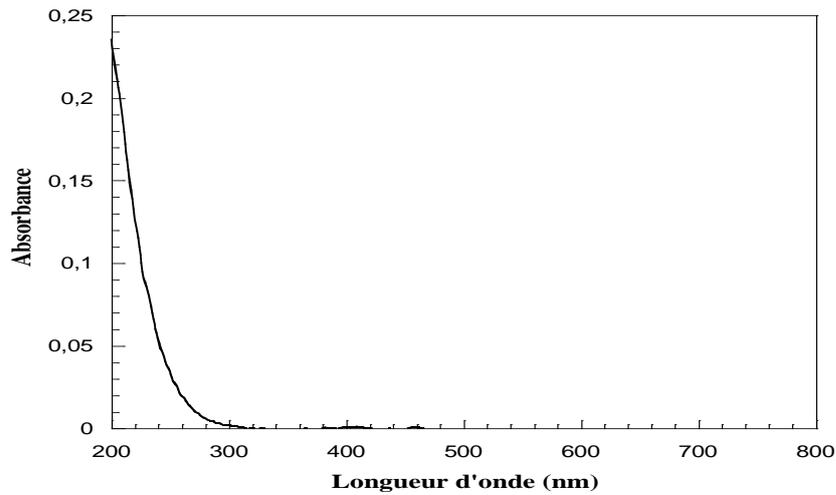


Figure V-3: Spectre UV-visible du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (1 mmol.L^{-1})

➤ **Comportement d'une solution de vert de malachite (VM) en présence du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)**

Avant de commencer l'étude du processus de dégradation du colorant par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HPAFe}$, il est nécessaire de vérifier la possibilité de la réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le peroxyde d'hydrogène et le colorant, en l'absence du catalyseur synthétisé. Nous avons préparé une solution avec une concentration de $5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ du vert de malachite et une concentration de 1 mmol.L^{-1} de H_2O_2 . L'évolution de la composition de ce mélange a donc été suivie au cours du temps par un balayage spectroscopique. Dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm.

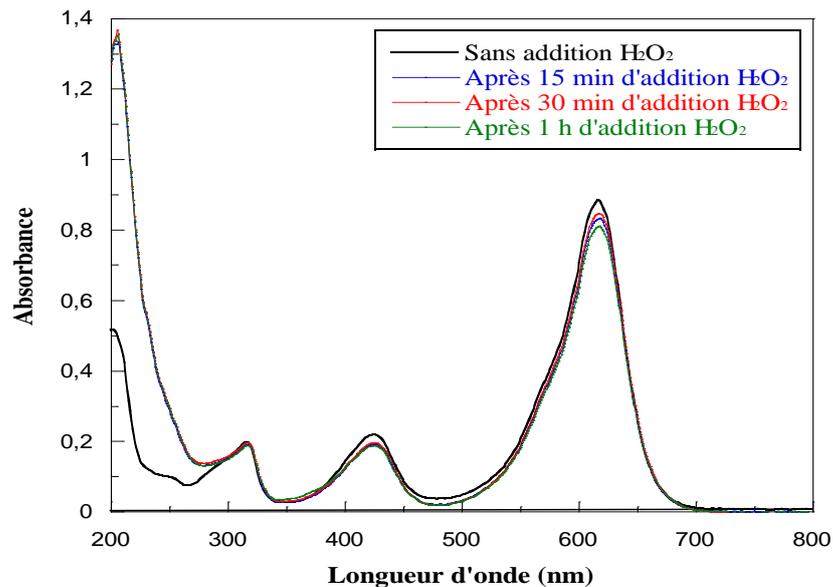


Figure V-4: Effet de H_2O_2 sur le vert de malachite

Les résultats représentés sur la Figure V-4, montrent l'apparition d'un nouveau pic, dans la zone comprise entre 200 et 300 nm. Ce fait ne pourrait donc résulter que de la sommation des spectres des deux composés du mélange (H_2O_2 et Colorant). Après une heure de réaction, on peut affirmer que le Vert de Malachite (VM) est pratiquement insensible à la présence du peroxyde d'hydrogène.

V.2.2. Préparation des solutions et courbe d'étalonnage

Les solutions du vert de malachite sont préparées en tenant compte de sa solubilité. Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère à une concentration donnée, à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

Dans toutes les expérimentations réalisées au cours de cette étude, nous avons utilisé de l'eau distillée ayant un pH de 6.

La détermination de la concentration du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 619 \text{ nm}$, qui est plus loin à celle du catalyseur $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$.

La courbe d'étalonnage est établie à partir d'une gamme de concentrations allant de $3,23 \times 10^{-3}$ à $2,16 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance permet d'obtenir le coefficient d'extinction du vert de malachite (Figure V-5).

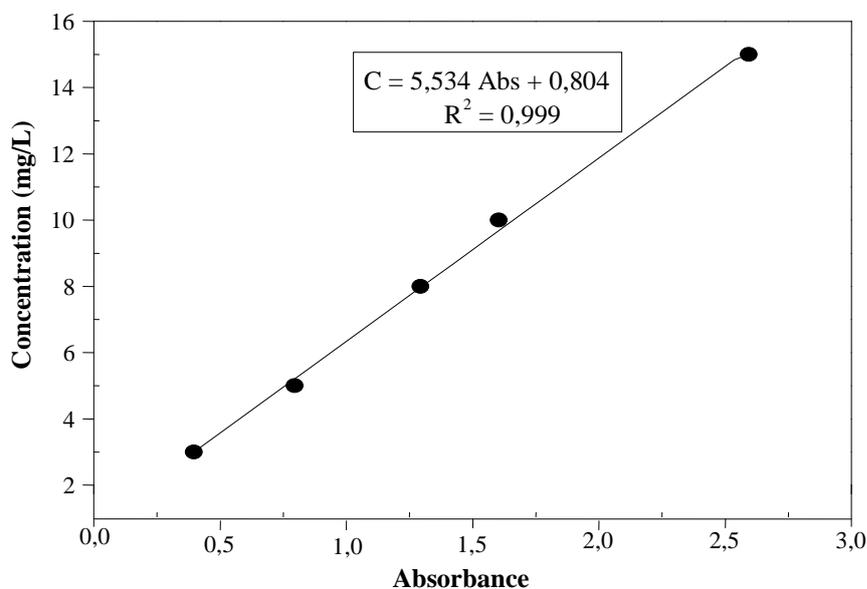


Figure V-5: Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite

V.2.3. Procédure de dégradation du Vert de Malachite

L'étude de la dégradation du vert de malachite par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur de type Dawson est réalisée dans un réacteur discontinu, parfaitement agité et thermostaté présenté sur la Figure V-6. Le dispositif expérimental est constitué de :

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

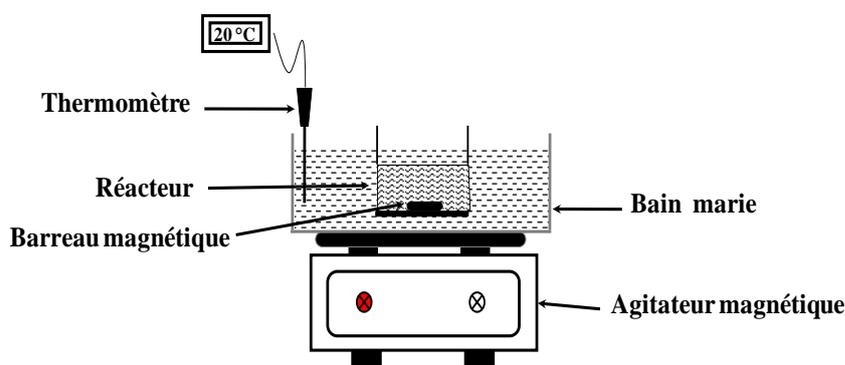


Figure V-6: Dispositif expérimental

Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode. Nous avons préparé une solution mère de concentration (50 mg.L⁻¹), à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. On a introduit premièrement la solution du colorant VM à une concentration donnée, puis on a ajusté le pH du milieu réactionnel à la valeur désirée avec quelques gouttes d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,1N) pour le milieu acide où avec de NaOH (0,1N) pour le milieu basique. La solution est agitée pendant quelques minutes. Une fois que la solution est devenue homogène, on a introduit une masse du catalyseur puis un volume du peroxyde d'hydrogène à la concentration choisie. Le mélange formé est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 300 tr.min⁻¹. La solution est maintenue à température ambiante (25 ± 2 °C). La réaction d'oxydation a commencé dès l'introduction de H₂O₂. Afin de suivre la réaction d'oxydation on a procédé à des prélèvements d'échantillons de 2 mL de volume suivant un intervalle de temps bien déterminé. Les solutions prélevées sont dosées par spectrophotométrie UV-Visible.

V.2.4. Résultats et discussion

Dans ce travail, nous avons étudié l'oxydation du vert de malachite par le procédé Fenton-like, procédé faisant intervenir des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ avec la variation de plusieurs paramètres : pH initial de la solution, la masse du catalyseur, la concentration de l'oxydant H_2O_2 , la concentration initiale du colorant, la température de la solution et les anions inorganiques répandus dans l'eau.

Afin de réaliser une oxydation totale du vert de malachite, les différents paramètres ont été optimisés par un suivi de la cinétique et de l'efficacité de décoloration du colorant. Tous les paramètres sont maintenus constants à l'exception du paramètre à optimiser.

Le degré de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max} du colorant, et il est calculé par l'expression suivante :

$$E (\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (\text{V-2})$$

$E(\%)$: Efficacité de décoloration

C_i : Concentration initiale du Vert de Malachite (VM)

C_f : Concentration finale du Vert de Malachite (VM)

V.2.4.1. Effets des paramètres opératoires

✓ Effet du pH initial de la solution

Dans les systèmes d'oxydation catalytique, le pH du milieu est un des facteurs qui influencent le taux de dégradation [5-8]. Nous avons suivi la réaction de dégradation du vert de malachite à différentes pH (2, 3, 4, 6, 8, 10) à une concentration initiale de $5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, une masse de 0,01 g du catalyseur et une concentration en peroxyde d'hydrogène de $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$, chaque solution est agitée pendant 120 minutes. La vitesse d'agitation (300 tr.min^{-1}) et la température de la solution ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) sont maintenues constantes et le pH initial des solutions du colorant est ajusté en utilisant des solutions de NaOH (0,1N) et de H_2SO_4 (0,1N)(Figure V-7).

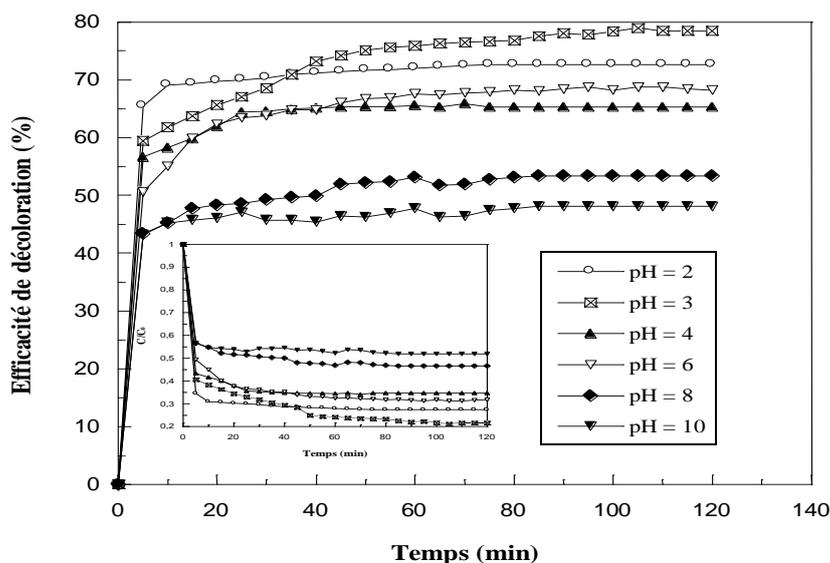


Figure V-7: Décoloration du vert de malachite à différents pH par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100$ mL, $[VM]_0 = 5,39 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, $m_{H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}} = 0,01$ g, $T = 25$ °C, $[H_2O_2] = 0,08$ mol.L⁻¹, pH = 2, 3,4,6,8 et 10)

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus pour le Vert du Malachite indiquent que :

- La dégradation du vert de malachite par les radicaux hydroxyles générés par la réaction Fenton-like, a progressé plus rapidement pour une gamme de pH entre 2-6.
- L'efficacité de décoloration maximale de colorant 78,48 % est obtenue à pH égal à 3, donc le meilleur pH donnant la meilleure efficacité de décoloration est égal à 3 [9,10].
- La plus faible efficacité 48,06 % est obtenue à pH égal à 10.

En conséquence, la cinétique de décoloration dépend de l'acidité du milieu.

- Pour les pH inférieurs à 3 l'efficacité de la réaction de décoloration diminue à cause de [11] :
 - 1- Augmentation de la vitesse de piégeage des radicaux $\cdot OH$ par H_2O_2 ,
 - 2- Inhibition de la réaction d'ionisation des ions ferriques en ions ferreux.
- Par contre pour un pH supérieur à 3 la diminution du taux de décoloration est due à :
 - 1- La diminution de l'activité catalytique des ions molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} et phosphates PO_4^{3-} .
 - 2- Désactivation de l'effet catalytique du fer, que les ions ferriques précipitent sous forme de $Fe(OH)_3$.
 - 3- Augmentation du pouvoir inhibiteur des radicaux $\cdot OH$ et $HO_2\cdot$.
- la diminution de l'activité catalytique :

Ainsi, on peut dire que l'activité catalytique de l'hétéropolyanion dans la catalyse d'oxydation du vert de malachite par le système Fenton-like, est meilleure à pH = 3 [12-13].

La cinétique de décoloration de la solution dépend de l'acidité du milieu et le pH optimal pour cette réaction est égal à 3. Ce pH optimal de 3 est également obtenu dans la dégradation de plusieurs colorants [5-14]. Ce même pH, correspond à la vitesse optimale de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles.

✓ Effet de la masse du catalyseur

La masse du catalyseur joue un rôle important dans la dégradation des polluants organiques. Des essais de décoloration du vert de malachite par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un hétéropolyanion de type Dawson $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (HPAFe) ont été réalisés, en utilisant le même dispositif expérimental précédent avec les mêmes conditions précédentes de température, concentration d'oxydant et concentration initiale de colorant, pour différentes masses du catalyseur (0; 0,005; 0,01; 0,03; 0,08 g) à la valeur optimale du pH (pH = 3). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V-8.

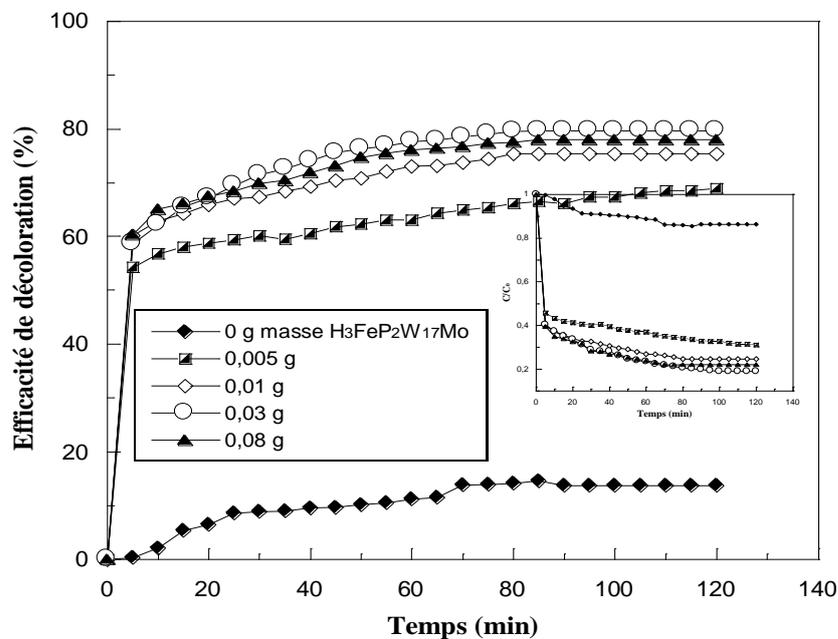
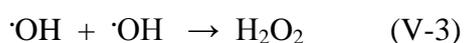


Figure V-8: Décoloration du vert de malachite à différentes masses de catalyseur par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 3, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0, 0,005; 0,01; 0,03 \text{ et } 0,08 \text{ g}$)

On a constaté que la réaction de décoloration du vert de malachite en l'absence du catalyseur ($m = 0 \text{ g}$) ne s'est effectuée qu'avec une très faible efficacité (de l'ordre de 13,7 %) et que l'efficacité de décoloration maximale (81,03 %) est obtenue pour une masse de catalyseur de 0,03 g (masse optimale).

Pour des masses du catalyseur comprises entre 0,005 et 0,01 g, l'efficacité de décoloration a passé de 68,96 à 75,36 % après 120 min de réaction. On a aussi constaté une légère différence d'efficacité pour des masses comprises entre 0,01 à 0,03 g.

