



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

SEDJAI Sihem

Sur le thème

La dégradation photocatalytique du colorant Congo Red par l'intermédiaire des nanocatalyseurs à base de polyoxométalates

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Présidente	Mme KIBOU Zahira	MCA	C. Univ de Aïn Témouchent
Encadreur	Mme BOUDJEMA Souheyla	MCA	Université de Ouargla
Examinatrice	Mme KERMAD Amina	MRB	CRARC
Examinatrice	Mme CHAKER Hanane	MCB	C. Univ de Aïn Témouchent

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

A ma chère sœur Ikram, ma nièce Chérifa et mon frère Sofiane, merci d'être toujours à mes côtés, par votre présence, par votre amour, pour donner du goût et du sens à notre vie.

A toute la famille SEDJAI.

Je la dédie, aussi, à mes chères amies : Hafsa, Fatima, Hanane, Amina et Yasmine.

Et à toute personne qui m'ont encouragée.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen.

Tout d'abord, je voudrais exprimer une sincère gratitude au **Mr Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur **Mme Souheyla BOUDJEMA**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je tiens à remercier **Mme Zahira KIBOU**, Maître de conférences A, au centre universitaire d'Aïn Témouchent d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de Master.

Je remercie **Mme Amina KERMAD**, Maître de recherche B, à CRARC et **Mme Hanane CHAKER**, Maître de conférence B, à centre universitaire d'Aïn Témouchent de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

J'adresse mes remerciements à Mme Soumia OUMILOUD pour les analyses de DRX et ATG/ATD et M^{elle} Fatima MOKRI pour la BET et IRTF et sa disponibilité ainsi à Mr Mostapha ZERROKI, M^{elle} Khadija KHALDI et M^{elle} Hafsa RABAH, tes précieux conseils que vous m'a prodigués et de vous m'avoir soutenu et encouragé.

Enfin, mes sincères remerciements s'adressent à tous mes professeurs, pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve.

Abréviations

POMs : Polyoxométalates

HPA : Hétéropolyanion

CR : Rouge Congo

ATG : Analyse thermique gravimétrique

ATD : Analyse thermique différentielle

BET : Brunauer, Emmett et Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption

BJH : Barrett, Joyner et Halenda, modèle d'exploitation des données de tailles des pores du solide analysé

POAs : Procédés d'oxydation avancée

F : Fisher

nBuOH : n-Butanol

HCl : Chlorure d'hydrogène

ZrO₂ : Dioxyde de zirconium

SiO₂ : Dioxyde de silicium

HNO₃ : Acide nitrique

AgNO₃ : Nitrate d'argent

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)

P : Pression du gaz

P₀ : Pression de vapeur saturante



Sommaire

Liste des figures	
Listes des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I Recherche bibliographique.....	2
I. Polyoxométalates.....	2
I.1. Généralités.....	2
I.2. Structure Keggin.....	3
I.I. Photocatalyse par les nanomatériaux.....	4
II.1. Activité photocatalytique des polyoxométalates.....	4
II.2. Mécanisme de la photocatalyse.....	8
III. Dégradation des colorants.....	10
Chapitre II Techniques expérimentales.....	12
I. Introduction.....	12
II. Préparation des matériaux.....	12
a. Synthèse des POMs(HPA).....	12
b. Synthèse desHPAs/ZrO ₂	13
c. Synthèse des HPAs/SiO ₂	13
III. Techniques de caractérisation.....	13
III.1. Analyse texturale BET.....	13
a. Phénomène d'adsorption.....	13
b. Les isothermes d'adsorption.....	14
c. Méthode de Brunauer.Emett et Teller (BET).....	15
III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX).....	16
III.3. Caractérisation par l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrie (ATG).....	17
a. Principe ATG.....	17
b. Principe ATD.....	17
III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	17
IV. Activité catalytiques des matériaux préparés.....	18
IV.1. Adsorption.....	18
IV.2. Fenton.....	18
IV.3. Photocatalyse.....	19
IV.4. Photo-Fenton (Hybride).....	19
V. Evaluation des performances catalytiques dans la dégradation à l'aide d'analyse par spectroscopie UV-Visible solution.....	20
Chapitre III Résultats et discussions.....	21
I. Introduction.....	21
II. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs.....	21
II.1. Surface spécifique (BET) et porosité des catalyseurs.....	21

II.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)	22
II.3. Analyse par Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	23
II.4. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrie (ATG)...	25
III. Etude de l'oxydation de Rouge Congo par les procédés d'oxydation avancés POAs	26
a. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancés.....	27
b. Optimisation des paramètres de la photodégradation du Rouge Congo.....	28
Conclusion générale	32
Références bibliographiques.....	33

Liste des figures

Fig.I-1 – Représentation structurales de trois isopolyanions de lindqvist : (a) $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (b) $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (c) $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	2
Fig.I-2 – Représentation structurales de trois hétéropolyanions : (a) Anderson $[\text{X}(\text{OH}_6)\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$ (b) Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (c) Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$	3
Fig.I-3 – Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions chimiques	8
Fig.I-4 – Structure du Rouge Congo	10
Fig.II-1 – Différentes courbes d’isothermes d’adsorption	14
Fig.II-2 – Appareil NOVA 1000° utilisé pour les mesures BET	16
Fig.II-3 – Appareil DRX « RigakuMiniFlex 600 ».....	17
Fig.II-4 – Appareil du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF).....	18
Fig.II-5 – Courbe d’étalonnage de l’absorbance en fonction de la concentration de Rouge Congo	20
Fig.III-1 – Isothermes d’adsorption-désorption d’azote des catalyseurs	21
Fig.III-2 – Courbes de distribution de la taille des pores déterminées par la méthode BJH des catalyseurs : 20%PW ₁₁ /ZrO ₂ et 20%AgPW/ZrO ₂	22
Fig.III-3 – Diffractogrammes DRX des catalyseurs	23
Fig.III-4 – Spectres IRTF des matériaux préparés	24
Fig.III-5 – Courbes ATG/ATD des catalyseurs	26
Fig.III-6 – Dégradation de Rouge Congo par photocatalyse et photo-Fenton en présence de différents catalyseurs préparés.....	28

Listes des tableaux

Tableau I-1 – Dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les solutions aqueuses en présence des matériaux supportés à base d'hétéropolyacides de type Keggin...	6
Tableau III-1 – Propriétés texturales des catalyseurs.....	22
Tableau III-2 – Conditions opératoires des différents procédés d'oxydation avancée	26
Tableau III-3 – Rendements obtenus lors del'application des procédés d'oxydation avancés avec différents catalyseurs	27
Tableau III-4 – Facteurs et leurs niveaux.....	29
Tableau III-4 – Matrice d'expérience du plan fractionnaire 2^{4-1} et les résultats expérimentaux	29
Tableau III-5 – Analyse de variance ANOVA.....	30

Introduction générale

Introduction Générale

Les polluants organiques contaminent les ressources en eau et l'environnement lorsqu'ils sont rejetés dans les cours d'eau. La dégradation photocatalytique peut être considérée comme l'une des technologies prometteuses pour résoudre ce problème [1, 2]. Au cours de la dernière décennie, la photocatalyse hétérogène a beaucoup retenu l'attention en tant que technologie non conventionnelle de dépollution environnementale en raison de ses avantages tels que l'application de conditions expérimentales douces ; c'est-à-dire la pression atmosphérique et la température ambiante [3].

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer le processus photocatalytique; en améliorant ainsi le taux de transfert d'électron [4, 5] , en augmentant la surface spécifique et la porosité du photocatalyseur en introduction d'un agent dirigeant la structure [6] , augmentant la quantité de photons adsorbés par photocatalyseur aux UV et dans la région visible, et en réduisant la consommation d'énergie en utilisant des LED ou la lumière du soleil comme source de lumière. En outre, certaines tentatives ont été faites pour utiliser des sensibilisants à la surface d'un photocatalyseur ou pour les coupler avec d'autres semi-conducteur afin de modifier les propriétés physicochimiques et électroniques du photocatalyseur [3]. Les polyoxométalates (POMs), en tant que catalyseurs écologiques, ont été proposés comme candidats potentiels à utiliser comme modificateurs de surface de TiO_2 destiné à la dégradation photocatalytique [4, 7].

Les polyoxométalates de type Keggin ont été largement utilisés pour les matériaux de support tels que les semi-conducteurs, les résines et les argiles, ainsi que pour la dépollution de l'environnement [8-13]. La formule chimique de ces acides est $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, où X l'hétéroatome tels que P^{5+} ou Si^{4+} et M représentent l'atome d'addition, principalement W ou Mo, dans un état d'oxydation élevé [14].