- Pour des masses inférieures à la masse optimale : la masse du catalyseur dans cet intervalle n'a activé qu'un taux bien déterminé et faible des radicaux $\cdot\text{OH}$, responsable à l'oxydation du vert de malachite raison de faible rendement.
- Pour des masses supérieures à la masse optimale : l'efficacité de décoloration a diminué (77,92 %), ceci est probablement dû à une production rapide et élevée des radicaux hydroxyles, conduit par conséquent, à des combinaisons de ces radicaux entre eux selon la réaction suivante.



Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de déminéralisation. L'influence d'une forte concentration du catalyseur a pour conséquence une atténuation du processus catalytique à cause de la réaction parasite entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et le catalyseur [15,16].

Donc, l'excès du catalyseur, dans le système Fenton-like $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation du vert de malachite. Ainsi, nous estimons que 0,03 g du catalyseur est une masse optimale dans les conditions précédentes.

✓ Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

La concentration du peroxyde d'hydrogène étant un facteur très important dans les procédés Fenton-like, nous avons pensé à déterminer sa valeur optimale afin d'améliorer l'efficacité du processus d'oxydation. La concentration du catalyseur est fixée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et les concentrations en H_2O_2 utilisées sont de 0,032 ; 0,08 ; 0,31 et $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

La Figure V-9 représente la cinétique et l'efficacité de décoloration du vert de malachite pour différentes concentrations initiales en peroxyde d'hydrogène.

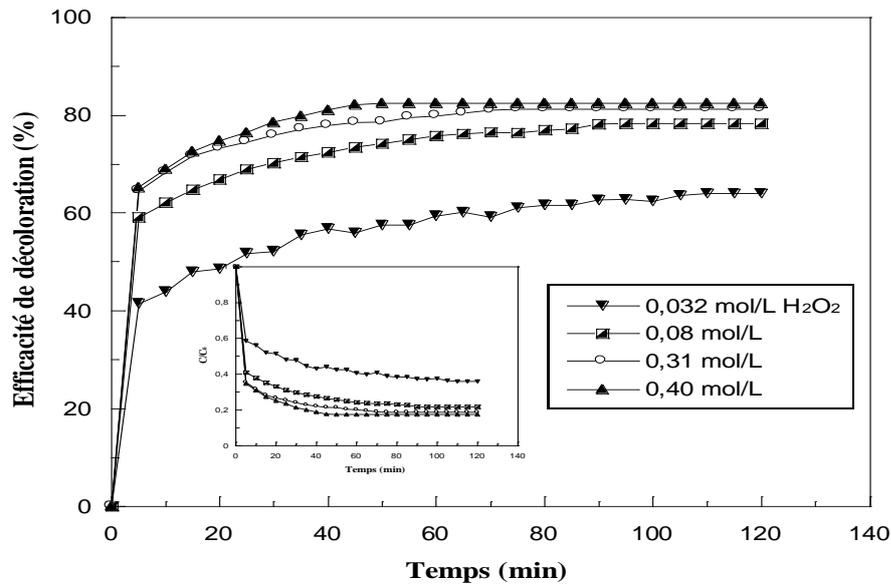


Figure V-9: Décoloration du vert de malachite à différentes concentration en H_2O_2 par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,032; 0,08; 0,31$ et $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$)

Il ressort (Figure V-9) que le taux de dégradation du vert de malachite augmente avec le temps et avec la concentration du peroxyde d'hydrogène. Les courbes montrent en particulier que :

- L'augmentation de la concentration en H_2O_2 de $0,032$ à $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ conduit à un accroissement de l'efficacité de décoloration de $63,99$ à $81,21 \%$.
- La cinétique de décoloration du vert de malachite pour une concentration en H_2O_2 égale à $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ ($E = 81,21 \%$), est meilleure que celle obtenue avec les autres concentrations. Ce fait est toujours attribué à la participation importante des radicaux $\cdot\text{OH}$.
- Pour des concentrations en H_2O_2 inférieures à $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ (entre $0,032$ et $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$), l'efficacité de décoloration du vert de malachite diminue de $78,31$ à $63,99 \%$, cela peut être expliqué par une insuffisance de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu réactionnel.
- Les efficacités de décoloration du vert de malachite pour les concentrations en H_2O_2 comprises entre $0,31$ et $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ sont très proches ($81,21$ - $82,44 \%$).
- Pour des concentrations en H_2O_2 supérieures à $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, l'efficacité de décoloration diminue et cette diminution peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène peut piéger les radicaux hydroxyles et entraînant la réduction de l'efficacité de décoloration suivant la réaction [4, 17, 18]:



Plusieurs auteurs notent que le H_2O_2 peut devenir un extracteur de radicaux hydroxyles à des concentrations élevées [4, 17, 18]. A cet effet, la concentration de $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2O_2 est choisie pour une concentration optimale.

En conclusion, ces essais ont montré que la décoloration est d'autant plus rapide que la concentration initiale de H_2O_2 est plus grande. Ce résultat est conforme à nos prévisions car H_2O_2 étant la principale source des espèces oxydantes.

✓ Effet de la température

L'influence de la température ($25\text{-}50^\circ\text{C}$) a été étudiée en utilisant des solutions du vert de malachite (100 mL) à une concentration de $5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et à un pH de 3. La concentration du peroxyde d'hydrogène et du catalyseur est égales $0,31$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement.

Les résultats des cinétiques et des efficacités de décoloration du vert de malachite par le procédé Fenton-like à diverses températures sont présentés sur la Figure V-10.

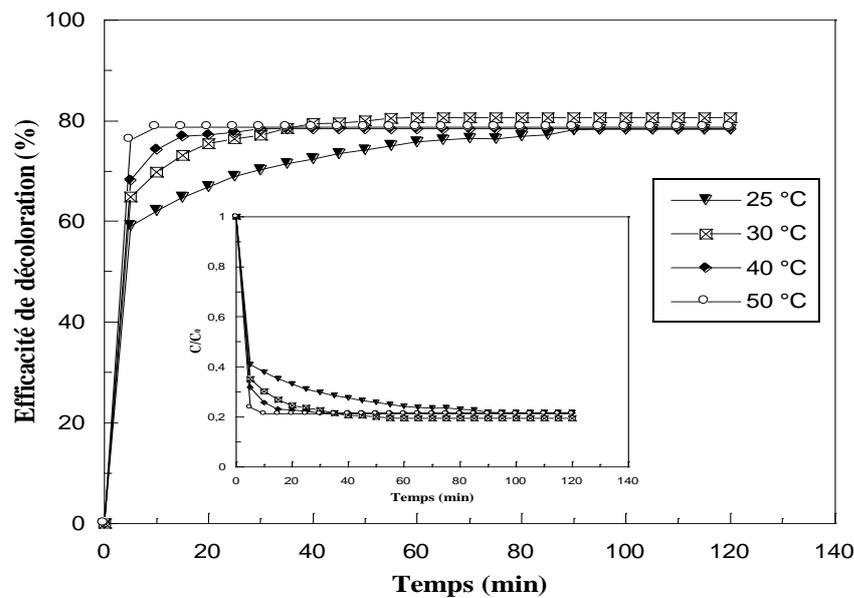


Figure V-10: Décoloration du vert de malachite à différentes température par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25, 30, 40$ et 50°C)

Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité de dégradation du vert de malachite augmente de 70,17 à 78,71 % avec l'élévation des températures de 25 à 50 °C dans les 30 premières minutes du processus d'oxydation. La température élevée a augmentée la vitesse de réaction d'activation du peroxyde d'hydrogène par le catalyseur, ainsi, le taux de génération d'espèces oxydantes qui sont les radicaux $\cdot\text{OH}$ a augmenté [16]. Après 30 min de réaction, l'augmentation des efficacités de dégradation du vert de malachite (79,97 ; 78,34 et 78,71%)

est seulement marginal lors de l'augmentation des températures (30, 40 et 50), ce qui montre que l'élévation de température favorise la cinétique de dégradation du vert de malachite mais cette augmentation de température n'influe pas beaucoup le rendement de la réaction d'oxydation totale. C'est pourquoi, nous avons fixé la température à 30 °C pour continuer cette étude.

✓ Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence de la concentration initiale du vert de malachite ($3,23 \times 10^{-3}$, $5,39 \times 10^{-3}$, $1,08 \times 10^{-2}$, $2,16 \times 10^{-2}$ et $5,39 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹) sur la dégradation du polluant par le système Fenton-like à été réalisée selon le même protocole expérimental décrit précédemment. Les prélèvements effectués au cours du temps ont permis de suivre l'évolution de la concentration du vert de malachite dans la solution. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-11. Une augmentation de la concentration de $3,23 \times 10^{-3}$ à $2,16 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ a entraîné une augmentation de l'efficacité de dégradation de 73,66 à 93,45 % après 120 min de réaction. Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'attaque des molécules du colorant par les radicaux hydroxyles produits par le système catalytique utilisé. Pour des concentrations supérieures à $2,16 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on a remarqué une diminution de l'efficacité de décoloration. Ainsi, le procédé catalytique utilisé est approprié à un domaine bien déterminé de concentration de polluant.

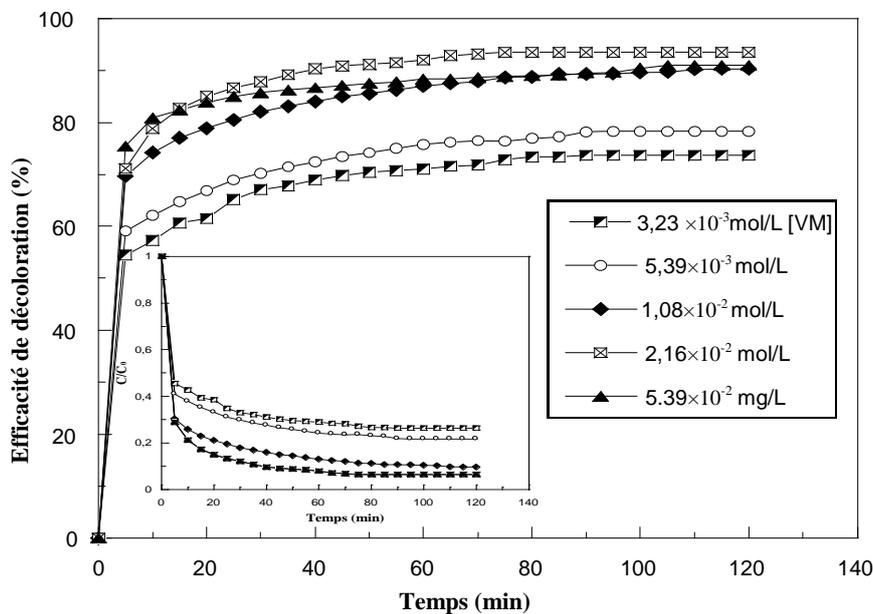


Figure V-11: Décoloration du vert de malachite à différentes concentration initiale du colorant par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100$ mL, $T = 30$ °C, $pH = 3$, $[H_2O_2] = 0,31$ mol.L⁻¹, $[H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}] = 0,1$ mol.L⁻¹, $[VM]_0 = 3,23 \times 10^{-3}$, $5,39 \times 10^{-3}$, $1,08 \times 10^{-2}$, $2,16 \times 10^{-2}$ et $5,39 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹)

✓ Effet de la nature du catalyseur

Le traitement par le procédé Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des molécules organiques.

La nature du catalyseur assure le bon déroulement du cycle catalytique. Différents types de catalyseurs tels que les ions de Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , peuvent être utilisés, seuls ou combinés, pour produire les radicaux hydroxyles [19-21]. Le fer est le plus couramment utilisé pour des critères historiques, environnementaux et économiques [22,23]. La décoloration du vert de malachite a été étudiée en présence du catalyseur synthétisé $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et trois autres catalyseurs commerciaux à savoir (FeSO_4 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) pour une concentration en catalyseur de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette expérience a été réalisée dans le but de comparer les performances du catalyseur synthétisé avec d'autres catalyseurs (Figure V-12).

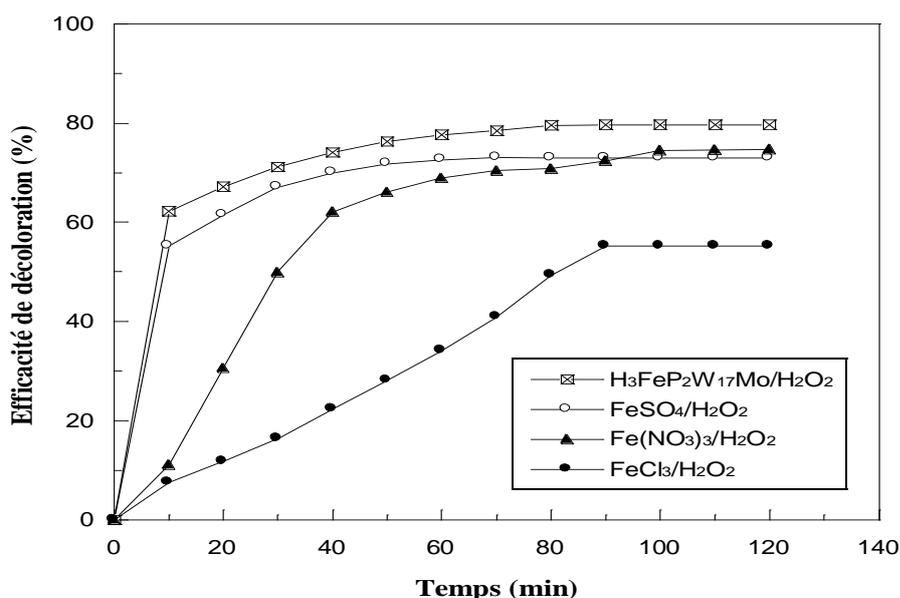


Figure V-12: Décoloration du vert de malachite par différents catalyseurs dans le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

L'analyse de la Figure II-14 montre que :

- La cinétique de décoloration du colorant varie selon la nature du catalyseur ajouté.
- Le catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (82,32%) a une activité catalytique plus importante, que FeSO_4 , FeCl_3 et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

- Une similaire activité est observée avec les catalyseurs FeSO_4 (72,94%) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (72,36%), ainsi, on peut signaler que la présence des nitrates et des sulfates n'a aucun effet sur la cinétique de décoloration, c'est uniquement l'effet du fer qui est prépondérant.
- Une faible activité du catalyseur FeCl_3 (55,16%) par rapport au catalyseur synthétisé $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (82,32%).

La dégradation du vert de malachite par le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur synthétisé, hétéropolyanion de Dawson $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est plus efficace que les autres catalyseurs commerciaux.

✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau

Les colorants sont souvent présents dans les rejets des usines de textiles avec multitude de composés organiques et inorganiques, qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence de carbonates, chlorures, sulfates, phosphates, nitrates et d'autres anions minoritaires, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent [24]. Les chlorures de sodium et les sulfates de sodium sont utilisés fréquemment comme agents d'épuisement ou de retard [25-27].

Pour évaluer l'importance de la présence des anions Cl^- , SO_4^{2-} et NO_3^- dans le milieu, nous avons réalisé une série d'expériences de dégradation du vert de malachite par le procédé Fenton-like $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ en présence des anions cités ci-avant en concentration égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le cation accompagnateur est dans tous les cas le sodium (Figure V-13).

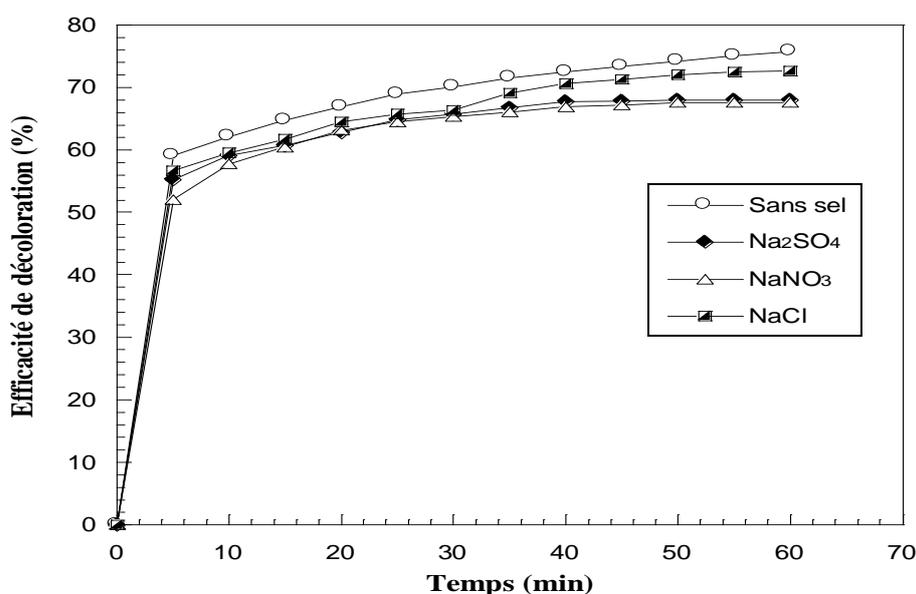


Figure V-13: Décoloration du vert de malachite en présence de différents anions inorganiques par le système catalytique Fenton-like (Condition : $V_R = 100 \text{ mL}$, $\text{pH} = 3$, $T = 30 \text{ °C}$, $[\text{VM}]_0 = 5,39 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,31 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$,

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaNO}_3] = [\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'après la Figure V-13, il apparaît clairement que la présence des sels (NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3) diminue légèrement l'efficacité de décoloration du vert de malachite pour une concentration en sel de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La faible diminution du rendement peut être due aux réactions des ions sulfate, nitrate et chlorure avec le catalyseur conduisant à la formation des complexes pouvant inhiber la décoloration du vert de malachite. Plusieurs travaux rapportent que la présence d'anions inorganiques peut provoquer une diminution de l'efficacité du traitement par la technologie d'oxydation avancée, en raison du piégeage des radicaux $\cdot\text{OH}$ par ces anions [28-31].

II.2.4.2. Identification des intermédiaires après dégradation du vert de malachite

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires aromatiques qui peuvent être plus toxiques que la molécule mère. Ces intermédiaires peuvent donc contribuer de nouveau à la pollution des eaux et poser de réels problèmes environnementaux. Ainsi, l'identification et le suivi de ces intermédiaires réactionnels de dégradation oxydative s'avèrent nécessaire.

✓ Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

Après avoir optimisé les différents paramètres expérimentaux, le spectre d'absorption UV-Visible du vert de malachite enregistré à la fin de la réaction d'oxydation dans le dichlorométhane est représenté sur la Figure V-14.

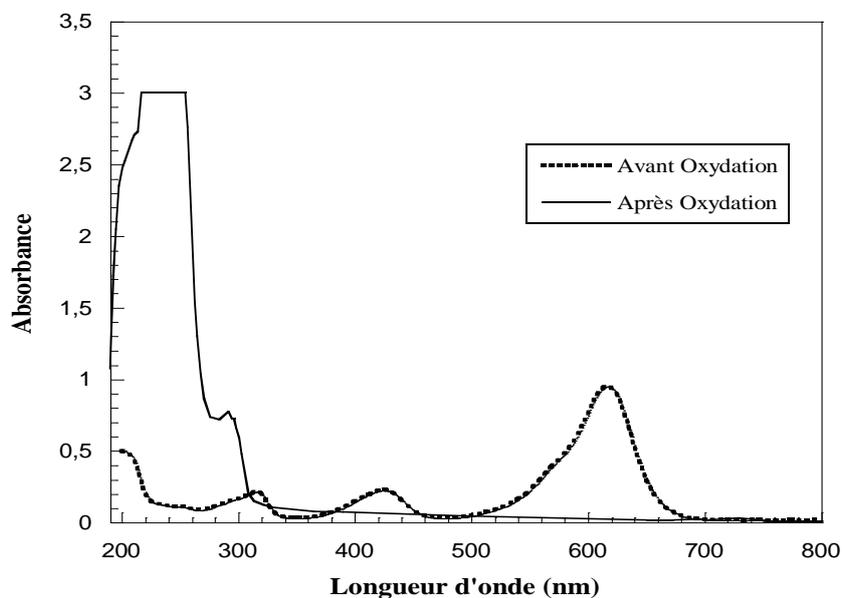


Figure V-14: Spectre d'absorption UV-visible du Vert de Malachite (VM) avant et après oxydation

Le spectre montre la disparition des bandes situées à 619 et 425 nm relatives aux transitions électroniques des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ respectivement [4]. Par conséquent, le

système conjugué a été interrompu. L'interruption du système conjugué peut être expliquée par l'introduction du radical $\cdot\text{OH}$ sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui relie les trois cycles phényles, et la formation ainsi, d'un carbone tétraédrique, ou par rupture des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$.

La première supposition est exclue, parce que le composé stable non ionisé ne se forme qu'en milieu fortement basique [32,33], et notre réaction a été effectuée à pH acide ($\text{pH} = 3$) et ce pH a été maintenu constant tout le long de la réaction. Ainsi, la rupture des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ assurant la conjugaison dans la molécule est plus probable. D'autant qu'une vérification par CCM, avec différents éluant (CHCl_3 , CH_2Cl_2) confirme bien l'apparition de deux espèces de polarité nettement différente.

Le spectre présenté sur la Figure V-14 montre également, l'apparition de deux bandes dans le domaine de 200 à 300 nm. Cet intervalle est spécifique aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$ des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des cycles phényles [34].

✓ Analyse par spectrophotométrie infrarouge IR

Afin d'identifier les espèces produites à deux heures de réaction de dégradation du vert de malachite, un spectre IR a été effectué (Figure V-15) après extraction de la phase organique du milieu réactionnel par le dichlorométhane.

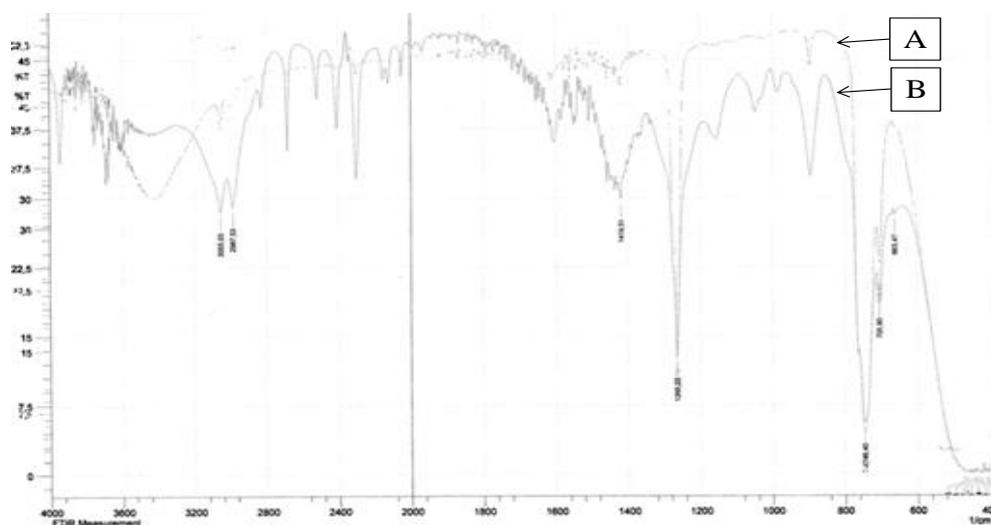


Figure V-15: Spectre I.R. du vert de malachite avant (A) et après 2 h (B) d'oxydation

Le spectre du vert de malachite après 2 heures d'oxydation a révélé l'apparition de deux bandes situées à 1010 et 1090 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations des liaisons $\text{C}-\text{O}$ de la fonction alcool [35] et une bande située à 1265,22 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{N}$. Deux bandes situées à 1419,51 et 1650 cm^{-1} sont relativement liées aux liaisons $\text{N}-\text{Ph}$ et $\text{C}=\text{O}$ conjugué respectivement [35-37]. Plusieurs bandes

apparaissent dans la gamme de 2000 à 2700 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H aromatiques [35]. La bande située à 3690 cm^{-1} est relative à la vibration d'élongation de liaisons OH.

✓ Interprétation des analyses

A partir des données spectroscopiques UV-Visible et IR de la décoloration du vert de malachite après 2 h de réaction, les produits obtenus peuvent être ceux illustrés sur la Figure V-16. Ainsi, nous proposons le mécanisme suivant pour l'oxydation du vert de malachite (Figure V-17).

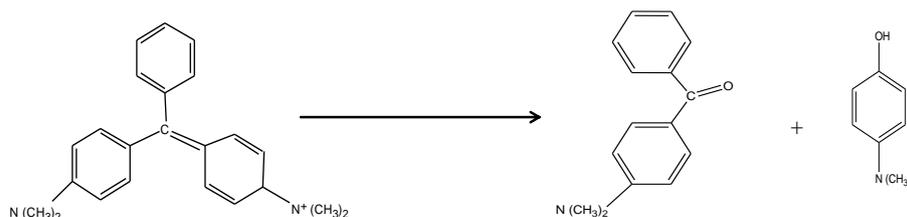


Figure V-16: Produits d'oxydation du vert de malachite après 2 h de réaction

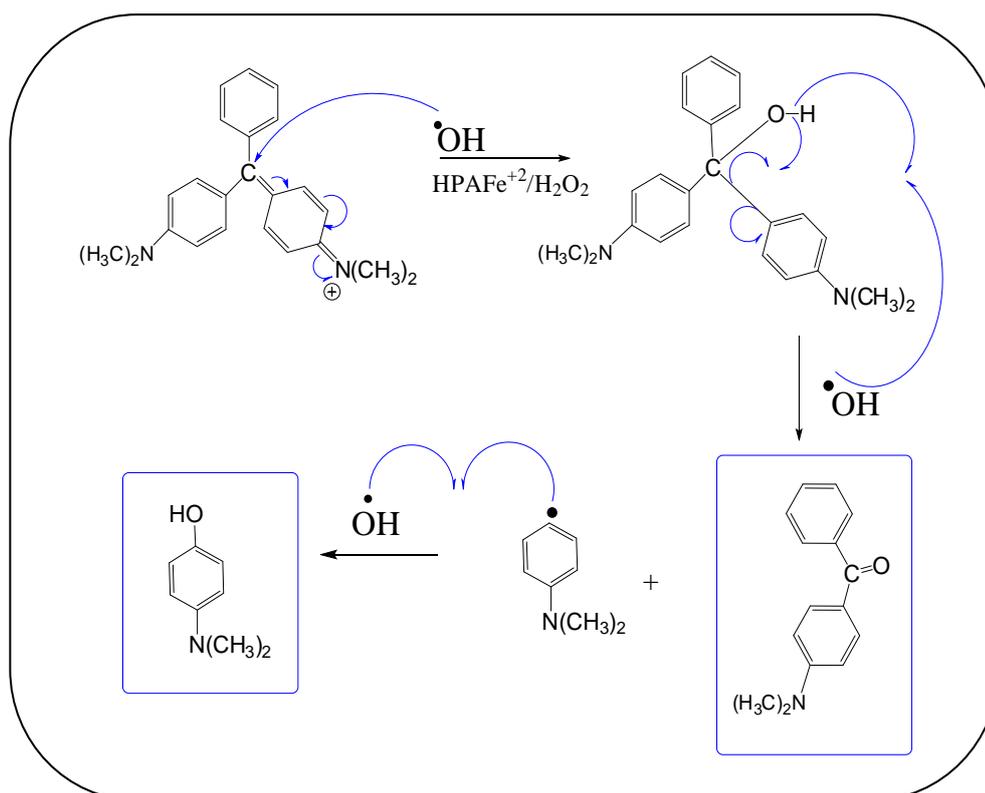


Figure V-17: Mécanisme de dégradation du vert de malachite après 2 h de réaction

Après 4 h de réaction, le spectre IR (Figure V-18) enregistré était très différent de celui enregistré à 2 h de réaction, ce qui a révélé l'avancement de la réaction d'oxydation.

Le spectre IR du vert de malachite après 4 h d'oxydation présente une bande située à $3055,03\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C-H des anneaux

aromatiques. Des bandes situées à 2964,39 et 2985,60 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-H du groupe CH_3 . Le groupe OH de l'acide carboxylique était présent par des bandes à 2600 et 2700 cm^{-1} . Le groupe C=O de l'acide carboxylique était présent par des bandes situées à 1751,24 et 1757,03 cm^{-1} . Les liaisons C=C des cycles aromatiques sont présentes dans le spectre par leurs bandes de faible intensité situées à 1560 et 1600 cm^{-1} .

La bande à 1411 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison N-Ph. Deux bandes situées à 1369,37 et 1398,30 cm^{-1} sont liées à la vibration des liaisons N-C du fragment $\text{CH}_3\text{-N}$. Les bandes observées à 1097,49 et 1014,49 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons C-O d'acides carboxyliques. Les bandes situées à 865,98 ; 894,91 et 938,27 cm^{-1} relatives aux vibrations de déformation angulaire des liaisons C-H des anneaux aromatiques.

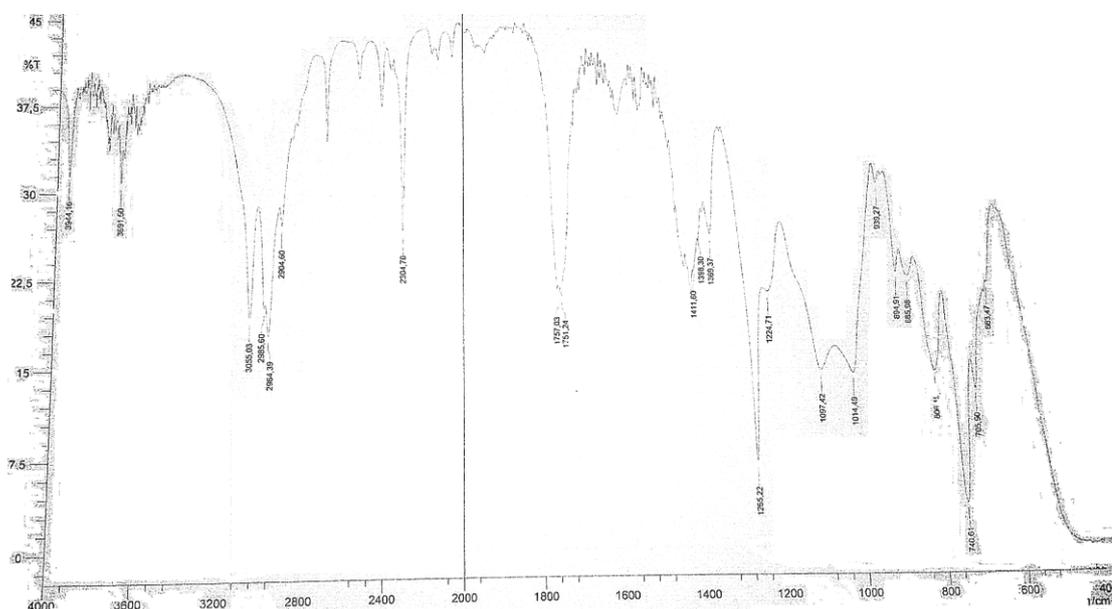


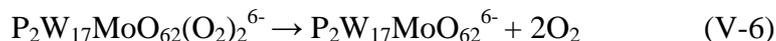
Figure V-18: Spectre I.R. du vert de malachite après 4 h d'oxydation

Après 6 h de réaction d'oxydation, le spectre IR ne présentait aucune bande liée aux cycles aromatiques, et il n'y avait que des bandes de très faible intensité situées à 3644,16 et 1657,67 cm^{-1} respectivement relatives aux groupes C-O et C=O de l'acide carboxylique et une bande située à 2918,10 cm^{-1} caractéristique de la vibration asymétrique de la liaison C-H du groupe alkyle. L'oxydation du vert de malachite était complète après 7 h de réaction où le spectre IR a révélé l'absence des liaisons C-O, C=O et C-H.

V.2.4.3. L'action du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Il a été signalé que la présence de l'oxydant H_2O_2 avec des molybdates MoO_4^{2-} ou des hétéropolyanions conduit à la formation du complexe peroxy de molybdène $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]^{2-}$ [38] ou peroxy-HPA [39], qui sont des oxydants forts et peuvent oxyder les composés

organiques par un transfert direct d'oxygène ou par l'oxygène ($1O_2$) généré à partir du peroxy-complexe :



D'autre part, le système Fe^{3+}/H_2O_2 conduit à la réduction du fer ferrique Fe^{3+} au fer ferreux Fe^{2+} . Le fer ferreux Fe^{2+} formé réagit ensuite avec H_2O_2 pour générer des radicaux $\cdot OH$ responsables de l'oxydation des composés organiques :



V.2.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation d'un colorant cationique, le vert de malachite par le procédé catalytique Fenton-like, hétéropolyanion de type Dawson substitué au fer et le peroxyde d'hydrogène ($H_3FeP_2W_{17}MoO_{62}$, H_2O_2). La dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles et de l'oxygène produits dans le milieu à traiter.

Les résultats présentés dans cette étude, ont montré que la décoloration des solutions aqueuses du colorant cationique, liée à la dégradation de la molécule initiale du colorant, était possible par le procédé catalytique $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$. Les essais menés sur ce colorant ont démontré que le procédé était efficace avec le catalyseur de type hétéropolyanion de Dawson $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$.

Les performances du procédé d'oxydation catalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux étant le pH du milieu réactionnel, la concentration de l'oxydant H_2O_2 , la masse du catalyseur $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$, la température et la concentration initiale du colorant.

Le pH de la solution à traiter joue un rôle important dans le processus catalytique, car il peut modifier la spéciation du catalyseur $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ et de l'oxydant H_2O_2 . Un pH fixé à 3, stabilise le catalyseur et l'oxydant dans le milieu et améliore la décoloration du vert de malachite. La concentration en H_2O_2 et la concentration optimale de $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$, dans le système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ sont respectivement 0,31 et 0,1 mol.L⁻¹ pour une concentration du vert de malachite égale à $2,16 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et une température de 30 °C.