Ce travail se situe dans ce contexte et a pour but dans un premier temps, de préparer et de caractériser des nanocatalyseurs à base de polyoxométalates de type Keggin. Dans un deuxième temps, d'étudier la dégradation photocatalytique de colorant Rouge Congo.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à un état de l'art englobant d'une part les connaissances relatives aux polyoxométalates appliquée à la dégradation photocatalytique du colorant Rouge Congo.

Le second chapitre décrit la synthèse des polyoxométalates, les différentes techniques de caractérisation et les tests photocatalytiques.

Le troisième chapitre, nous aborderons à la discussion d'une part la caractérisation des matériaux préparés et d'autre part leur activité photocatalytique dans la dégradation du colorant Rouge Congo.



Recherche Bibliographique

I. Polyoxométalates :

I. 1. Généralités :

Les polyoxométalates (POMs) sont des amas d'oxygène et d'anions de métaux de transition. Ils constituent une vaste classe de composés inorganiques de point de vue structure. Ils sont formés par la condensation d'oxoanions ordinaires et solubles du vanadium, du molybdène et du tungstène. De plus, une multitude de métaux de transition rédox-actifs peuvent être substitués dans les structures de POMs.

Les POMs présentent un certain nombre de propriétés qui les rendent utiles dans les applications industrielles. Ce sont des oxydants réversibles qui sont solubles dans l'eau, thermiquement stables, stables vis-à-vis de l'oxydation, peu toxiques, relativement peu coûteux et faciles à synthétiser. De plus, les POMs possèdent des propriétés acides et redox importantes. Les POMs peuvent avoir une taille allant de 9 Å à plus de 30 Å. La structure la plus commune et la plus étudiée est l'anion de Keggin [15].

Les Polyoxométallates (POMs) sont des clusters métalliques constitués d'anions de type isopolyanions $[M_nO_y]^{p-}$ ou hétéropolyanions $[X_xM_mO_y]^{p-}$ et de cations de type H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Etc [16].

On obtient les isopolyanions lorsque les centres métalliques M sont de même nature [17] (Figure I.1).

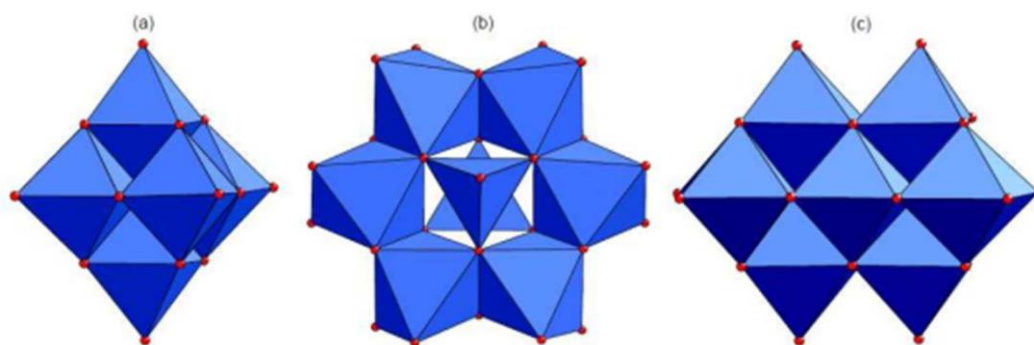


Figure I.1 : Représentations structurales de trois isopolyanions de Lindqvist :



Et les hétéropolyanions, comme illustre la figure I.2.

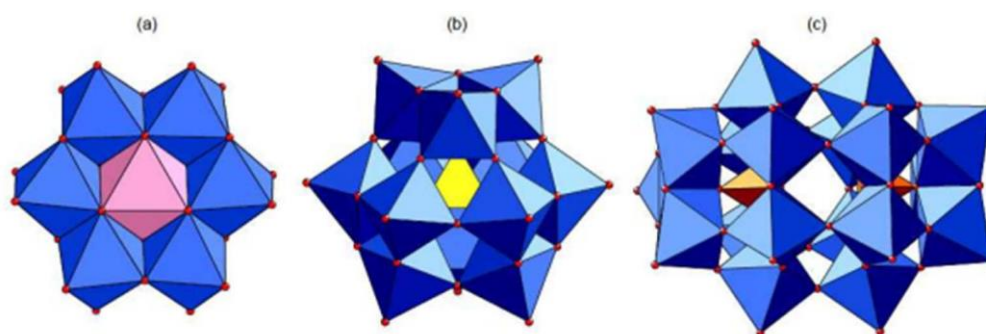


Figure I.2: Représentations structurales de trois hétéropolyanions :

(a) Anderson $[X(OH_6)M_6O_{18}]^{n-}$ (b) Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (c) Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

M est un métal de transition, le plus souvent à son plus haut degré d'oxydation : V (V), Nb (V), Ta (V), et plus fréquemment Mo (VI) et W (VI) [18]. L'hétéroatome X peut être de nature variée : P, Si, B, Ge, Cr, Mn, Fe, Ce, Th etc. Ces hétéropolyanions sont des structures constituées de fragments M-O de tailles et de formes différentes. Le premier polyoxométallate fut découvert en 1826 par Berzelius [16]. Il décrit la formation d'un précipité jaune lorsque l'on ajoute un excès de molybdate d'ammonium à de l'acide phosphorique. Ce composé est maintenant connu comme étant $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot n H_2O$, avec une composition 12:1 (douze métaux de transition et un hétéroatome). Il a fallu attendre 1933, pour que Keggin détermine à l'aide de la diffraction des rayons X, une des structures les plus répandues dans la chimie des POMs. Cette structure est $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$, qui porte désormais son nom [19]. Cette structure est également de composition 12:1 où 12 octaèdres (WO_6) sont liés par les arêtes et par les sommets à 1 tétraèdre central (PO_4).

D'autres structures ont également été décrites. En 1948, Evans décrit la structure dite d'Anderson : $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$, de type 6:1. Cette structure est un arrangement de 7 octaèdres liés entre eux par les arêtes et les sommets. Puis, en 1953, Dawson publie la structure $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 14H_2O$ de type 18:2 [20].

I. 2. Structure Keggin :

Ces POMs sont des hétéropolyoxométallates de formule générale : $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Ils consistent en 12 atomes supplémentaires avec une géométrie octaédrique entourant un hétéroatome avec une géométrie tétraédrique. Ces 12 atomes supplémentaires sont regroupés en 4 triades M_3O_{13} , chaque triade étant connectée à l'hétéroatome avec un oxygène pontant μ_4 situé dans le tétraèdre de l'hétéroatome. La structure la plus commune est l'isomère α . En

Chapitre I : Recherche bibliographique

faisant tourner un ou plusieurs trimères de 60° , quatre autres types d'isomères de Keggin POM sont formés : β , γ , δ , où les isomères α et β sont les composés les plus stables [20].

Dérivé du type Keggin POM est le type sandwich Keggin. Celles-ci consistent en deux POMs Keggin lacunaires, qui sont liés les uns aux autres via un ou plusieurs atomes de coordination centraux.

Les POMs lacunaires de Keggin sont des POM de type Keggin manquant d'atomes addenda et l'oxygène terminal coordonné à cet atome d'addenda [21].

II. Photocatalyse par les nanomatériaux :

Dans ces dernières années, les nanomatériaux ont attirés beaucoup d'attention dans le domaine de la catalyse, technologie et biomédecine. La taille extrêmement petite des nanomatériaux (5 à 100 nm) leur doit des propriétés miraculeuses en raison de leur grande surface et de leur confinement quantique. Il est bien connu que les nanomatériaux peuvent être formés sous beaucoup de formes tels que des tiges, des couches minces, poudre, et ainsi de suite [22, 23]. Elles peuvent également être synthétisées par plusieurs méthodes résultant différentes formes, tailles, et propriétés [24]. Le processus de photocatalyse employant les propriétés uniques des nanomatériaux a été appliqué dans une large gamme des applications telles que ; la dégradation des polluants à partir de l'atmosphère et de l'eau. Il est également utilisé en produisant l'énergie. Certains nanomatériaux comme les oxydes [25, 26], les semi-conducteurs [27, 28], les métaux [29], les polyoxométalates [30, 31], et le graphène [32] ont montré un grand effet sur les processus photocatalytiques [33, 34] dus à leurs propriétés optiques augmentées et contrôlables, qui leur fait d'excellents photocatalyseurs.

II.1. Activité photocatalytique des polyoxométalates :

La dégradation photocatalytique de divers polluants en présence des nano-photocatalyseurs synthétisés a été rapportée dans la littérature (Tableau I.1). En se basant sur les résultats obtenus, les nano-photocatalyseurs synthétisés ont pu représenter une activité photocatalytique raisonnable de dégradation des polluants organiques.

Dans quelques études, les propriétés optiques du composé comprenant un photocatalyseur en combinaison avec HPA étaient meilleures que le cas d'utiliser un seul photocatalyseur et un HPA [11, 13, 35, 36]. Dans la plupart des cas, le composé a eu des possibilités plus fortes d'absorption de photon comparées à ses ingrédients [6, 13, 37]. Un

Chapitre I : Recherche bibliographique

décalage a été observé dans les spectres 'UV-visible en réflexion diffuse pour différents composés, dû à l'effet de l'unité de Keggin et d'autres matériaux dopés sur les propriétés électroniques du photocatalyseur [1, 11, 35, 38, 39]. Doper un photocatalyseur par HPA a eu comme conséquence une augmentation de l'absorption dans la région visible avec une lumière élevée moissonnant l'efficacité en augmentant la région légère de réponse du composé [1].

HPA peut influencer la transformation électronique et agir en tant qu'une navette d'électrons dans un photocatalyseur éclairant la lumière [11]. Ainsi, le dopage HPA comparé aux matériaux supportés peut conduire à une activité photocatalytique remarquable d'un photocatalyseur composite. Les résultats de l'activité photocatalytique des hétéropolyacides de type Keggin sur des matériaux supportés dans la dégradation des polluants organiques ont été présentés dans le tableau I.1.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Tableau I.1. La dégradation photocatalytique des polluants organiques dans les solutions aqueuses en présence des matériaux supportés à base de des hétéropolyacides de type Keggin.

Catalyseur	Polluant	Source de lumière	V (mL)	Ph	dose	Concentration initiale	Temps (min)	Rendement (%)	Conditions spécifiques	Référence
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	Rouge Congo	A 400 W Lampe Xe (λ>420 nm)	200mL		250mg	50mg/L	120	92		[36]
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	Blue de Méthylène	UV-A (λ _{max} =365nm)					30	62		[40]
Ce-H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	Blue de Méthylène	A 125 w haute-pression Lampe Hg	50mL		200mg	40mg/L	100	98		[11]
PW ₁₁ -SiO ₂ film	Méthyl Orange Rouge Congo Rhodamine B	A 125 W haute-pression Lampe Hg (λ _{max} =313,2 nm)	150mL		1,25*12*45nm	1Mm/l	240 240 240	42,8 59,4 87		[41]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ /Ag H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ /Pt	Rouge Congo	A 150 W Lampe à arc Xe	10mL		12mg	10μM	30	71 79		[42]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂ film	Rhodamine B	A 300 W Lampe Xe (avec un filtre IR, λ=320-780,200Mw/cm ²)	120mL	4,4	Deux pièces de quartz (4,5)mg	25mg/L	240	>98		[37]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	4-nitrophenol Blue de Méthylène	A 50 W haute-pression Lampe Hg	100mL		100mg	0,36Mm/l 0,065Mm/L	90	>90 >90		[43]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ZrO ₂	Rhodamin B Blue de Bromothymol Alizarin	A 400 X haute-pression Lampe Hg	10mL	1,27 1,1 6,6	20 mg	30mg/L 20mg/L 40mg/L	15	87 52 61	Debit d'oxygène 5 MI/min	[38]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ag-TiO ₂	Altrazin	A 300 W Lampe Xe (équipé avec un filtre IR, intensité:200Mw/cm ²)	100mL	3,4	1 g/L	5 mg/L	60	98,6		[44]
H ₃ PWO ₄₀ /Argile Activée	Méthyl Orange	A 40 W tube de lumière UV (λ _{max} =365 nm)	500mL	2	1,5 g/L	10 mg/L	60	78,9	0,7 mol/L H ₂ O ₂	[12]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /La-TiO ₂	Imidacloprid	A 300 W Lampe Xe (λ _{max} ≥365 nm)	50mL		30mg	10mg/L	60	98,17		[35]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -TiO ₂ /Bentonite	Méthyl Orange	Deux Lampes UV 15 W (λ=253,7 nm)		pH initiale	1,000 mg/L	10mg/L	120	82,7		[13]

Chapitre I : Recherche bibliographique

				du Méthyl Orange						
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /TiO ₂	Dinitrotoluene	A 300 W Lampe Xe (λ=250-380 nm)	50mL	2	0,8 g/L	40 mg/L	240	95		[6]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	Rhodamin B	A 500 W Lampe Xe		2,5	0,8 g	10mg/L	120	97,7		[45]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /Ag-TiO ₂	Sulfamethoxazole	A 500 W Lampe Xe (équipé avec un filtre IR et 400nm, λ =400-680 nm)	100mL	6,8	200mg	40mg/L	240	97,8		[46]
TiO ₂ -NH ₂ -H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -Au	Rouge Congo	A 150 W Lampe Xe à arc	10mL		12mg	10μM	30	77		[47]
SiW ₁₁ /TiO ₂	Rhodamine B	A 200 W Lampe aux halogénures métalliques (équipé avec 420 nm filtre de coupure)	250mL		100mg	10Mm/L	180	>90		[48]
TiO ₂ /ZnO/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	Rhodamine B	A 350 W Lampe Xe	100 mL		100mg	25mg/L	240	38		[49]
TiO ₂ /H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀ ZnO/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	Aniline	42 Lampe LED (3,2 V, λ=390 nm)	100mL		Injuste 0,05g	50mg/L	180	26 45	Dans la présence du 5Mm/L H ₂ O ₂	[50]
ZnO/H ₃ PMO ₁₂ O ₄₀	Aniline	Deux Lampes Hg basse-pression 11 W (λ=254 nm)	100mL		Injuste 0,05g	50mg/L	180	79	Dans la présence du 5 Mm/L H ₂ O ₂	[31]

II.2. Mécanisme de la photocatalyse :

La photocatalyse est une série de réactions chimiques généralement induites par une irradiation de lumière. Cela provoquera une excitation des atomes des matériaux irradiés qui produira des radicaux qui affectent l'environnement [25]. Le processus de photocatalyse peut être divisé en deux étapes principales : la réduction et l'oxydation [51]. Lorsqu'un matériau est irradié avec des photons d'énergie égale ou supérieure à sa bande interdite, les électrons de la bande de valence (BV) passeront à la bande de conduction (BC) à travers la bande interdite, laissant des trous positifs, et cet étape est appelé réduction (Figure I.3). En raison de la réduction, les électrons et les trous générés conduisent à la formation d'espèces à oxygène réactif (ROS) telles que O_2 et OH (oxydation). Le type de ROS dépend du type de matériau et des photons irradiés. Un processus typique de photocatalyse est présenté à la figure I.3. La formation de ROS est le résultat significatif de la photocatalyse, car elle peut avoir divers effets, tels que la dégradation du colorant [29] et l'activité antibactérienne [52]. Une série d'effets chimiques se produisent à la suite d'une photocatalyse. La figure I.3 montre un exemple de réactions chimiques survenant au cours du processus de photocatalyse.

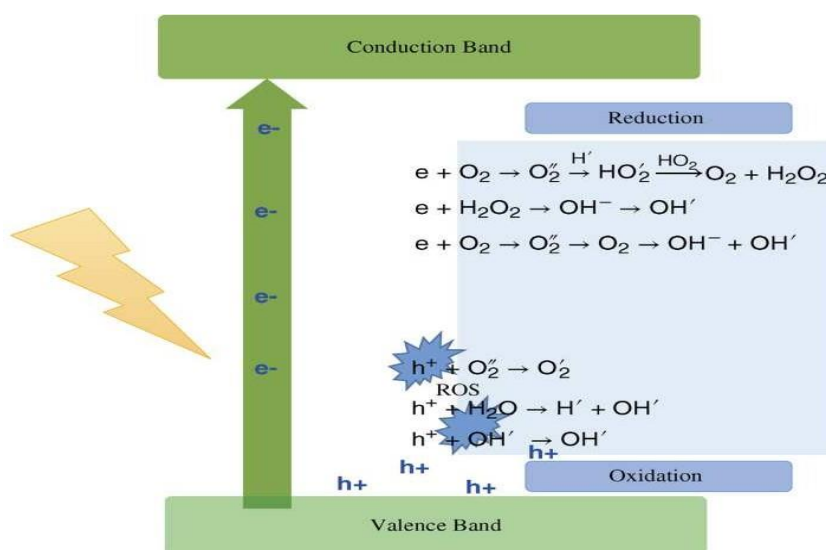


Figure I.3 : Mécanisme du processus photocatalytique comprenant des réactions Chimiques [40].