Une démarche analytique faisant appel à la spectroscopie UV-Visible et IR nous a permis le suivi de l'évolution de l'oxydation du vert de malachite durant le traitement par le procédé catalytique utilisé. Les spectres UV-Visible ont montré la disparition des liaisons C=C et C=N après 80 min et les spectres IR ont montré la destruction des anneaux aromatiques après 6 heures de réaction et la minéralisation du colorant a été obtenue après 7 heures de traitement.

V.3. DÉGRADATION CATALYTIQUE DE L'ÉCARLATE SOLOPHÉNYLE (DR89) PAR LES DEUX SYSTÈMES $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ ET $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

Dans cette partie, nous exposons l'oxydation du Rouge Solophényl BNLE (RS) par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. L'oxydation repose sur l'action des radicaux $\cdot\text{OH}$ produits par le système catalytique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et l'action des radicaux $\text{SO}_4\cdot^-$ produits par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Cette étude permettra de comparer la réactivité de ces deux radicaux vis-à-vis du polluant choisi.

V.3.1. Étude spectrale du colorant et des deux oxydants

➤ Spectre du l'écarlate Solophényle BNLE (RS)

La Figure V-19 représente le spectre du Rouge Solophényle BNLE dans l'eau: elle montre l'existence de deux bandes dans la région de l'ultraviolet UV (216 nm, 282 nm), dues aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$; ainsi, qu'une bande dans la région du visible (494 nm) relative à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des groupes chromophores (N=N) [40,41]. Dans les acide et basique aucun déplacement des bandes n'a été révélé. Ainsi, les milieux acide ou basique n'affectent pas la structure du colorant.

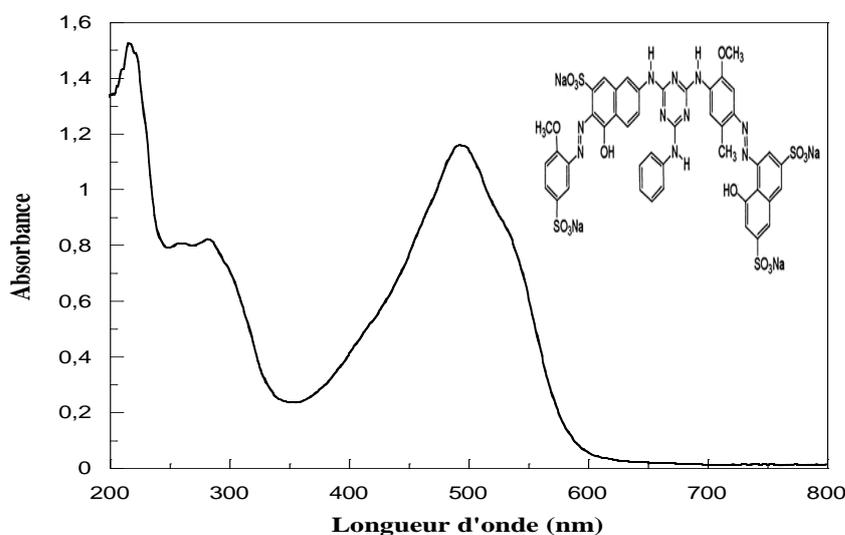


Figure V-19 : Spectre d'absorption UV-visible de l'Écarlate Solophényle BNLE (RS)

➤ **Spectre du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et du persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$**

Les spectres du peroxyde d'hydrogène et du persulfate (Figure V-20) montrent, clairement, que ces deux produits absorbent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 nm et 300 nm.

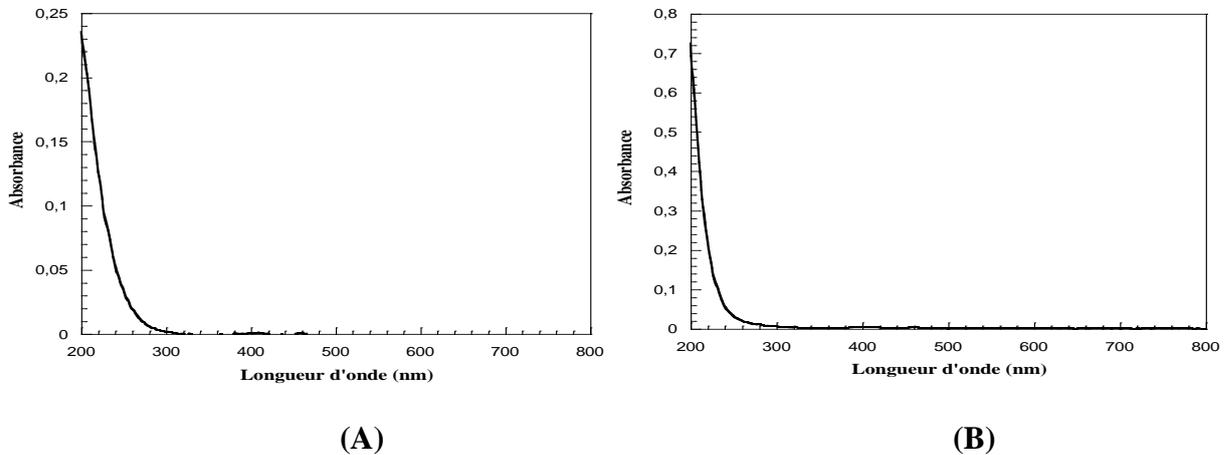


Figure V-20 : Spectre UV-visible du : (A) Peroxyde d'hydrogène
(B) Persulfate (1 mmol.L^{-1})

V.3.2. Comportement du colorant en présence du peroxyde d'hydrogène et du persulfate

Avant de commencer l'étude du processus de dégradation de l'écarlate solophényl BNLE (RS) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, il est nécessaire de vérifier la possibilité de la réaction d'oxydation, pouvant se produire entre l'oxydant (le peroxyde d'hydrogène ou le persulfate) et le colorant (RS), en l'absence du catalyseur. Nous avons préparé deux solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ce colorant et une concentration de 1 mmol.L^{-1} d'oxydant (H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), l'évolution de la réaction de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par un balayage spectroscopiques UV-Vis.

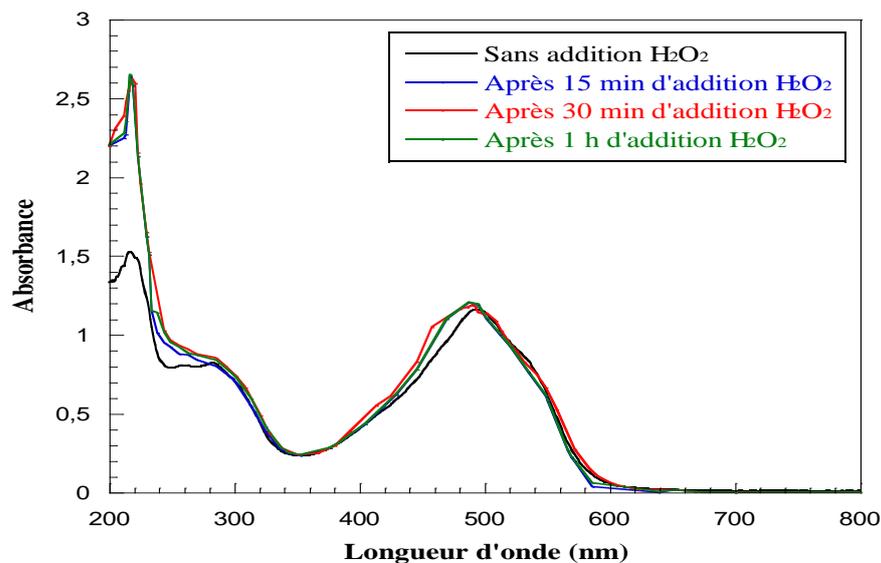


Figure V-21 : Effet de H_2O_2 (1 mmol.L^{-1}) sur l'Écarlate Solophényl ($5 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$)

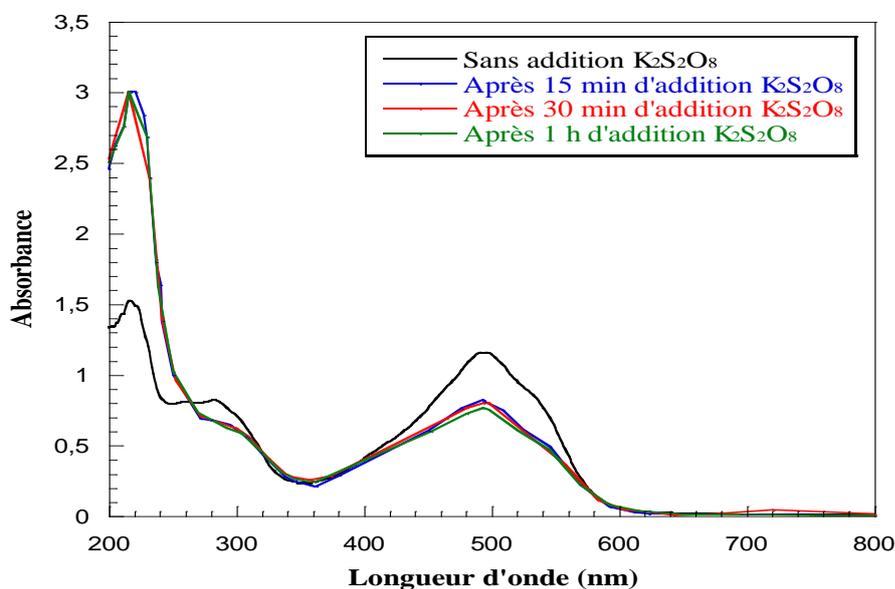


Figure V-22 : Effet de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1 mmol.L^{-1}) sur l'Écarlate Solophényl ($5 \times 10^{-3} \text{ mmol.L}^{-1}$)

Les résultats présentés sur les Figures (V-21, V-22), montrent l'augmentation de l'intensité de la bande située à 216 nm. Ce fait ne pourrait donc résulter que de la sommation des spectres des deux composés du mélange (oxydant et Colorant). Dans le cas de l'oxydant H_2O_2 , les autres bandes du colorant ne connaissent aucune variation, par contre, avec l'oxydant $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ces bandes subissent de légères baisses. Suivant ces résultats, on peut conclure que le comportement de l'écarlate Solophényl BNLE (RS) est pratiquement insensible à la présence de ces deux oxydants, en une heure de réaction.

V.3.3. Courbe d'étalonnage

Les solutions de l'écarlate Solophényl BNLE (RS) sont préparées en tenant compte de sa solubilité. Pour tous les paramètres étudiés, nous avons utilisé la même méthode décrite précédemment.

La détermination de la concentration du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrie à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 494$ nm, qui est plus loin de celle du catalyseur $\lambda_{\max} = 213$ nm.

La courbe d'étalonnage est établie à partir d'une gamme de concentrations allant de $4,25 \times 10^{-3}$ à $8,5 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance permet d'obtenir le coefficient d'extinction de l'écarlate Solophényl BNLE (Figure V-23).

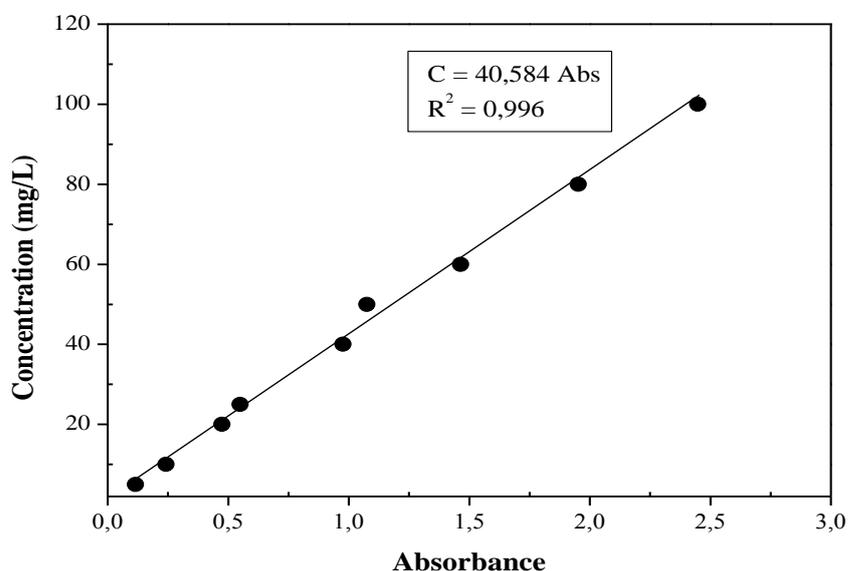


Figure V-23 : Courbe d'étalonnage de l'Écarlate Solophényl BNLE

V.3.4. Dégradation de l'Écarlate Solophényl BNLE

L'étude de la dégradation de l'écarlate solophényl par le peroxyde d'hydrogène ou par le persulfate en présence d'un catalyseur de type Dawson H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ est réalisée dans le même montage décrit dans la partie précédente (Figure V-6) et selon le même protocole expérimental précédent.

V.3.5. Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux figurant dans la partie suivante, seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront d'étudier l'influence des différents variables et paramètres opérationnels sur le déroulement des expériences d'oxydation catalytique.

V.3.5.1. Système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$

Il est admis que les radicaux produits ont un pouvoir oxydant élevé et oxydent non sélectivement la majorité des molécules organiques [42]. Le rouge solophényl (RS) ne fait pas exception à cette règle. Le traitement chimique par le système Fenton-like est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\cdot OH$, $HO_2\cdot$, etc.). Le rôle des radicaux hydroxyles a été mis en évidence.

✓ Effet du pH initial de la solution

L'effet du pH a été étudié dans le système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$. La décoloration du rouge solophényl (RS) a été étudiée aux pH suivants : pH 1, pH 3, pH 6,40 (pH naturel) et pH 8. Le pH des solutions influe sur la répartition des formes moléculaires et dissociées du peroxyde d'hydrogène ($pK_{a(H_2O_2/HO_2^-)} = 11,6$). D'après la Figure V-24, la dégradation maximale a été atteinte à pH égale à 3 (95,54 % pendant 120 min). La plus faible dégradation a été observée à pH égale à 1 (54,09 %), la baisse du rendement de dégradation pourrait être expliquée par la protonation du peroxyde d'hydrogène à pH fortement acide (Réaction II-11). Certains auteurs ont établi qu'en solution aqueuse très acide, le peroxyde d'hydrogène pourrait devenir instable car il solvate un proton pour former un ion oxonium ($H_3O_2^+$) [43] :



Par conséquent, la décomposition radicalaire de H_2O_2 par $H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ est ralentie, et l'efficacité du procédé catalytique est limitée. En outre, l'effet piègeur produit par l'excès en ion H^+ sur les radicaux $\cdot OH$ devient plus important [44,45].

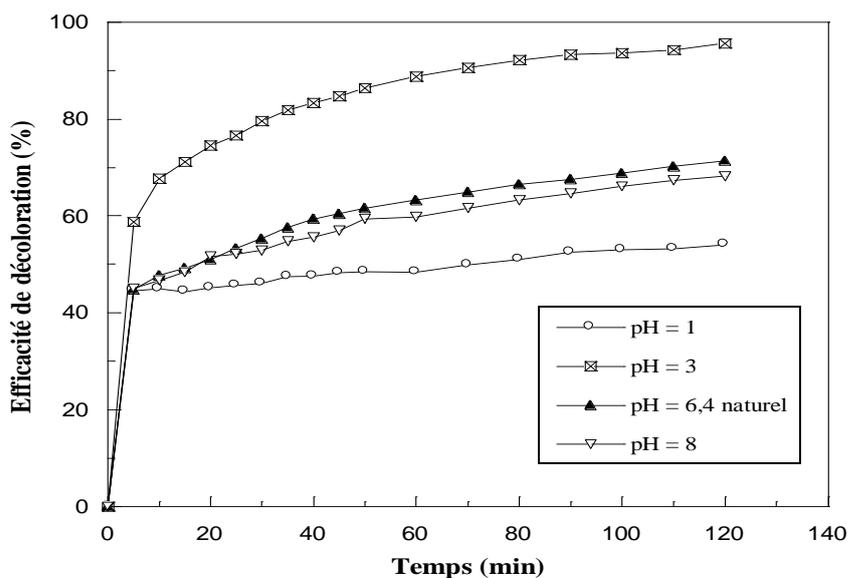
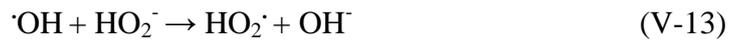


Figure V-24 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différents pH dans le système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ (Conditions : $V_R = 100$ mL, $[RS]_0 = 4,25 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$, $T = 20$ °C,

$$[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2] = 16 \text{ mmol.L}^{-1}, \text{pH} = 1 ; 3 ; 6,4; 8)$$

On peut constater aussi que l'efficacité de la dégradation de rouge solophényl BNLE se stabilise avec une très faible diminution (de 71,35 à 68,21 %) pour des pH élevés (de 6,40 (pH naturel) à 8). Une augmentation du pH conduira d'une part, à une augmentation de la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène, et donc de la production de radicaux $\cdot\text{OH}$ et d'autre part à une augmentation du pouvoir inhibiteur des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}_2\cdot$. Ce qui provoque une diminution de la vitesse d'oxydation du polluant organique [46] :



En milieu basique, l'hétéropolyanion $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ se décompose et conduit à des ions molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , et le fer se précipite sous forme d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ainsi, on peut confirmer que l'efficacité de l'activité catalytique de l'hétéropolyanion dans la catalyse d'oxydation de l'écarlate solophényl BNLE par le système Fenton-like, est meilleur à $\text{pH} = 3$. En tenant compte des effets du pH sur la cinétique de décomposition du rouge solophényl, on peut conclure que le procédé Fenton-like est plus performant à pH 3, car le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sont plus stables à ce pH.

✓ Effet de la masse du catalyseur

Des études récentes ont montré que le procédé Fenton-like est favorisé pour des conditions opératoires bien définies, à savoir : milieu acide au voisinage de pH 3, température du milieu réactionnel et concentration du peroxyde d'hydrogène. Nous avons aussi, étudié dans cette partie l'influence de la masse du catalyseur sur la cinétique de minéralisation du rouge solophényl BNLE.

Des solutions aqueuses de l'écarlate solophényl BNLE $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont été traitées dans les conditions suivantes : température ambiante, pH 3, concentration du peroxyde d'hydrogène 16 mmol.L^{-1} et masse du catalyseur variant de 0 à 0,06 g. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure V-25.

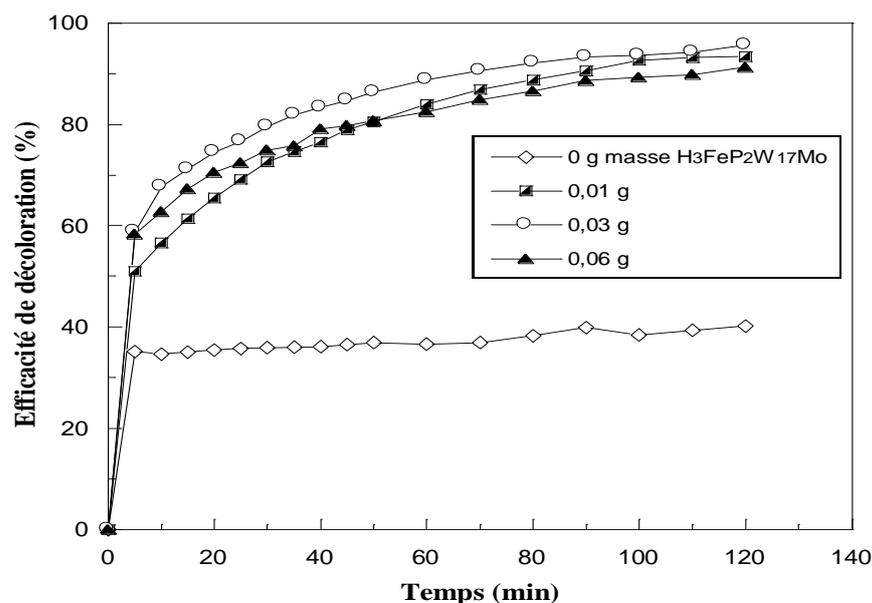


Figure V-25 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes masses du catalyseur dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0, 0,01, 0,03 \text{ et } 0,06 \text{ g}$)

Cette Figure met en évidence l'influence de la masse de l'hétéropolyanion $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ en tant que catalyseur lors de la minéralisation du rouge solophényl BNLE par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Après 2 h d'oxydation, l'efficacité de décoloration atteint 93,39 %, 95,54 % et 91,25 % pour les masses de $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ de 0,01 ; 0,03 et 0,06 g respectivement. La décoloration est donc plus efficace pour la masse de catalyseur 0,03 g que celle de 0,06 g. En effet, la diminution de la dégradation du rouge solophényl BNLE lors de l'augmentation de la masse du catalyseur à partir de 0,03 g peut être expliquée par la mise en place d'une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles [47-49]. On constate aussi que la réaction de dégradation du rouge solophényl BNLE en l'absence du catalyseur ($m = 0 \text{ g}$) ne s'effectue qu'avec une faible efficacité (de l'ordre de 40,21 %). Ainsi, la masse du catalyseur, pour le cas de $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est un paramètre très important dans le procédé catalytique. La masse du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ 0,03 g apparaît comme la valeur optimale pour dégrader efficacement le rouge solophényl BNLE.

✓ Effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène

La quantité des radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par le système $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}/\text{H}_2\text{O}_2$ dépend des paramètres expérimentaux, particulièrement, la concentration en peroxyde d'hydrogène. La décoloration du Rouge solophényl BNLE ($4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) a été suivie en fonction du

temps pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), variant de 4 à 64 mmol.L^{-1} .

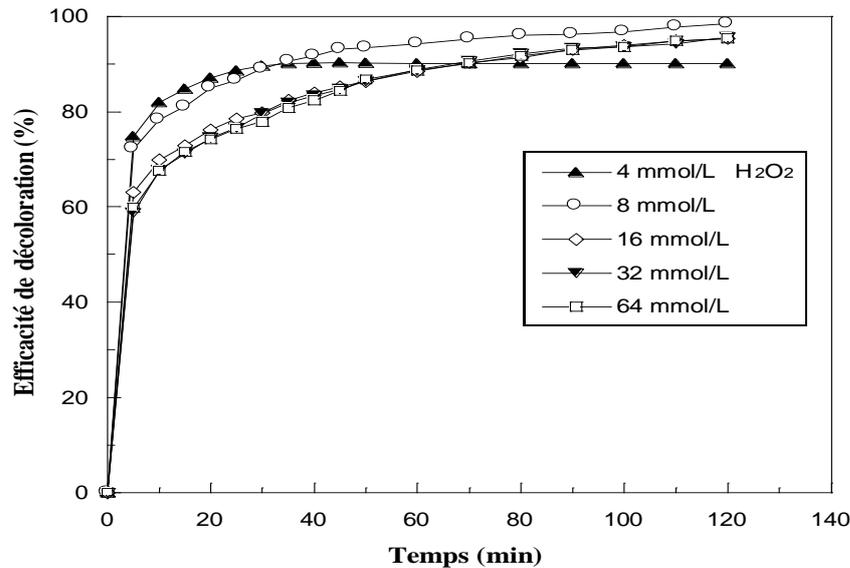


Figure V-26 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes concentrations en H_2O_2 dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4, 8, 16, 24 \text{ et } 64 \text{ mmol.L}^{-1}$)

Les résultats montrent que l'efficacité de décoloration de l'écarlate solophényl BNLE augmente lorsque la concentration du peroxyde d'hydrogène augmente (de 4 à 8 mmol.L^{-1}), puis se stabilise pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène (Figure V-26). Le rouge solophényl BNLE subit une dégradation plus importante avec une concentration en H_2O_2 égale à 8 mmol.L^{-1} (98,43 %) qu'avec une concentration de 4 mmol.L^{-1} (90,16 %) après 2 h de traitement. Ceci paraît normal, puisque l'élévation de la concentration en H_2O_2 accroît le rendement de production des radicaux hydroxyles, et augmente par conséquent, la probabilité de l'attaque des molécules du colorant.

Par contre, l'apport plus élevé en H_2O_2 ($>8 \text{ mmol.L}^{-1}$) n'améliore pas la dégradation. Le rendement de dégradation est resté quasiment inchangé ou même a diminué. Une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 . Il est connu que l'excès de H_2O_2 agit comme piège à radicaux créant ainsi un effet auto-inhibiteur. Ce fait pourrait être attribué à la formation d'entités $\text{HO}_2\cdot$ qui sont moins réactives que $\cdot\text{OH}$:



L'étude de la dégradation de 1,5-naphtalène disulfonicacide (NDS) et du vert de malachite (VM) par le système Mo/H₂O₂ a montré que les doses plus élevées de H₂O₂ n'ont pas d'effet sur leurs dégradations [50-57].

✓ Effet de la concentration initiale du colorant

Il est intéressant d'étudier le comportement du système catalytique pour des concentrations en colorant correspondantes aux gammes de valeurs communément mesurées dans les rejets. Les expériences du procédé catalytique ont été effectuées en milieu fermé et parfaitement agité. L'examen de la Figure (V-27) montre l'évolution de l'efficacité du processus de dégradation du colorant RS pour différentes concentrations en fonction du temps. L'effet de la concentration du rouge solophényl BNLE sur l'efficacité de dégradation a été étudié dans l'intervalle de concentration $8,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

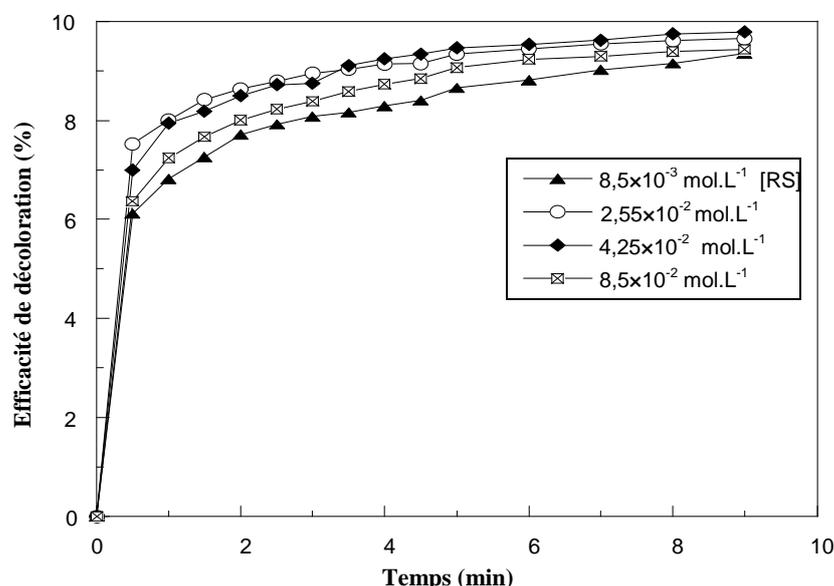


Figure V-27 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes concentrations initiales du colorant dans le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂ (Conditions : V_R = 100 mL, T = 20 °C, pH = 3, [H₂O₂] = 8 mmol.L⁻¹, [H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂] = 0,1 mol.L⁻¹, [RS]₀ = $8,5 \times 10^{-3}$, $2,55 \times 10^{-2}$, $4,25 \times 10^{-2}$ et $8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-27 et indiquent que :

- Le suivi des concentrations du rouge solophényl BNLE au cours de l'oxydation a démontré que le procédé catalytique reste applicable dans une large gamme de concentrations. Le traitement par le système H₂O₂/H₃FeP₂MoW₁₇O₆₂, de $8,5 \times 10^{-3}$, $2,55 \times 10^{-2}$ et $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ du colorant a permis d'éliminer respectivement, 93,47, 96,51 et 97,83 % après 2 h d'oxydation.

- Quand la concentration du colorant passe de $4,25 \times 10^{-2}$ à $8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'efficacité de décoloration diminue de 97,83 à 94,28 % pour la même durée de traitement, cela veut dire

que le système de traitement de polluant étudié dans les conditions opératoires optimisées est fiable pour une concentration du polluant au voisinage de $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

✓ Effet de la température

La température affecte la réaction entre H_2O_2 et l'hétéropolyanion $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et par conséquent devrait influencer les performances du procédé catalytique. L'influence de ce paramètre sur la dégradation du colorant rouge solophényl BNLE a été confirmée par des essais réalisés à températures comprises entre 20 et 50 °C (Figure V-28).

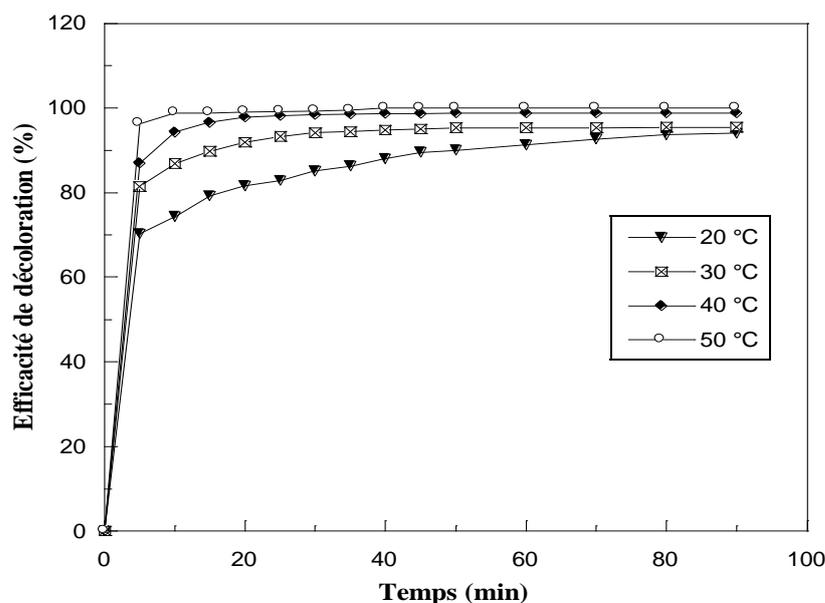


Figure V-28 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes températures dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20, 30, 40 \text{ et } 50 \text{ °C}$)

D'après les résultats obtenus, le chauffage de la solution à 40 °C accélère la dégradation du colorant en milieu acide et augmente l'efficacité de décoloration à une valeur optimale égale à 98,91 %. En effet, il est connu que l'augmentation de la température accroît le nombre de collisions entre molécules et accélère la vitesse de réaction entre H_2O_2 et le catalyseur, ce qui augmente le taux de production des radicaux hydroxyles [58-60]. Plusieurs études d'oxydation par le système Fenton ont été menées à température ambiante. Ainsi, une température proche de l'ambiante semble plus appropriée. En effet, un accroissement de température favorise l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène et réduit par conséquent l'efficacité de l'oxydation [53, 61,62]. En revanche, une température supérieure à 50 °C n'est pas souhaitable.

✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau

L'effet des anions sur la dégradation catalytique dépend de leur nature, de la nature de la molécule à traiter et du milieu de traitement. Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la dégradation du colorant, on a procédé à une série d'expériences où nous avons ajouté différentes concentrations de sulfate de sodium (Na_2SO_4), de nitrate de sodium (NaNO_3), de chlorure de sodium (NaCl) et de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) séparément au mélange réactionnel. La dégradation de l'écarlate solophényl BNLE par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ a été étudiée dans les conditions optimisées. Ces anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- et PO_4^{3-}) sont naturellement présents à différentes concentrations dans les eaux contaminées. Le cation accompagnateur est dans tous les cas le sodium ou le potassium. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-29.

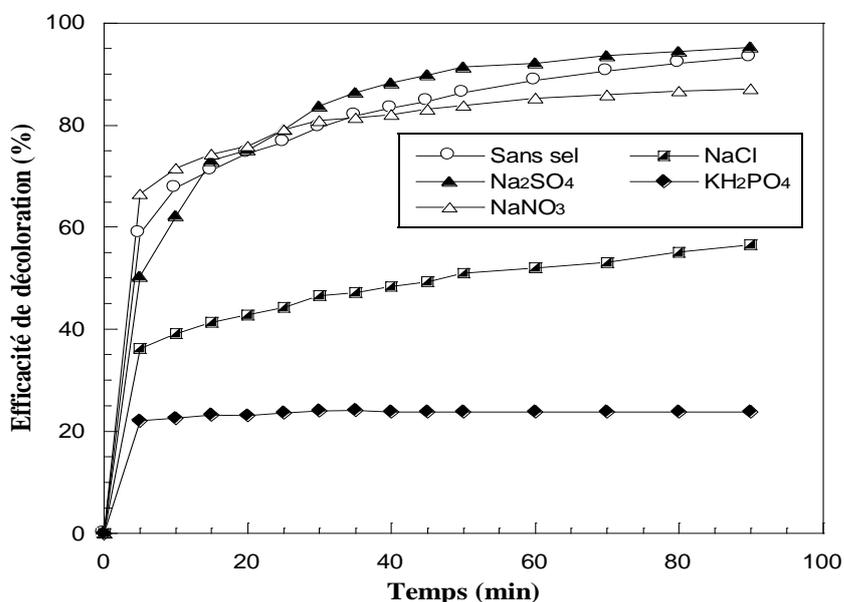


Figure V-29 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE en présence de différents anions inorganiques dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100$ mL, $\text{pH} = 3$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20$ °C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaNO}_3] = [\text{KH}_2\text{PO}_4] = [\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

D'après la Figure V-29, il en ressort que :

- Un effet inhibiteur non-négligeable est observé pour les anions Cl^- et PO_4^{3-} .
- La dégradation catalytique de l'écarlate solophényl BNLE après l'ajout des anions reste encore rapide et conduit à une décoloration progressive de la solution, ce qui indique qu'une partie des radicaux $\cdot\text{OH}$ n'est pas captée par les anions et réagit avec le RS. Ainsi, le ralentissement de la réaction causé par les anions peut être attribué au piégeage plus ou moins efficace des radicaux $\cdot\text{OH}$.