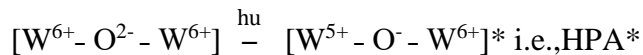
L'utilisation de HPA en tant qu'agent dopant crée un nouvel état électronique au milieu de la bande interdite du photocatalyseur, ce qui entraîne une modification de l'énergie de la

Chapitre I : Recherche bibliographique

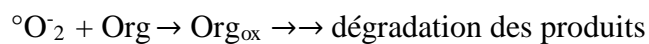
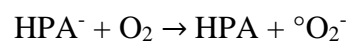
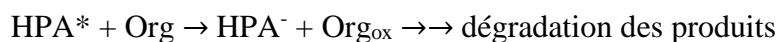
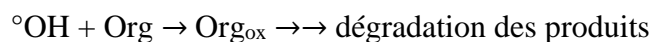
bande interdite [11]. Ainsi, il présente certains avantages, tels que la diminution des chances de recombinaison des électrons et des trous.

Les électrons excités à partir de la bande de valence du composite en raison de l'absorption du photon UV / visible sont transférés à la surface du HPA dans le composite. En d'autres termes, HPA agit comme un capteur d'électrons qui empêche la recombinaison rapide des électrons paires entraînant une augmentation de l'efficacité de la dégradation du système [11].

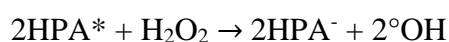
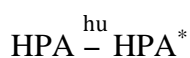
En outre, l'irradiation directe de HPA sur les matériaux supportés conduit également à la création de certaines réactions. L'irradiation de $H_3PW_{12}O_{40}$ aboutit à un transfert de charge de O^{2-} à W^{+6} dans $W-O-W$ et à la création d'une paire du trou ($O^{\cdot-}$), avec un centre d'électrons piégé (W^{+5}), comme indiqué dans l'équation suivante :



La forte capacité d'oxydation de HPA^* , état excité par transfert de charge, a été confirmée pour la dégradation des polluants organiques [39]. Le trou ($O^{\cdot-}$) formé dans l'état excité par transfert de charge de l'HPA présente une forte capacité d'oxydation, responsable de l'oxydation des polluants [39, 53]. Les réactions générales impliquées dans la dégradation des polluants organiques dans le système photocatalytique contenant du HPA peuvent être montrées par les équations suivantes [30] :

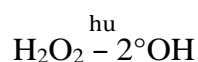


En présence de peroxyde d'hydrogène, le HPA peut produire des radicaux hydroxyles en réaction avec H_2O_2 , qui est transféré à l'état réduit selon les équations suivantes :



Chapitre I : Recherche bibliographique

L'irradiation ultraviolette de H_2O_2 est une autre voie pour générer un radical hydroxyle en présence de H_2O_2 .



III. Dégradation des colorants :

Les activités industrielles génèrent des effluents d'eaux usées susceptibles d'avoir une incidence négative sur l'environnement. Parmi les secteurs industriels existants, l'industrie de la teinture des textiles consomme une grande quantité d'eau et rejette par conséquent de grands volumes d'eaux usées. Ces effluents contiennent diverses substances chimiques dangereuses, telles que des acides, des alcalis, des colorants, des surfactants et d'autres polluants inorganiques et organiques [11].

Le Rouge Congo (CR) est un colorant hydrosoluble anionique typique utilisé dans les industries du textile et de la cellulose de coton [54]. En tant que colorant azoïque synthétique, le CR présente une stabilité structurelle à la dégradation et est dangereux pour le milieu aquatique, même à de faibles concentrations. La structure du rouge Congo est illustrée à la figure I.4.

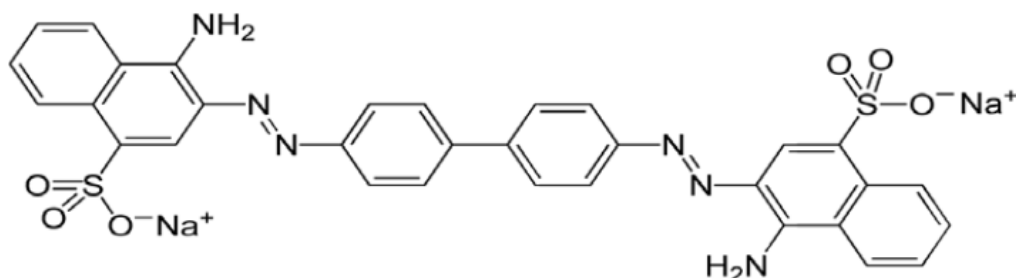


Figure I.4 : Structure du Rouge Congo.

Jusqu'à présent, diverses méthodes ont été appliquées pour éliminer les colorants polluants des eaux. Ces méthodes traitent de traitements chimiques, photochimiques, biologiques et physiques. Parmi les stratégies d'élimination, la photodégradation offre d'importants avantages pour l'élimination des polluants des eaux usées [55].

Facteurs influant la réaction photocatalytique

La plupart des recherches précédentes ont principalement mis l'accent sur les mécanismes de photodégradation de différents composés organiques de substitution. À ce

Chapitre I : Recherche bibliographique

jour, de modestes progrès techniques ont été réalisés dans le développement d'une technologie photocatalytique pour une application industrielle du traitement de l'eau. L'un des obstacles techniques à l'extension de la technologie photocatalytique est la présence d'un certain nombre de facteurs de système nécessitant des tests rapides de couverture. Au cours de la photocatalyse, certains facteurs peuvent affecter le milieu réactionnel et donc contrôler l'efficacité de l'activité photocatalytique. Cela inclut le pH [52, 56], la concentration initiale [27], la vitesse d'agitation [25], la réaction, le rendement lumineux et la distance entre les sources lumineuses et le milieu [25].

La plupart des études utilisent l'approche traditionnelle (un paramètre à modifier), en examinant l'effet de chaque paramètre. La méthode des plans d'expérience est un outil approprié pour reconnaître les variables significatives qui affectent le processus et pour déterminer les conditions optimales dans plusieurs processus avec des essais expérimentaux limités. Pour cette raison, l'objectif de cette étude est d'optimiser les conditions de la dégradation photocatalytique du Rouge Congo en présence des nanoparticules à base de polyoxométalates.

Conclusion

Un aperçu a été réalisé sur l'utilisation des polyoxométalates de type Keggin ou supportés sur des supports solides tels que des nanophotocatalyseurs, des résines, des argiles et d'autres matériaux pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques. Les résultats ont révélé une activité photocatalytique relativement élevée des photocatalyseurs composites vis-à-vis des polluants organiques. En outre, la combinaison de HPA avec d'autres semi-conducteurs avait certains avantages, comme un retard dans la recombinaison des paires électron-trou, une meilleure absorption de la lumière UV pour le composite, une récupération accrue de la lumière du composite dans la zone visible et un transfert d'électrons accéléré de semi-conducteur, en particulier de TiO_2 vers O_2 . Pour d'autres matériaux, certains avantages tels que le recyclage du HPA et la prévention de la pollution secondaire en raison de la solubilité du HPA peuvent être mentionnés. En outre, certains aspects de la synthèse et de l'application de HPA pris en considération ont été examinés dans la présente étude bibliographique. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour l'utilisation de matériaux de support facilement recyclables, la biotoxicité des eaux usées traitées, les modifications de la toxicité environnementale des composites synthétisés et l'application de méthodes facilitantes aux photocatalyseurs composites tels que HPA.



Techniques Expérimentales

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons les différentes méthodes de préparation des catalyseurs à base de polyoxométalates et leurs caractérisations physicochimiques ainsi que le protocole de la photo-dégradation du colorant Rouge Congo.

II. Préparation des matériaux :

a. Synthèse des POMs (HPA) :

❖ L'acide tungstophosphorique : $(H_7PW_{11}O_{39}, n H_2O)$ noté PW_{11} :

36,25 g de $Na_2O_4W_{11} \cdot 2H_2O$ et 2,84 g de HNa_2O_4P sont dissous en 75 mL d'eau distillée. La solution est mise sous agitation pendant 30 min avec chauffage à reflux (80-90 °C) et titrée avec de HNO_3 concentré avec une agitation vigoureuse à un pH de 4,8. Le volume est alors réduit à moitié par évaporation et l'hétéropolyanion séparé dans une couche inférieure dense par l'extraction liquide-liquide avec 40 mL d'acétone. L'extraction est répétée jusqu'à ce que l'extrait acétonique montre la non ions nitriques (essai de sulfate ferreux $FeSO_4$). Le sel solide de sodium est obtenu comme hydrate (15-20 H_2O) après évaporation à sec (en air) des extraits acétoniques.