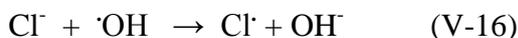
- La présence des anions précités, ralentit le processus de décoloration de l'écarlate solophényl BNLE par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, particulièrement, les nitrates, les chlorures et les phosphates, avec une baisse du rendement de décoloration à 87,12 %, 65,52 % et 23,78 % respectivement. En revanche, un rendement égal à 93,23 % a été noté en l'absence des sels et pour un temps de 90 min.

- La présence des sulfates n'affecte pas le rendement de dégradation du colorant (95,29 %) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. La réaction entre les ions SO_4^{2-} et le radical $\cdot\text{OH}$ peut produire des radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et des ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [63,64]. Le pouvoir d'oxydation des radicaux sulfate (2,60 V/ENH) est approximativement égale à celui du radical $\cdot\text{OH}$ (2,80 V/ENH). Pour cette raison, le rendement de dégradation du colorant n'a pas été affecté en présence du Na_2SO_4 .



- Le nitrate de sodium NaNO_3 présente un effet similaire à celui du sulfate de sodium sur la dégradation de RS par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Les ions nitrates ne présentent aucun effet significatif sur l'élimination de RS pour les quantités ajoutées à la solution. Il y a deux raisons pour lesquelles NO_3^- n'a pas d'effet sur la dégradation du colorant. Les ions NO_3^- ne forment pas de complexes avec le catalyseur (l'hétéropolyanion). De plus, les ions NO_3^- ne réagissent pas avec les radicaux hydroxyles, donc le taux de dégradation du RS n'est pas affecté.

- La dégradation du RS par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est extrêmement sensible aux ions chlorures présents dans la solution. Les ions chlorures interagissent avec les radicaux hydroxyles et entrent en compétition avec la matière organique, ce qui inhibe la décomposition du colorant RS et ainsi, ralentit l'oxydation. Divers radicaux inorganiques chlorés (Cl^{\cdot} , HOCl^{\cdot} , $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) peuvent se former [65,66]. Ces radicaux sont moins réactifs avec les solutés organiques que les $\cdot\text{OH}$.



- Les ions phosphates ont un effet négatif sur le rendement de décoloration du RS. Egalement, les hydrogénophosphate entrent en compétition avec les molécules du RS vis à vis des radicaux hydroxyles, ce qui retarde la dégradation du colorant.

V.3.5.2. Système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

L'ion persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est l'un des agents oxydants les plus puissants en solutions aqueuses, appartient à la famille des peroxydes, avec un potentiel standard de 2,01 V/ENH. Le persulfate est un oxydant plus fort que H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$ V/ENH). Cependant, le persulfate doit être utilisé en présence de catalyseurs afin d'être plus efficace. Le persulfate réagit avec

ces catalyseurs en générant le radical sulfate $\text{SO}_4^{\cdot-}$ qui a un potentiel d'oxydation très élevé ($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^\circ = 2,6 \text{ V/ENH}$) [67,68].

✓ Effet du pH initial de la solution

La Figure V-30, montre l'influence du pH lors de la dégradation du rouge solophényle BNLE par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. On constate globalement, qu'une augmentation du pH accélère le processus d'oxydation du colorant, où une production importante des radicaux $\cdot\text{OH}$ est fournie selon la réaction :

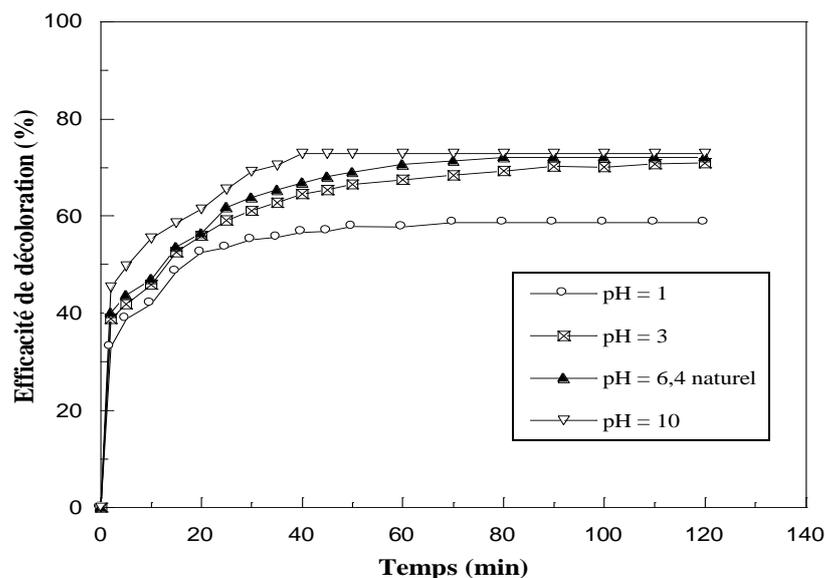
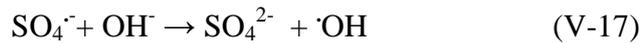


Figure V-30 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différents pH dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions: $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0,01 \text{ g}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$, pH = 1 ; 3 ; 6,4 naturel ; 10)

On note toutefois que la dégradation du RS a été fortement influencée par le pH initial de la solution [69]. Le traitement par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à pH 1, 3, 10 et pH naturel (6,4) du colorant a permis d'éliminer respectivement, 58,67 ; 70,88 ; 72,79 et 72,09 % après 2 h d'oxydation. En milieu très acide (pH 1), la vitesse de décoloration est un peu moins rapide que celle obtenue à pH 3 et 6,4 (naturel) ; ce qui est dû à la plus importante réactivité du radical sulfate vis-à-vis du rouge solophényle BNLE à ces pH. En milieu basique (pH 10) comme énoncé précédemment, les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont produits à partir des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (réaction II-18) et qui sont plus puissants dans l'oxydation. Une étude menée par Dogliotti et Hayon [70] montrent que les radicaux sulfates prédominent dans la photocatalyse du persulfate en milieu neutre ou acide, alors qu'en milieu alcalin ($\text{pH} > 8,5$), les radicaux hydroxyles sont rapidement produits par les radicaux sulfates [71,72] et les radicaux hydroxyles deviennent les radicaux prépondérants à $\text{pH} > 10,7$. De même, Chawla et

Fessenden [73] affirment que pour un pH supérieur à 10,5, la conversion des SO_4^- en $\cdot\text{OH}$ est totale. Liang et Su [74] ont aussi étudié l'interconversion du radical sulfate en radical hydroxyle en milieu basique.

Cependant, en milieu basique, l'hétéropolyanion $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ se décompose à ces ions constitutifs tungstates WO_4^{2-} , molybdates MoO_4^{2-} et hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Les efficacités catalytiques dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à pH 3 et 6,4 sont pratiquement équivalentes.

Egalement, le pH optimal dans l'étude par le système Fenton-like est 3. A cet égard, on choisit le pH 3 pour l'oxydation catalytique du rouge solophényle BNLE par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$.

✓ Effet de la masse du catalyseur

Une série d'expériences a été faite pour évaluer l'effet de la masse du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sur la dégradation de l'écarlate solophényle BNLE par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. La Figure V-31 représente l'efficacité de décoloration de RS en fonction du temps pour une concentration de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ égale à 8 mmol.L^{-1} et des masses en catalyseur égales à 0,01 ; 0,03 ; 0,04 et 0,06 g.

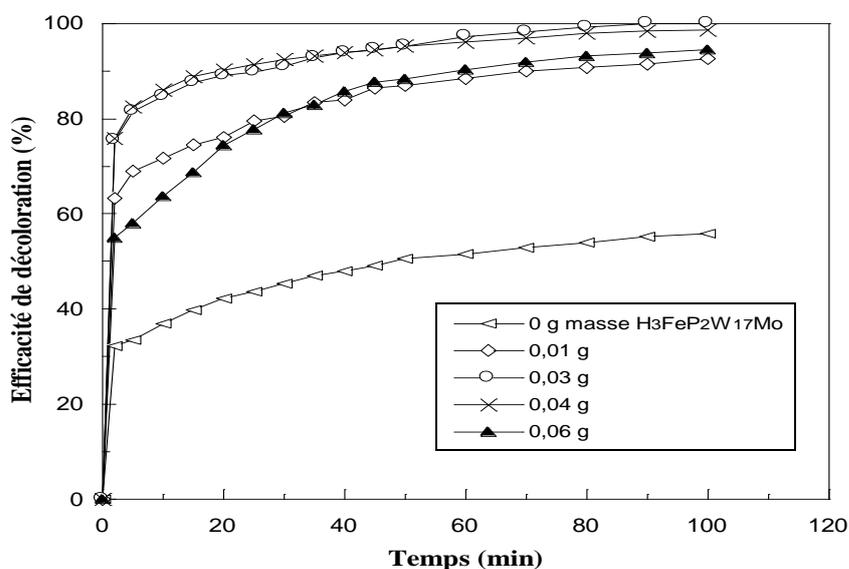


Figure V-31 : Décoloration du rouge solophényl BNLE par différentes masses de catalyseur dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 8 \text{ mmol.L}^{-1}$, $m_{\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}} = 0, 0,01 ; 0,03 ; 0,04$ et $0,06 \text{ g}$)

L'analyse de la Figure V-31 montre que l'efficacité de dégradation augmente proportionnellement avec la masse de catalyseur jusqu'à une valeur limite. Néanmoins, la meilleure dégradation est obtenue pour une masse égale à 0,03 g. En effet, l'augmentation de

la masse du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ de 0,01 à 0,03 g permet d'augmenter la décoloration de 92,62 à 100 % après 100 min de traitement. Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur la dégradation du colorant : l'utilisation d'une masse de 0,06 g diminue l'efficacité de la dégradation de 100 à 94,57 % après 100 min de traitement. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche avec le procédé Fenton-like [75,79] et a été expliqué par la présence de réactions parasites qui consomment les radicaux sulfates.

✓ Effet de la concentration en persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

La concentration en persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ étant un facteur très important dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, nous nous sommes proposés de déterminer sa concentration optimale afin d'améliorer l'efficacité du processus d'oxydation. La concentration du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est fixée à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et les concentrations en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ utilisées sont de 4, 8, 12, 16 et 24 mmol.L^{-1} .

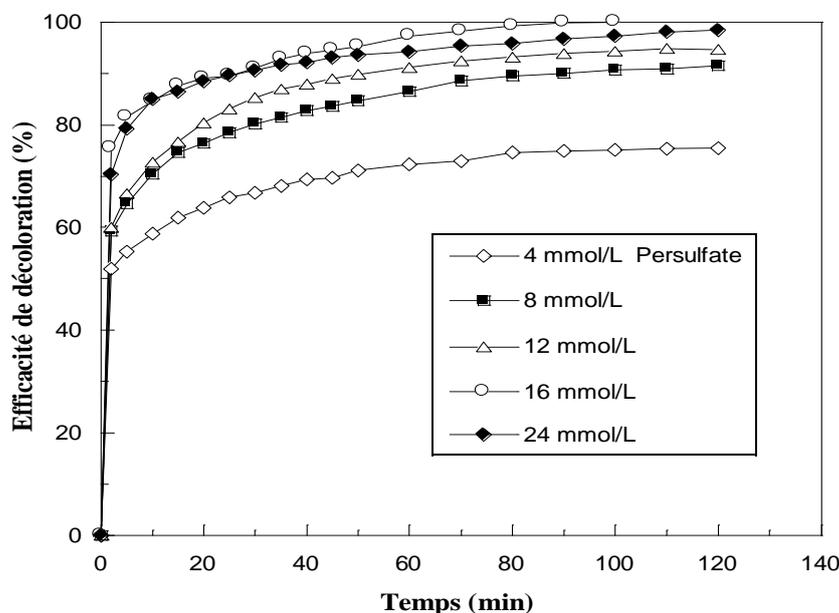
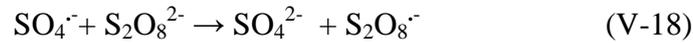


Figure V-32 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE par différentes concentrations de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 4, 8, 12, 16$ et 24 mmol.L^{-1})

Il ressort (Figure V-32) que le rendement de dégradation en colorant augmente avec la concentration en persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ jusqu'à une valeur de 16 mmol.L^{-1} . En effet, le rendement de dégradation qui n'était que de 75,10 % quand $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$ croît respectivement à 90,68 %; 94,36 % en présence de 8 et de 12 mmol.L^{-1} après 100 min de réaction. Ainsi, on observe une décoloration totale (100 %) de l'écarlate solophényle BNLE au bout de 100 minutes en présence de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, à la concentration initiale de 16 mmol.L^{-1} . Il est passé à plus

de 100 min pour une concentration de $S_2O_8^{2-}$ égale à 4 mmol.L^{-1} . L'augmentation de cette teneur à 24 mmol.L^{-1} ne semble pas affecter l'efficacité du procédé. Un effet d'auto-inhibition comparable à celui de H_2O_2 est donc observé mais pour des concentrations relativement plus modérées. L'auto-inhibition peut s'expliquer par une importante accrue des réactions de piégeage du radical-anion $SO_4^{\cdot-}$. Certains chercheurs attribuent cette inhibition à la réaction de $SO_4^{\cdot-}$ avec $S_2O_8^{2-}$ [74].



✓ Effet de la concentration initiale du colorant

Les concentrations des colorants dans les rejets industriels varient au fil des saisons. Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'oxydation par le système $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$, des solutions du rouge solophényle BNLE à différentes concentrations de $8,5 \times 10^{-3}$ à $8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont été traitées. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-33.

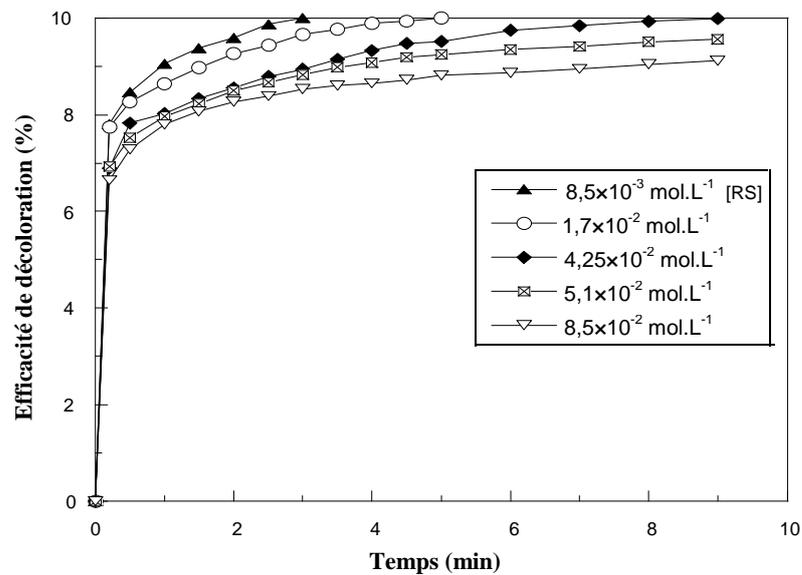


Figure V-33 : Décoloration du rouge solophényl BNLE à différentes concentrations initiales du colorant dans le système $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $pH = 3$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $[S_2O_8^{2-}] = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $[RS]_0 = 8,5 \times 10^{-3}$, $1,7 \times 10^{-2}$, $4,25 \times 10^{-2}$, $5,1 \times 10^{-2}$ et $8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

Cette Figure montre une diminution significative de la concentration du colorant par le système $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ lors des premières minutes. Le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Cette action peut être attribuée au phénomène de compétition entre la molécule mère du colorant et les sous-produits issus de la dégradation de RS par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ à cause de la non-sélectivité de

l'oxydation. Aussi, l'augmentation de la concentration du colorant entraîne une augmentation du nombre de molécules de RS, par contre, la concentration des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ produits dans la solution mère reste la même. Par conséquent, le rendement de dégradation du rouge solophényle BNLE baisse avec l'augmentation de la concentration en colorant.

L'élimination du colorant est achevée après une durée de traitement de, 30, 50 et 90 minutes pour des concentrations initiales en RS de $8,5 \times 10^{-3}$, $1,7 \times 10^{-2}$ et $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement. Ces résultats indiquent que l'élimination du RS par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, dans les conditions opératoires optimisées, peut être totale jusqu'à une concentration du colorant de $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

✓ Effet de la température

La température affecte la réaction entre le persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et le catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur la dégradation du colorant rouge solophényle BNLE par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, des solutions de RS ont été traitées en variant la température du milieu de 20 à 50 °C et les résultats sont illustrés sur la Figure V-34.