❖ $Ag_7PW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ noté $AgPW$:

5,36 g de $H_7PW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$ dissous dans 50 mL d'eau distillée dans une fiole jaugée de 50 mL sous agitation (jusqu'au dissout totalement) puis on pèse 2,37 g de $AgNO_3$ le dissout dans 50 mL d'eau distillée et on ajoute goutte à goutte la solution de $AgNO_3$ à la solution à l'aide d'une pipette pasteur entre temps on met le mélange sous agitation jusqu'à la solution de $AgNO_3$ est terminée. On met le mélange sous ultrason pendant 50 min. la solution résultante sera centrifugée et le solide séparé. Le solide est séché à 50°C.

❖ $[Ti_2PWO_{40}]^{7-}$ noté $TiPW$:

Du dihydrogénophosphate de sodium $H_2NaPO_4 \cdot 2 H_2O$ (6 g, 43 mmol) a été ajouté à une solution de tungstate de sodium dihydrate ($Na_2WO_4 \cdot 2 H_2O$) (30 g, 91 mmol) dans de l'eau (100 mL). Du tétrachlorure de titane $TiCl_4$ (1,8 ml, 16 mmol) a été ajouté goutte à goutte sous agitation. Le mélange a ensuite été chauffé au reflux (80°C) pendant 20 min, puis filtré sur un adjuvant de filtration analytique. Le filtrat limpide et incolore, pH 8,2, a été divisé en trois parties égales. La première a été agitée pendant 10 minutes avec du chlorure de potassium (10

Chapitre II : Techniques Expérimentales

g) pour précipiter un solide blanc qui a été recristallisé deux fois dans de l'eau pour obtenir 3,3 g de $K_7Ti_2PWO_{40}$.

b. Synthèse des HPAs/ZrO₂ :

Une solution de 12,12 g de ZrO_2 dans 25 mL de nBuOH est agitée pendant 1 h à 80 °C. Après le mélange est refroidi à température ambiante. L'acidité du mélange est ajustée à 2 en utilisant HCl. La solution résultante est ajoutée goutte à goutte à la solution des HPAs (PW_{11} , AgPW ou TiPW) : une masse approprié du HPAs dans 25 mL de nBuOH et 10 mL d'eau distillée. La solution est laissée sous agitation pendant 3 h jusqu'à la formation d'un gel. Après gélification, le solide sera filtré et séché sous air pendant 24 h. Le gel séché et calciné à 350 °C pendant 4 h.

Les matériaux préparés par cette méthode sol-gel sont nommés comme suit : 20 % PW_{11}/ZrO_2 , 30 % PW_{11}/ZrO_2 , 20 % AgPW/ ZrO_2 et 20 % TiPW/ ZrO_2 .

c. Synthèse des HPAs/SiO₂ :

Ces matériaux sont préparés par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse contenant la quantité adéquate de HPAs afin d'obtenir des échantillons avec le pourcentage en poids de POM souhaité par rapport à l'oxyde de support (1 g de SiO_2). La suspension a été maintenue sous agitation constante à 50 °C pendant 1 h, puis la solution est séchée à 70 °C pendant 10 h. Les matériaux obtenus sont calciné sous air à 200 °C pendant 5 h.

Les matériaux résultants sont nommés comme suit : 20 % PW_{11}/SiO_2 , 20 % AgPW/ SiO_2 , et 20 % TiPW/ SiO_2 .

II. Techniques de caractérisation :

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser les catalyseurs préparés telle que diffraction des rayons X, analyse texturale BET, analyse thermique ATG/ATD, Infrarouge à transformée de Fourier, UV-visible.

III.2. Analyse texturale BET :

a. Phénomène d'adsorption :

Lorsqu'un gaz est mis en contact avec une surface solide, une partie des molécules se fixe sur la surface pour former une couche adsorbée. Le solide est généralement appelé

Chapitre II : Techniques Expérimentales

substrat ou adsorbant. Les molécules adsorbées forment ce qu'on qualifie d'adsorbat. La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique ou *physisorption* est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires.

L'adsorption chimique ou *chimisorption* entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique.

b. Les isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC [57].

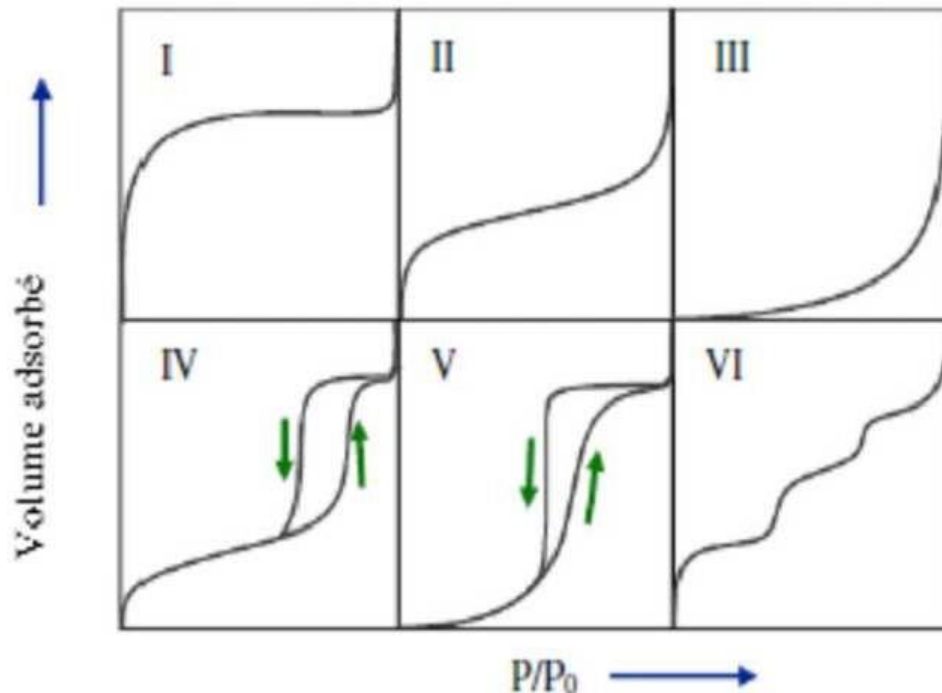


Figure II.1 : Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption [57].

L'isotherme de type I, ou isotherme de Langmuir, correspond à la formation de monocouche adsorbée physiquement ou chimiquement. Ce type d'isotherme est généralement attribué à l'adsorption sur une surface comportant des micropores (c'est-à-dire le diamètre des pores est inférieur à 2 nm).

Les isothermes de type II correspondent à l'apparition de multicouche lorsque la surface est presque entièrement recouverte de monocouche. L'adsorption multicouche commence aux

Chapitre II : Techniques Expérimentales

pressions plus élevées. Ce type d'isotherme traduit l'adsorption sur des surfaces non poreuses ou macroporeuses.

Les isothermes de type III sont des isothermes rarement rencontrées. Ce type est obtenu sur les matériaux macroporeux.

L'isotherme de type IV est obtenu sur les matériaux mésoporeux. Ce type d'isotherme a la particularité de présence d'une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

L'isotherme de type V est beaucoup plus rare. Ce type d'isotherme combine les propriétés de l'isotherme de type III avec la présence de mésopores.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, est caractérisée par l'adsorption qui s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

c. Méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

Le modèle BET est utilisé pour les isothermes qui donnent des adsorptions en multicouche (adsorption physique) ainsi pour déterminer la surface spécifique qui représente l'aire accessible par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) qui s'appuie sur l'équation suivante [58] :

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + X \cdot \frac{C-1}{V_m \cdot C}$$

X : pression relative (P/P_0) comprise entre 0,05 et 0,35, P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

V_a : le volume de gaz adsorbé (en cm^3).

V_m : le volume gazeux qui correspond à recouvrir toute la surface d'une monocouche.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

Description de l'appareillage :

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire catalyse et synthèse en chimie organique « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument).



Figure II.2 : Appareil NOVA 1000e utilisé pour les mesures BET.

III.3. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique d'analyse physique qui permet d'évaluer les phases cristallines et les paramètres de réseau.

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X entre en contact avec la matière, ils sont diffusés par chaque microcristal de la cible en formant un angle de 2θ avec le faisceau incident ; ce rayon vérifie la loi de Bragg [59] :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} * \sin\theta$$

n : ordre de diffraction et est un nombre entier,

λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl),

θ (°) : angle de diffraction.