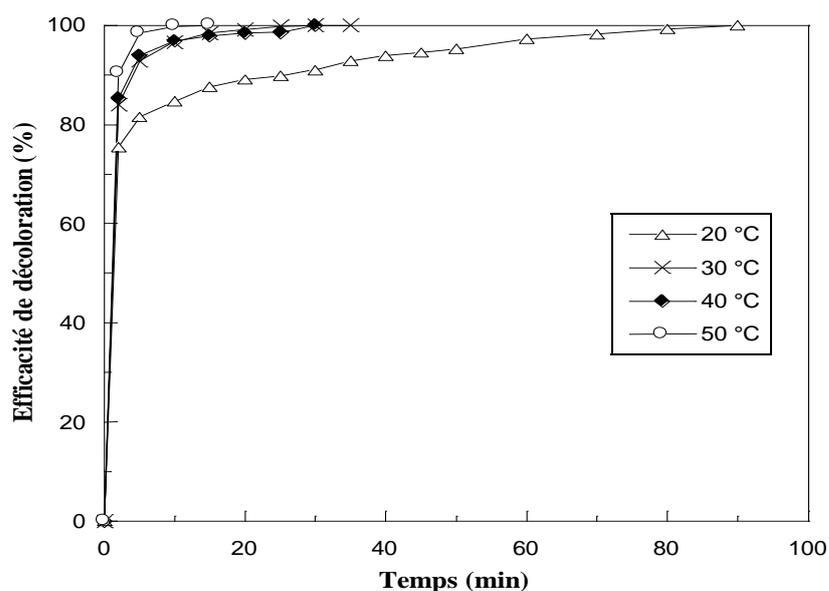


Figure V-34 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE à différentes températures dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100 \text{ mL}$, $[\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20, 30, 40 \text{ et } 50 \text{ °C}$)

La Figure V-34 indique que, la cinétique d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la température dans les conditions utilisées. La température agit de manière positive sur l'efficacité de dégradation de RS. En effet, il est connu que l'augmentation de la température accroît la mobilité des molécules et donc conduit à un accroissement de la vitesse

d'oxydation. En outre, l'élévation de la température accélère la réaction entre le persulfate et toute forme de catalyseur, ce qui augmente le taux de production des radicaux sulfates.

Des espèces hautement réactives comme le radical sulfate peuvent être produites par activation des ions persulfate via différentes voies d'activation (activation thermique, décomposition par un métal, irradiation par les UV, réaction avec des espèces réductrices, radiolyse,...). Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique (30-100°C) [80], il en résulte une coupure homolytique de la liaison entre les deux atomes d'oxygène (O-O) pour former l'ion radical sulfate. Cette liaison O-O, a une énergie de l'ordre de 120 à 140 kJ.mol⁻¹ [81,82]. Cette énergie de liaison relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à température ambiante et ce dernier présente des capacités limitées pour oxyder les composés organiques dans ces conditions [83,84].

✓ Effet des anions inorganiques répandus dans l'eau

Les eaux usées des industries sont plus ou moins chargées de chlorure, phosphates, nitrates et d'autres anions minoritaires. Plusieurs travaux ont rapporté que la présence d'anions inorganiques peut ralentir le procédé d'oxydation avancée, en raison du piégeage des radicaux ($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$) par ces anions. Afin de vérifier l'impact des sels inorganiques sur le traitement par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, nous avons réalisé une série d'expériences de dégradation du RS dans l'eau et en présence des anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et PO_4^{3-} .

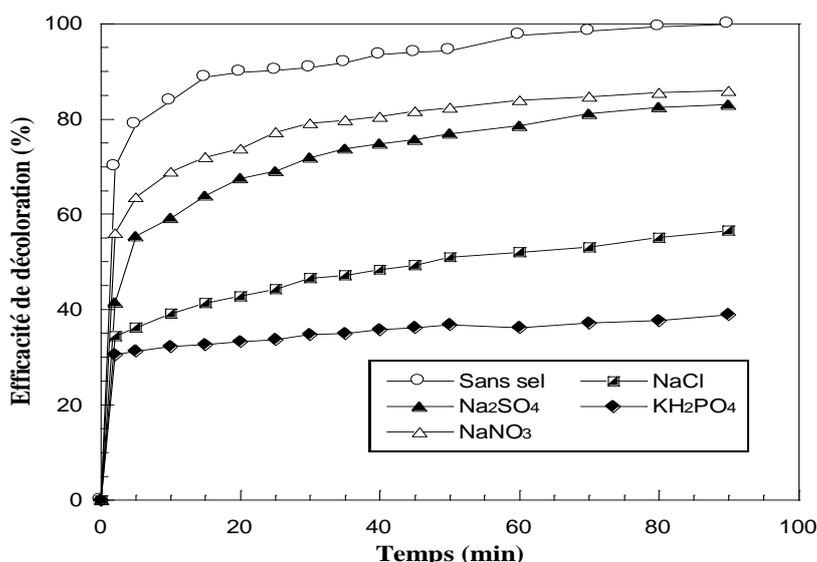


Figure V-35 : Décoloration de l'Écarlate solophényl BNLE en présence de différents anions inorganiques par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ (Conditions : $V_R = 100$ mL,

$$\text{pH} = 3, [\text{RS}]_0 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, T = 20 \text{ }^\circ\text{C}, [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 16 \text{ mmol.L}^{-1},$$

$$[\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Na}_2\text{SO}_4] = [\text{NaNO}_3] = [\text{KH}_2\text{PO}_4] = [\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La Figure V-35 montre l'effet des ions chlorures, sulfates, nitrates et phosphates sur la décoloration du RS à une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les différents anions pouvant être présents ont un effet inhibiteur non-négligeable sur la réaction de dégradation catalytique par le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ du rouge solophényle BNLE. On constate, qu'après 1 heure de réaction le rendement de décoloration du RS est d'environ 52,02% en présence des ions Cl^- alors qu'il est de 37,17 % en présence des ions HPO_4^{2-} . Le ralentissement de la réaction causé par ces anions a été attribué à l'important piégeage des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$. La dégradation catalytique du RS en présence des ions nitrates (83,98 %) et sulfates (78,58 %) reste encore rapide et conduit à une décoloration plus importante de la solution, ce qui indique la faible interaction entre ces anions et les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

V.3.5.3. Comparaison des deux systèmes catalytiques $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$

La Figure V-36 montre qu'à des concentrations égales de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 , les courbes représentant l'efficacité de décoloration de l'Écarlate solophényle BNLE par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sont pratiquement différentes. Le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ présente les meilleures efficacités catalytiques pour une concentration de 16 mmol/L du persulfate. En revanche, la meilleure efficacité avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ est obtenue pour une concentration de 8 mmol/L de peroxyde d'hydrogène. On peut conclure, que les vitesses de réactions des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$ pour des concentrations respectives 16 et 8 mmol.L^{-1} avec le RS sont les plus importantes.

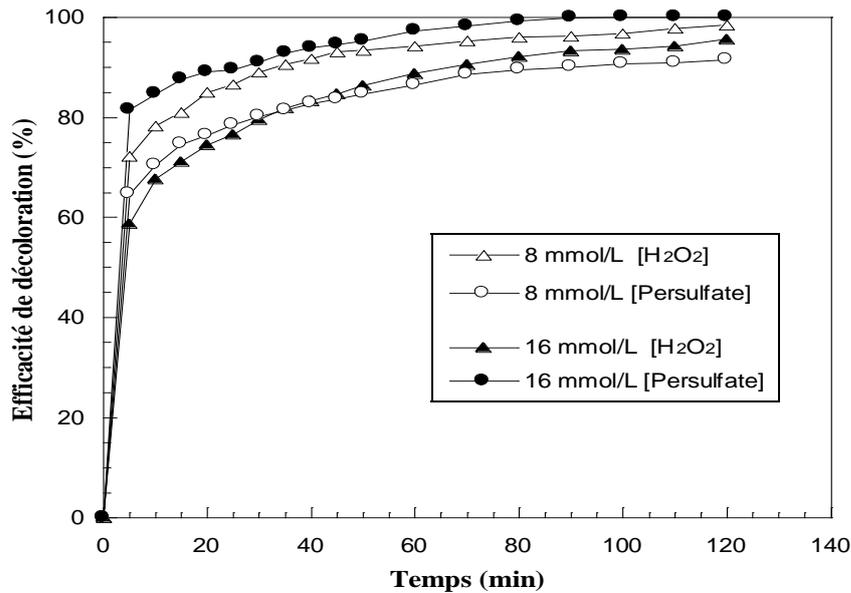


Figure V-36 : Comparaison de la décoloration du RS, par les deux systèmes

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à différentes concentrations d'oxydants

Le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ présente les meilleures efficacités catalytiques pour les pH 3 et 6,4 pour la décoloration de l'Ecarlate solophényl BNLE.

Contrairement au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ permet d'utiliser des valeurs de pH (Figure V-37) pouvant varier dans un domaine plus large. On doit aussi noter qu'une partie des radicaux sulfate est susceptible de se transformer en radicaux hydroxyle aux pH élevés et que, par conséquent, l'oxydation d'une partie du RS ne s'effectue pas directement par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mais s'effectue par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ainsi générés.

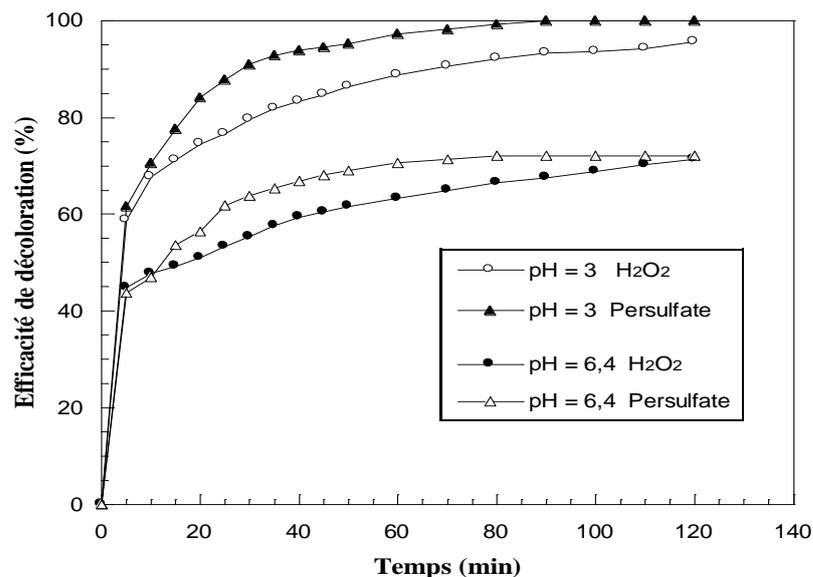


Figure V-37 : Comparaison de l'efficacité des deux systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à la décoloration du RS à pH 3 et pH naturel

D'après la Figure V-38, l'efficacité de décoloration de rouge solophényl BNLE à des masses de catalyseurs $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ de 0,03 et 0,06 g dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sont proches.

Le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ présente les meilleures efficacités catalytiques pour une masse de catalyseur de 0,03 g. On peut conclure que les performances catalytiques de notre catalyseur restent toujours avec même activités dans les deux systèmes et en présence des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

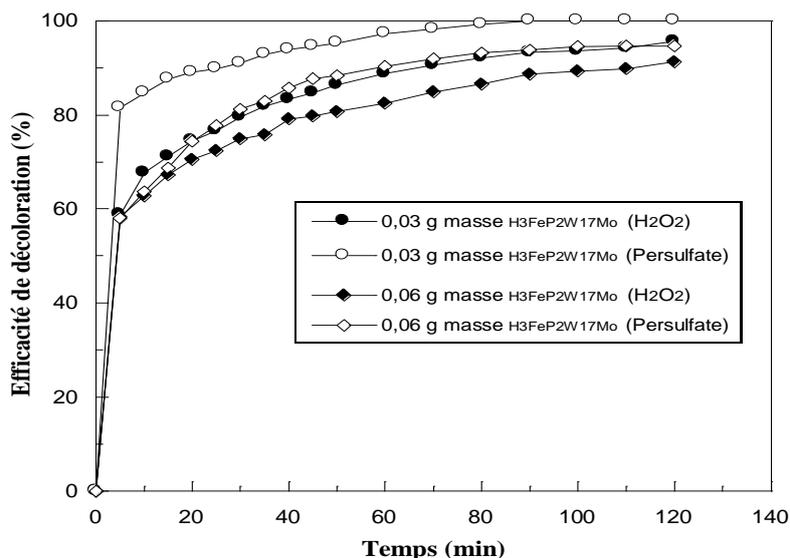


Figure V-38 : Comparaison de l'efficacité des deux systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ à la décoloration du RS à différentes masses de catalyseurs

V.3.6. Conclusion

Nous pouvons résumer les résultats obtenus de la dégradation du rouge solophényl BNLE par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ comme suit :

- Les résultats obtenus par le premier système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$) d'étude montrent que les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène permettent une dégradation importante de l'écarlate solophényle BNLE. Ceci est expliqué par la forte réactivité de H_2O_2 vis-à-vis des colorants azoïques.
- L'efficacité de décoloration de l'écarlate solophényl BNLE augmente avec la concentration de H_2O_2 ou de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ utilisés grâce à la production importante des radicaux oxydants.
- Les résultats ont ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'une dose optimale en oxydant pour avoir une dégradation maximale du RS ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{optimale}}$ est de 8 mmol.L^{-1}), car au-delà de cette valeur, on observe aucune amélioration de l'efficacité de décoloration, en raison des réactions d'auto-inhibition.

- Les résultats obtenus par le deuxième système ($S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$) montrent également la particularité de la réactivité du radical sulfate vis-à-vis de l'écarlate solophényle BNLE. Bien que ce radical ait des propriétés proches du radical hydroxyle, celui-ci permet d'obtenir de meilleures cinétiques de décoloration du RS.
- La concentration initiale optimale de $S_2O_8^{2-}$ est de 16 mmol.L^{-1} pour la décoloration d'une solution du rouge solophényl BNLE initialement à $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, car au-delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de l'efficacité de décoloration, en raison des réactions d'auto-inhibition. La dose optimale d'oxydant varie linéairement avec la concentration initiale en RS.
- Contrairement au système $H_2O_2/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$, le système $S_2O_8^{2-}/H_3FeP_2MoW_{17}O_{62}$ permet d'utiliser des valeurs de pH pouvant varier dans un domaine plus large. On doit aussi noter qu'une partie des radicaux sulfate est susceptible de se transformer en radicaux hydroxyle aux pH supérieurs à 8 et que, par conséquent, l'oxydation d'une partie du RS ne s'effectue pas directement par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ mais s'effectue par les radicaux $\cdot OH$ ainsi générés.
- Les anions inorganiques couramment présents dans l'eau (chlorures, sulfates, phosphates et nitrates) ralentissent la dégradation du rouge solophényle BNLE par un piégeage plus ou moins efficace des radicaux $\cdot OH$ et $SO_4^{\cdot-}$.
- La décoloration rapide de la solution, caractérisée par la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible (494 nm) la plus intense de rouge solophényle BNLE, confirme une élimination du groupe chromophore, et par conséquent l'addition des radicaux $\cdot OH$ ou $SO_4^{\cdot-}$ sur les deux double liaisons azo comme première étape du processus de dégradation. Après rupture de la liaison $-N=N-$, les composés aromatiques sont attaqués à leur tour par les radicaux $\cdot OH$ ou $SO_4^{\cdot-}$ formant des intermédiaires radicalaires et pouvant être réfractaires aux procédés de minéralisation.
- La dégradation du RS par catalyse de l'ion persulfate est meilleure que celle obtenue par catalyse du peroxyde d'hydrogène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Pétrier C., Lamy M.F., Fracony A., Benahcen A., David B., Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solution: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *Journal of physical Chemistry* 98, 10514-10520, 1994.
- [2] Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D. , Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 163-168, 2002.
- [3] Ghodbane H., Hamdaoui O., Degradation of Acide Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16, 593-598, 2009.
- [4] Bai C. Xiao W., Feng D., Xian Mo., Guo D., Zhou Y., Efficient decolorization of Mlachte green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe (III)-salen]Cl complex. *J. Chem. Eng.*, 215-216, 227-234, 2013.
- [5] Brillas E., Mur E., Sanchez L. Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Appl. Cat.: Env.*, 1998, 16, 31-42.
- [6] Muruganandham .M., Swaminathan M., Decolorization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and pigments*, 63, 315-321, 2004.
- [7] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B., Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazardous Materials*, 136, 763-769, 2006.
- [8] Gallard H., De Laat J., Legube B. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composes organiques par FeII/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New. J. Chem.*, 263-168, 1998.
- [9] Liu.R., Chiu.H.M., Shiau.C.S., Yeh.R.Y.L., Hung.Y.T., Degradation and sludge production of textile dyes by fenton and photo-fenton processes. *J. Dyes and pigments*, 73, 1-6, 2007.
- [10] Modirshahla N., Behnajady M. A., Ghanbary F., Decolorization and mineralization of C.I. Acid yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Dye and Pigments*, 73, 305-310, 2007.
- [11] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent, *Water Res.*, 35, 2129–2136, 2001.