Conditions de l'analyse : Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 en configuration Bragg-Brentano avec un tube de rayons X à anticathode de Cu (1,541874 Å). Les conditions d'acquisition correspondent à un intervalle d'angle 2θ variant de 2,5 à 70 °, pas de mesure égale à 0,03° (en 2θ) et temps d'acquisition ou une durée d'intégration (un temps de comptage) de 1 secondes. Connaissant λ et θ , on détermine d (hkl). Par comparaison avec la base de données des fichiers, les structures analysées peuvent être identifiées.



Figure II.3. Appareil DRX « Rigaku MiniFlex 600 »

III.4. Caractérisation par l'analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrie (ATG)[60]:

a. Principe ATG :

L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz). La variation de masse est mesurée par une microbalance.

b. Principe ATD :

L'ATD est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement en fonction du temps ou de température) lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée.

Cette technique via généralement compléter l'analyse ATG.

Conditions de l'analyse : Les analyses ATG-ATD ont été effectuées avec l'appareil 2960 SDT V3. Toutes les analyses ont été programmées sous flux d'air (débit=100 mL/min, vitesse de montée=10 °C/min) de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

III.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [61]:

L'objectif est de déterminer la nature des espèces adsorbées à la surface de chaque échantillon ainsi d'étudier la manière dont ces espèces sont chimisorbées. L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des

Chapitre II : Techniques Expérimentales

molécules le constituant. Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.

Conditions de l'analyse : Les mesures ont été effectuées en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (RTA). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilant Technologies Cary 640 série IRTF).



Figure II.4 : Appareil du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRT)

III. Activité catalytiques des matériaux préparés :

1. Adsorption :

Dans un bécher, on introduit $0,033\text{ g}$ de catalyseur dans 50 mL de solution de Rouge Congo (10^{-4} M). Le mélange se met sous agitation à température ambiante. Pour le suivi cinétique de la dégradation, des prises de 4 mL ont été faites, dans des intervalles de 15 min pendant $1\text{ h } 30\text{ min}$. La filtration des solutions a été faite par des micros filtres de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ pour être passées en analyse UV-Visible.

2. Fenton :

En gardant le même montage précédent (adsorption), dans un bécher on introduit $0,033\text{ g}$ de catalyseur dans 50 mL de solution Rouge Congo (10^{-4} M). Le mélange se met sous agitation pendant 30 min . Puis on rajoute $0,025\text{ mL}$ de H_2O_2 . Les prélèvements se font de la même façon que pour le procédé Adsorption.

3. Photocatalyse :

Chapitre II : Techniques Expérimentales

Dans un ballon tri-col on introduit 0,066 g de catalyseur dans 100 mL de solution du Congo Red (10^{-4} M), on laisse le montage sous agitation à température ambiante. Après 30 min d'adsorption, l'ensemble se met sous irradiation UV. La lampe possède une puissance électrique de 10 W et longueur d'onde $\lambda = 254$ nm. Pour le suivi cinétique de la dégradation, les prises ont été faites dans des intervalles de 10 min.

4. Photo Fenton (Hybride) :

Afin de renfermer l'effet de synergie entre les deux procédés Fenton et photo-catalyse, on a été testée la performance des catalyseurs dans la dégradation du colorant Rouge Congo.

En gardant le même mode opératoire précédent (photocatalyse), dans un ballon tri-col on introduit 0,066 g de catalyseur dans 100 ml de solution Rouge Congo (10^{-4} M), on met le système sous agitation à température ambiante pendant 30 min. On prélève 4 mL de la solution avant l'ajout de 0,052 mL de H_2O_2 au mélange avec une micro-seringue puis on met l'ensemble sous irradiation UV. Des prises de 10 mL de la solution ont été prélevées tous les 10 min, ensuite filtrées par un filtre à seringue de 0,45 μm . Le suivi de ces procédés a été réalisé par spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 496 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant.

Le rendement de dégradation du colorant a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

C_0 : Concentration du colorant initial.

C_t : Concentration du colorant après dégradation à l'instant t.

Etalonnage : Différentes solutions ont été préparées avec différentes concentrations de colorant CR jusqu'au 10^{-4} M, des mesures d'absorption UV-Vis à 496 nm ont été effectuées. Les résultats sont représentés sur la Figure II.5. La courbe d'étalonnage ainsi établie est utilisée pour évaluer la concentration du colorant resté dans la solution après adsorption.

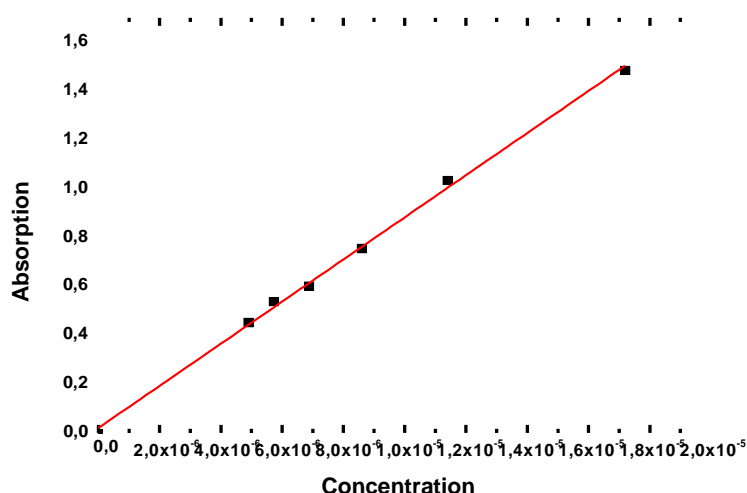


Figure II.5. La courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de Rouge Congo

IV. Evaluation des performances catalytiques dans la dégradation à l'aide d'analyse par spectroscopie UV-visible solution :

La spectrophotométrie UV-visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèce absorbant dans ce domaine spectral, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Ce qui permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement, la bande caractéristique située à une longueur d'onde définie diminue progressivement en fonction du temps jusqu'à la disparition. Cette diminution constitue une preuve de la destruction de la fonction azoïque N=N.

Le domaine spectral de l'UV-Vis est exploité en analyse quantitative. La loi de Beer – Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, la concentration de soluté et l'épaisseur de la cellule optique. La relation est suivante : $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$

A : Absorbance.

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté.

l : épaisseur de la cellule.

C : la concentration de soluté.

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil de type SPECORD 200 PLUS piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS.

Résultats et Discussion

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé les matériaux préparés par différentes techniques : BET, DRX, ATG-ATD et IRTF, puis étudié leurs performances dans la dégradation catalytique du Rouge Congo par les POAs.

Nous avons étudié et optimiser les paramètres influençant la dégradation du colorant par une méthodologie de recherche expérimentale.

II. Propriétés texturales et structurales des catalyseurs :

II.1. Surface spécifique (BET) et porosité des catalyseurs :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les deux catalyseurs 20 % PW_{11}/ZrO_2 et 20 % $AgPW/ZrO_2$ sont présentées dans la figure III.1. Toutes les isothermes sont de type IV selon la définition d'IUPAC avec une boucle d'hystérésis type H4 dans les pressions relative de 0,1 à 0,9.

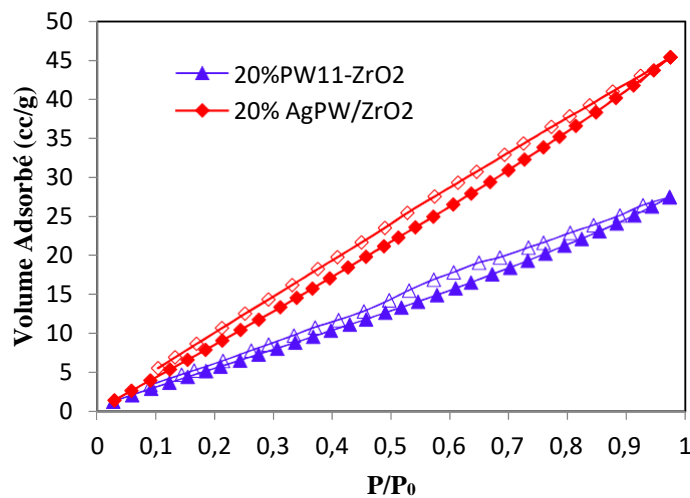


Figure III- 1: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs

En analysant les paramètres texturales résumés dans le tableau III.1, nous avons constaté que la surface spécifique BET des catalyseurs HPA / ZrO_2 augmente après l'introduction de l'argent dans la structure keggin de l'acide tungstophosphorique PW_{11} . Ce résultat est cohérent avec la diminution de la taille des particules de la matrice de ZrO_2 après l'introduction des unités de Keggin. Le volume poreux a diminué de $0,164$ à $0,042$ $cm^3 g^{-1}$ pour 20% PW_{11}/ZrO_2 et à $0,072$ $cm^3 g^{-1}$ pour 20% $AgPW_{11}/ZrO_2$. De plus, la distribution représentative de l'isotherme adsorption-désorption de l'azote et de la taille des pores a été montrée à la figure III.2. On

Chapitre III : Résultats et discussion

remarque aussi une diminution de la taille des pores de 3,34 nm à 1,58 nm après l'imprégnation du POMs sur le support ZrO_2 . Cela peut être dû au fait que l'introduction de la grande unité Keggin a bloqué les pores du support. Le résultat indique que les unités Keggin ont été piégées puis entrées dans le réseau de ZrO_2 pendant le processus de préparation du catalyseur.