- [12] Wang S., A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *J. Dyes and Pigments*, 1-7, 2007.
- [13] Chu.W., Law.C.K., Treatment of trichlorophenol by catalytic oxidation process. *Water Research*, 37, 2339-2346, 2003.
- [14] Nilsun H. Ince, Gökce Tezcanli-Güyer. Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of dyes. *Ultrasonics* 42, 591-596, 2004.
- [15] Troupis A. Gkika E. Triantis T. Hiskia A. Papaconstantinou E. Photocatalytic reductive destruction of azo dyes by polyoxometallates : Naphthol blue black. *Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 188, 272-278, 2007.
- [16] Hameed B.H., T.W. Lee, Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 164: 468-472, 2009.
- [17] Mahmoodi N.M., Arami M, Nargess Yousefi Limaee, "Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study", *Hazardous Materials* 133, 113–118, 2006.
- [18] Zidani L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), *Mémoire Magister*, 2002.
- [19] Ikehata, K., El Din M. G.. Aqueous Pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type Advanced oxidation processes: a review: *J. Environ. Eng. Sci.*, V. 5. N°2, p. 81-135, 2006.
- [20] Neyens, E., Baeyens, J.. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique: *J. Hazard. Mater.*, V. 98 no. 1-3, p.33-50, 2003.
- [21] Zaviska F., Drogui P., Mercier G., Blais J. Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : application to degradation of refractory pollutants, *Journal of water science*, 22, 535-564, 2009.
- [22] Chan K. H., Chu W.. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *J. Chemosphere*, vol. 51, no 4, p. 305-311, 2003.
- [23] Duysterberg C. K., Mylon S. E., Waite T. D., pH Effects on Iron-Catalyzed Oxidation using Fenton's Reagent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no 22, p. 8522-8527, 2008.
- [24] Gahr F., Hermanutz F, Oppermann C. Ozonation as an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Science and Technology*, 30, 255-63, 1994.
- [25] Tang C., Chen V., The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, 38, 2775-2781, 2004.

- [26] Muthukumar M., Selvakumar N., Studies on the effect of inorganic saltson decolouration of acid dyeeffluents by ozonation. Department of textile Technology, A.C. College of Technology, Anna University, Chennai, 2003.
- [27] Muthukumar M., Sargunami D., Selvakumar N., Nedumaran D. Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation,. Journal Chem. Technol. Indian. 11, 612-616, 2004.
- [28] Muruganaandham M., Swaminathan M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV/H₂O₂ process. J. Dyes and Pigments. 62, 269-275, 2004.
- [29] Nixon O.M., Fenton and fenton-like reactions nature of oxidizing intermediates, Thèse de Doctorat, University of Maryland, 2005.
- [30] Rivas J.F, Beltran J.F, Gimeno O., Frades J.. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. J Agric Food Chem, 49, 1873- 1880, 2001.
- [31] Siedlecka E. M., Wieckowska A., Stepnowski P., Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. J. Hazardous Materials, 147 (1), 497-502, 2007.
- [32] http://fr.wikipedia.org/wiki/Vert_malachite.
- [33] Chen C.H., Chang C.F., Liu S.M., Partial degradation mechanisms of malachite green and methyl violet B by Shewanella decolorationis NTOU1 under anaerobic conditions, J. Hazard. Mater., 177, 281-289, 2010.
- [34] Williams D.H., Fleming I., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 4th eddition., McGraw-Hill, London 2006.
- [35] Kumar S., Nanak G., Organic Chemistry, Spectroscopy of Organic Compounds, <http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication-11-8282-250.pdf>, 2006, (Accessed on 05 June, 2014).
- [36] Brouwer A. M., Wilbrandt R.. Vibrational spectra of N, N-dimethylaniline and its radical cation. An interpretation based on quantum chemical calculations. J. Physical Chemistry, 100(23), 9678-9688, 1996.
- [37] Berberidou C., Poulis I., Xekoukoulotakis N.P., mantzavonos D., Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytique degradation of malachite green in aqueous solution. Applied Catalysis B : Environmental, 74, 63-72, 2007.
- [38] Tiana S.H., Tu Y.T., Chen D.S., Chen X., Xiong Y., Degradation of acid Orange II at neutral pH using Fe₂(MoO₄)₃ as a heterogeous Fenton-like catalyst, J. Chem. Engine, 169, 31-37, 2011.

- [39] Moudjahed M., Dermeche L., Benadji S., Mazari T., Rabia C., Dawson-type polyoxometalates as green catalysts for adipic acid synthesis, *J. Mol. Catal. A*, 414 72-77, 2016.
- [40] Macounova K., Krysova H., Ludvik J., Jirkovsky J., kinetics of photo-catalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *J. photochemistry and photobiology A:Chemistry*, 153,273-282, 2003.
- [41] Guivacrch E.Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [42] Le Truong, G., De Laat, J., Legube, B.. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *J. Water research*, 38(9), 2384-2394, 2004.
- [43] Kwon B.G., Lee D.S., Kang N., Yoon J.Y., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Research*, 33, 2110-2118, 1999.
- [44] Deng Y., Englehardt D. J., Treatment of landfill leachate by the Fenton process, *Water Research*, 40, 3683-3694, 2006.
- [45] Tang W.Z., Huang C.P., 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environmental Technology*, 17, 1371-1378, 1996.
- [46] Crissot F.. Oxydation catalytique de composés organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène en phase hétérogène. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, École Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Poitier, France, 1996.
- [47] Spadaro J.T, Isabelle L, Renganathan V. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1994) 1389-1383.
- [48] Benitez F.J, Acero J.L, Real F.J. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Wat. Res.*, 35:5 (2001) 1338-1343.
- [49] Bandara J, Morrison C, Kiwi J. Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 99, 57-66, 1996.
- [50] Joseph J.M., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions, *J. Physical Chemistry A*, 104, 301-307, 2000.
- [51] Chan K.H., Chu W., Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine, *J. Chemosphere*, 51, 305-311, 2003.

- [52] Karthikeyan S., Titus A., Gnanamani A., Mandal A.B., Sekaran G., Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes, *J. Desalination*, 281, 438-445, 2011.
- [53] Üstün G.E., Solmaz S.K.A., Morsünbül T., Azak H.S., Advanced oxidation and mineralization of 3-indole butyric acid (IBA) by Fenton and Fenton-like processes, *Journal of Hazardous Materials*, 180, 508-513, 2010.
- [54] Chen R., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photo-assisted Fenton oxidations of aromatic compounds, *Environmental Science and Technology*, 31, 2399-2406, , 1997.
- [55] Sun J-H., Sun S-P., Wang G-L., Qiao L-P., Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process, *Dyes and Pigments*, 74, 647-652, 2007.
- [56] Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R., Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design, *J. Hazardous Materials*, 164, 987-994, 2009.
- [57] Han R., Wang Y., Sun Q., Wang L., Song J., He X., Dou C., Malachite green adsorption onto natural zeolite and reuse by microwave irradiation, *J. Hazardous Materials* 175(1), 1056-1061, 2010.
- [58] Atkins P., *The Elements of Physical Chemistry*, 3^{ème} édition, Presse de l'université d'Oxford, 2000.
- [59] Lin S-S., Gurol M.D., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications, *Environmental Science & Technology*, 32, 1417-1423, 1998.
- [60] DO J.S., YEH W.C. Paired electrooxidative degradation of phenol with in-situ electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite. *J. Appl. Electrochem.*, 26, 673-678, 1996.
- [61] Wu Y., Zhou S., Qin F., Zheng K., Ye X., Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid, *Journal of Hazardous Materials*, 179, 533-539, 2010.
- [62] Pérez-Moya M., Graells M., del Valle L., Centelles E., Mansilla H.D., Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol : Analysis and toxicity monitoring, *Catalysis Today*, 124, 163-171, 2007.
- [63] Brillas E., Sires I., Oturan M.A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 109, 6570-6631, 2009.

- [64] Dong Y., Chen J., Li C., Zhu H., Decolorization of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe(III)–oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts, *Dyes and Pigments*, 73, 261-268, 2007.
- [65] Truong G.L., De Laat J., Legube B., Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, *Water Research*, 38, 2384-2394, 2004.
- [66] Ratanatamskul C., Chintitanun S., Masomboon N., Lu M-C., Inhibitory effect of inorganic ions on nitrobenzene oxidation by fluidized-bed Fenton process, *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 331, 101-105, 2010.
- [67] Liang C., Bruell C. J.. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 2912-2918.2008.
- [68] Liang C.J., Bruell C.J., Marley M.C., Sperry K.L. Thermally actived persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamin.* 12, 207-228, 2003.
- [69] Liang C., Wang Z. S., Bruell C. J.. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*, 66(1), 106-113, 2007.
- [70] Dogliotti, L., Hayon, E.. Flash photolysis of peroxydisulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(8), 2511-2516, 1967.
- [71] Kolthoff, I. M., Miller, I. K.. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. J. the *American Chemical Society*, 73(7), 3055-3059, 1951.
- [72] Hayon, E., Treinin, A., & Wilf, J.. Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO₂⁻, SO₃⁻, SO₄⁻, and SO₅⁻ radicals. *J. the American Chemical Society*, 94(1), 47-57, 1972.
- [73] Chawla, O. P., Fessenden, R. W.. Electron spin resonance and pulse radiolysis studies of some reactions of peroxy sulfate (SO₄⁻). *J. Physical Chemistry*, 79(24), 2693-2700, 1975.
- [74] Liang C., Su H. W.. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558-5562, 2009.
- [75] Kim J.K., Martinez F., Metcalfe IS, The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system oversupported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol. *J. Catal. Today*.124, 224-231, 2007.

- [76] Gallard H, Comparative study of the rate of decomposition of H₂O₂ and of atrazine by Fe(III)/H₂O₂, Cu/H₂O₂ and Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. *Rev.Sci.Eau* 12, 713-728, 1999.
- [77] Liang C., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L.. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, 55(9), 1213-1223, 2004.
- [78] Neta P., Madhavan V., Zemel H., Fessenden R. W.. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. American Chemical Society*, 99(1), 163-164, 1977.
- [79] Ochuma I. J., Fishwick R. P., Wood J., Winterbottom J. M.. Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), 259-268, 2007.
- [80] Huang K.C., Couttenye R.A. et Hoag G.E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 49;413-420, 2002.
- [81] Kolthoff I.M., Miller I.K., The chemistry of persulfate. I.The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J.American Chemical Society*, 73(7), 3055-3059,1951.
- [82] Yang S., Yang X., Shao X., Niu R., Wang L., Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 659-666, 2011.
- [83] Banerjee M., Konar R.S., CComment on the paper: Polymerization of Acrylonitrile initiated by K₂S₂O₈-Fe(II) redox system. *J.Polymer Sci. Polymer Chem.*22:1193-1195. 1984.
- [84] Dahmani M., Huang K., Hoag G, Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme). *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 6(1-2), 127-141, 2006.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail était la synthèse et la caractérisation de nouvelles molécules, matériaux à base des hétéropolyanions (HPAs) de type Dawson pour des applications dans le domaine catalytique, notamment, l'oxydation de certaines substances toxiques afin de préserver notre environnement.

Notre choix s'est porté sur l'oxydation catalytique des colorants textiles et nous avons choisi le vert de malachite et le rouge solophényl BNLE comme polluants modèle.

Dans la première partie, divers hétéropolyanions de type Dawson, comprenant plusieurs métaux de transition sont synthétisés avec succès et les principales caractéristiques des hétéropolyanions synthétisés ont été déterminées. Les analyses par spectroscopies Infra-rouge et UV-Vis ont montré que tous les hétéropolyanions préparés présentent les bandes de vibration caractéristiques de l'anion de Dawson. La RMN du ^{31}P a montré que les hétéropolyanions sont purs. Ces analyses ont confirmé la formation des différents hétéropolyanions.

L'étude bibliographique exposée dans ce travail montre que les procédés d'oxydation catalytiques sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textiles. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la classe triphénylméthane cationique et un deuxième colorant azoïque neutre. Cette dégradation des colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles et sulfates produits dans le milieu à traiter par le système catalytique exploité. L'utilisation des hétéropolyanions dans l'oxydation catalytique des colorants, nous a permis de mettre en évidence l'efficacité appréciable de l'hétéropolyanion du fer, et de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation pour la dégradation des colorants textiles par optimisation des paramètres expérimentaux affectant la réaction de décoloration.

Dans la première partie d'application, nous avons étudié la dégradation du vert de malachite, en milieu aqueux par le procédé catalytique, l'hétéropolyanion du fer et peroxyde d'hydrogène ($\text{H}_3\text{FeP}_2\text{W}_{17}\text{MoO}_{62} / \text{H}_2\text{O}_2$). Cette dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu réactionnel.

Les résultats présentés dans cette partie, ont montré que la décoloration des solutions aqueuses des colorants cationiques, liée à la dégradation de la molécule initiale du colorant, était possible par le procédé catalytique $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Les essais menés sur ce colorant ont démontré que le procédé était efficace avec le catalyseur de type hétéropolyanion

de Dawson $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Les performances du procédé d'oxydation catalytique pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux dont les principaux étant le pH, la concentration d'oxydant H_2O_2 , la masse du catalyseur $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, la température et la concentration initiale du colorant. La valeur du pH de la solution à traiter joue un rôle important sur les performances du procédé catalytique, car elle modifie la spéciation du $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et de H_2O_2 . Un pH fixé à 3, stabilise le catalyseur et l'oxydant dans le milieu et peut ainsi, améliorer la dégradation du vert de malachite. Les concentrations optimales en H_2O_2 et $\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ sont respectivement $0,31 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour une concentration du vert de malachite égale à $2,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une température de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Une démarche analytique faisant appel à la spectroscopie UV-Visible et IR nous a permis de suivre les modifications structurales du vert de malachite en solution aqueuse pendant le traitement par le procédé catalytique. Les spectres UV-Visible ont montré la disparition des liaisons C=C et C=N après 80 min de traitement et les spectres IR ont montré la destruction des anneaux aromatiques après 6 heures de réaction, et la minéralisation du colorant a été obtenue après 7 heures de traitement.

Dans la seconde partie d'application, nous avons étudié la dégradation du rouge solophényl BNLE par les deux systèmes catalytiques $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$.

Les résultats obtenus par le premier système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$) d'étude montrent que les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène permettent une dégradation importante du rouge solophényle BNLE (RS). Ceci peut être expliqué par la forte réactivité de H_2O_2 vis-à-vis des colorants azoïques. L'efficacité de décoloration du rouge solophényl BNLE augmente avec la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants. Les résultats ont ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale du RS ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{optimale}}$ est de 8 mmol/L), car au-delà de cette valeur, on observe aucune amélioration de l'efficacité de décoloration, en raison des réactions d'auto-inhibition.

Les résultats obtenus par le deuxième système ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$) montrent également la particularité de la réactivité du radical sulfate vis-à-vis du rouge solophényle BNLE. Bien que ce radical ait des propriétés proches du radical hydroxyle, celui-ci permet d'avoir de meilleures cinétiques de décoloration du RS. La concentration initiale optimale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est de 16 mmol/L pour la simple décoloration d'une solution de rouge solophényl BNLE initialement $4,25 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, car au-delà de cette valeur, on n'observe aucune

amélioration de l'efficacité de décoloration, en raison des réactions secondaires, réactions d'auto-inhibition. La dose optimale de l'oxydant varie avec la concentration initiale en RS.

Contrairement au système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$, le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ permet d'utiliser des valeurs de pH, pouvant être variées, dans un domaine plus large. On doit aussi noter qu'une partie des radicaux sulfate est susceptible de se transformer en radicaux hydroxyle aux pH supérieurs à 8 et que, par conséquent, l'oxydation d'une partie du RS ne s'effectue pas directement par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mais s'effectue par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ainsi générés. La concentration élevée des anions inorganiques couramment présents dans l'eau (chlorures, sulfates, phosphates et nitrates) ralentissent la dégradation du rouge solophényle BNLE par un piégeage plus ou moins efficace des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

La décoloration rapide de la solution du rouge solophényl BNLE, suivie par la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible, située à 494 nm, confirme la modification du groupement chromophore, et par conséquent, une addition des radicaux $\cdot\text{OH}$ ou $\text{SO}_4^{\cdot-}$ sur les deux doubles liaisons azo comme première étape du processus de dégradation. Après rupture de la liaison $-\text{N}=\text{N}-$, les fragments aromatiques sont attaqués à leur tour par les radicaux $\cdot\text{OH}$ ou $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formant, ainsi des intermédiaires radicalaires et qui pouvant être réfractaires aux procédés de minéralisation.

Ce travail a généré en mode batch un certain nombre de données, synthèse de nouveaux catalyseurs de type hétéropolyanion de Dawson, caractérisation et oxydation catalytique de deux colorants en phase aqueuse par deux systèmes différents $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_3\text{FeP}_2\text{MoW}_{17}\text{O}_{62}$. Cette étude se voulait une source importante d'informations sur les hétéropolyanions, plusieurs données de caractérisation et d'application ont été obtenues. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux :

- ↪ Elaboration de nouveaux hétéropolyanions
- ↪ Caractérisation par diffraction des RX des différents composés élaborés.
- ↪ Incorporation des autres hétéropolyanions dans des processus catalytiques variés
- ↪ Application des processus catalytiques créés à partir des hétéropolyanions dans la décomposition de divers polluants.
- ↪ Traitement des solutions contenant plusieurs colorants afin d'étudier l'effet de la compétition.
- ↪ L'étude de la dégradation d'un effluent textile réel.