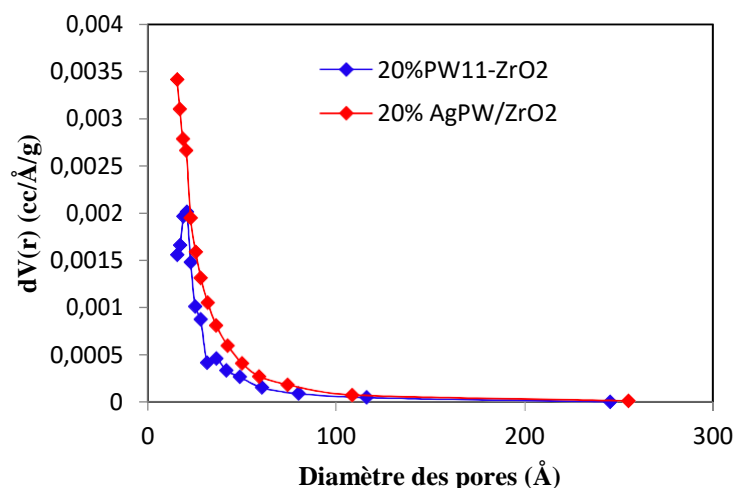


Figure III- 2: Courbes de distribution de la taille des pores déterminées par la méthode BJH. des catalyseurs : 20%PW₁₁/ZrO₂ et 20% AgPW/ZrO₂

Tableau III-1: Propriétés texturales des catalyseurs

Catalyseur	S _{BET} /m ² g ⁻¹	S ^{BJH} /m ² g ⁻¹	V _{tot} /cm ³ g ⁻¹	T _p ^{BJH} / nm
ZrO ₂ [62]	168,00	-	0,164	3,34
20%PW ₁₁ /ZrO ₂	34,08	26,54	0,042	2,01
20% AgPW/ZrO ₂	70,17	42,57	0,072	1,58

II.2. Analyse structurale par diffraction des rayons DRX :

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans chaque catalyseur.

Les profils de diffraction des rayons X de l'acide phosphotungstique initial ainsi que des nanocatalyseurs correspondants ont été enregistrés dans l'intervalle des angles allant de $2\theta = 2,5$ à 80° (Figure III.3). Les principales diffractions de PW₁₁ cristallin avec une structure de Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ sont observées aux angles $2\theta : 10,2^\circ - 14,5^\circ - 17,9^\circ -$

20,7° - 22,2° - 29,5° - 31,3° et 34,5° [61].

La figure III.3 présente les diffractogrammes des matériaux supportés. Les diffractogrammes des phases actives PW₁₁, AgPW et TiPW sont ainsi démontrés pour faire la comparaison. Les caractéristiques des motifs de diffraction des rayons X des catalyseurs préparés sont similaires à celles des supports correspondants présentés dans la littérature [63, 64], de sorte que ni les raies de diffraction du HPA ni celles d'autres phases cristallines apparentées n'ont été détectées. On peut déduire de ces résultats que les espèces sont déposées en tant qu'entités séparées, hypothèse raisonnable compte tenu du diamètre moyen des pores et de la surface des supports. Ainsi que, les espèces présentes sur la surface du support sont hautement dispersées sous forme non cristalline, en raison de l'interaction avec le support [65].

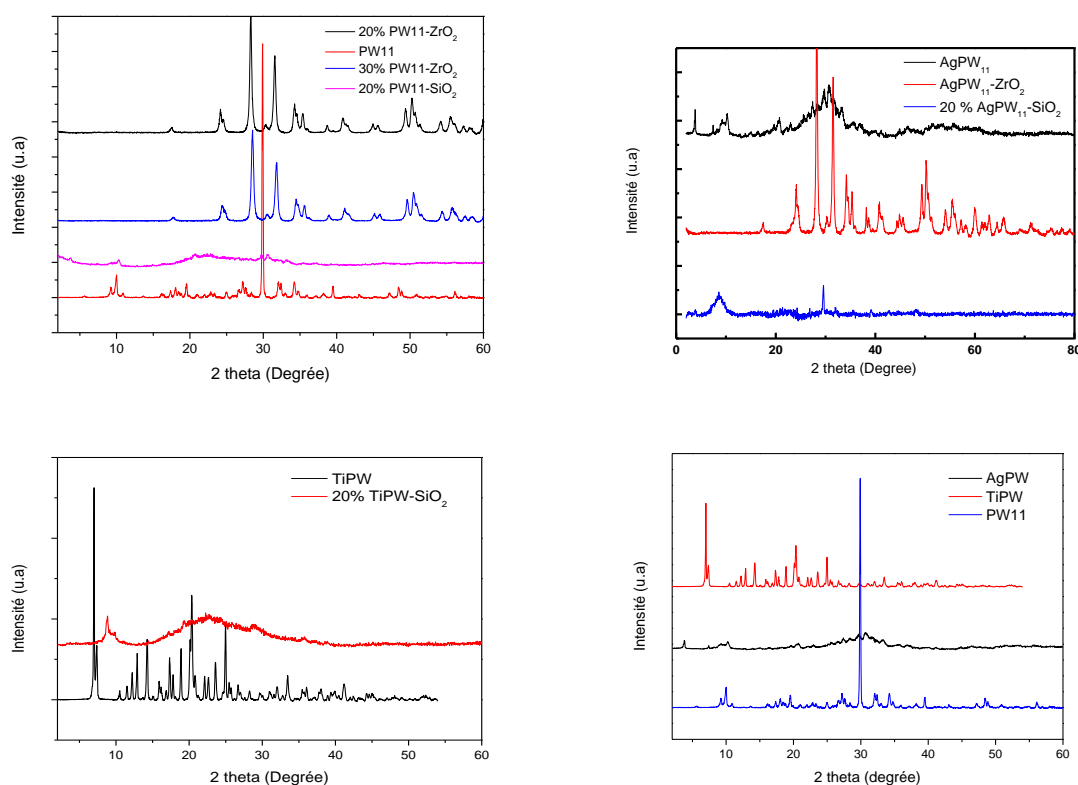


Figure III.3 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs préparés.

II.3. Analyse par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Les spectres FTIR des nanoparticules à base de PW₁₁ (Figure III.4) ont montré les pics caractéristiques des anions [PW₁₁O₃₉]⁷⁻, soit 715-741 cm⁻¹ (W-Oc-W), 879-907 cm⁻¹ (W-O_b-W), 861-966 cm⁻¹ (W-O_d) et 1061-1075 cm⁻¹ (P-Oa). Les pics correspondant aux

Chapitre III : Résultats et discussion

groupements $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ dans les catalyseurs supportés sur SiO_2 soit, ont également été observés (Figure III.4). $728\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ ($\text{W-O}_c\text{-W}$), $869\text{-}910\text{ cm}^{-1}$ ($\text{W-O}_b\text{-W}$), $965\text{-}971\text{ cm}^{-1}$ (W-O_d) et $1012\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ (Si-O_a).

Dans l'unité de Keggin, O_a se rapporte à un atome O commun au tétraèdre PO_4 et à un groupe trimétallique ; O_b à atome d'oxygène reliant deux groupes tri-métallique, O_c à atome d'oxygène reliant deux MoO_6 octaédriques à l'intérieur du groupe tri-métallique et d'un O_d aux atomes d'oxygène terminaux [66-68].

Les bandes caractéristiques IR du HPA – ZrO_2 (HPA = PW_{11} , AgPW , TiPW) présentent un petit décalage par rapport à celles du HPA pur (Figure III.4). Par conséquent, il est confirmé qu'une interaction chimique forte, et non une simple absorption physique, existe entre le polyanion et la surface de la zircone.

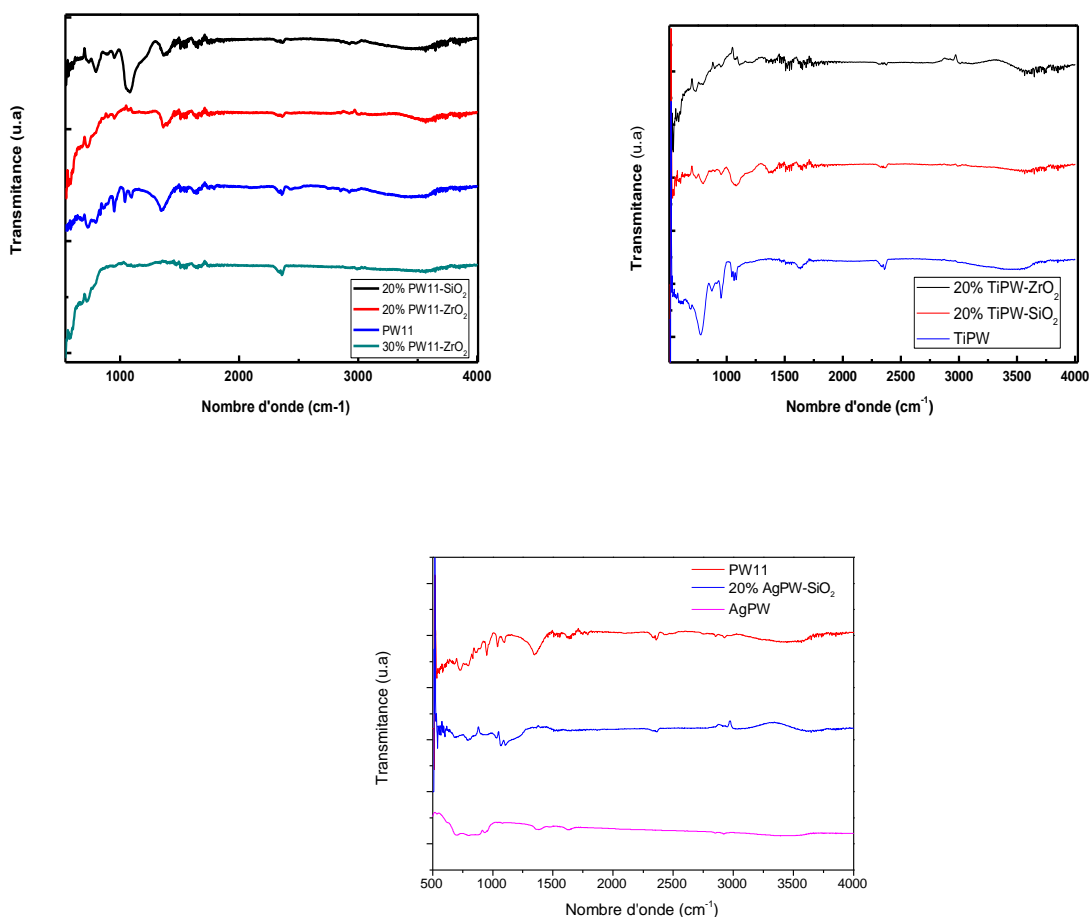


Figure III.4 : Spectres IRTF des matériaux préparés

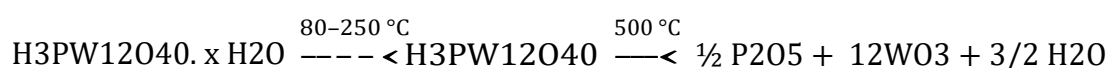
II.4. Analyse ATG/ATD :

Le thermogramme du composé PW_{11} (Figure III.5) montre une perte de poids de l'ordre de 8 % attribuée à la perte de l'eau d'hydratation pour des températures entre 30 – 200 °C et qui correspondent à quatorze molécules d'eau d'hydratation. Une autre perte de (0,2 %) est observée entre 370 °C et 380 °C, en raison de la cristallisation d'oxydes à partir du polyoxotungstate [61].

La courbe ATD de l'acide phosphotungstique PW_{11} montre deux pics endothermiques qui sont dû au départ de l'eau d'hydratation. Le pic exothermique observé vers 375 °C est attribué à la cristallisation des oxydes à partir du polyoxotungstates. La teneur en eau (eau d'hydratation) a été déterminée à partir de la perte de poids entre 30-170 °C. La perte de poids total a été déterminée par TG en chauffant l'échantillon jusqu'à 800 °C, et en supposant la formation d'un résidu de formule $11WO_3$ et $1/2 P_2O_5$. La stabilité thermique de tous les composés a été étudiée par ATD.

Le processus de traitement thermique de l'acide phosphotungstique montre une décomposition irréversible de l'acide à 540 °C en oxydes de tungstène et de phosphore se montrant ainsi plus stable thermiquement [69]. Okuhara et al. [70] résumant la décomposition thermique de $H_3PW_{12}O_{40}$, le lacunaire PWO^{7-} se forme à pH = 2. La dégradation de $PW O^{7-}$ donne $PW O^{9-}$ à pH > 8.

Les équations de décomposition sont les suivantes :



L'analyse ATG du 20% PW_{11}/SiO_2 (Figure III.5) a montré une perte de masse d'environ 20 % dans l'échelle de température de 70 - 150 °C dus à une perte de molécules d'eau adsorbées. On a également observé une perte de masse progressive d'environ 3 %, jusqu'à 600 °C, qui indique une augmentation de la stabilité thermique du PW_{11} sur le support SiO_2 . Ceci pourrait être dû à la formation des liaisons intermoléculaires entre eux ; il indique la présence d'une interaction physique entre le support et l'hétérolopoyanion.

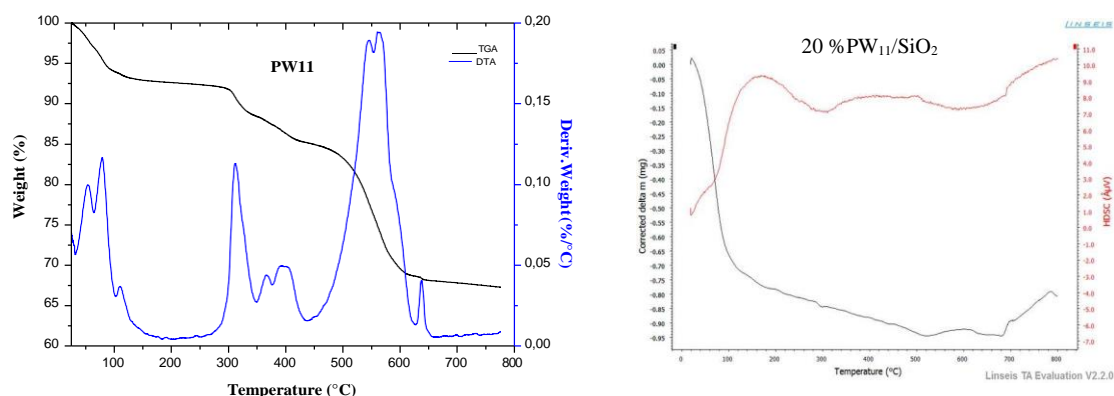


Figure III.5 : Courbes ATG/ATD des catalyseurs : PW₁₁ et 20% PW₁₁/SiO₂.

III. Etude de l'oxydation du Rouge Congo par POAs :

Avant de commencer les études de la dégradation photocatalytique, il est nécessaire de voir l'effet de l'adsorption dans l'obscurité et le procédé photolyse directe, qui peuvent contribuer à l'élimination du colorant. Par conséquent, des études d'adsorption dans l'obscurité ont été réalisées en ajoutant une quantité spécifique de catalyseur à la solution du colorant Rouge Congo. On fait un prélèvement chaque 10 min pendant 1 h30 min. D'autre part, des études de photolyse ont été effectuées par exposition de la solution du colorant à la lumière UV. Les résultats ont révélé que l'adsorption à l'obscurité entraînait une adsorption maximale de 1,5 % (adsorption sur la surface du catalyseur), tandis que la photolyse directe avait une contribution négligeable en cas de lumière UV.

Les conditions opératoires des différents procédés d'oxydation avancée sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les conditions opératoires des différents procédés d'oxydation avancée.

	[CR] (mol/L)	V _{H2O2} (mL)	Masse de catalyseur (g)	Temps (min)	V _{CR} (mL)
Adsorption	10 ⁻⁴	/	0,033	90	50
Fenton	10 ⁻⁴	0,052	0,033	90	50
Photocatalyse	10 ⁻⁴	/	0,066	90	100
Photo – Fenton(Hybride)	10 ⁻⁴	0,052	0,066	90	100

Chapitre III : Résultats et discussion

La comparaison des résultats des différents catalyseurs dans les procédés Fenton, Photocatalyse et Photo-Fenton (hybride) montre que le taux de dégradation du colorant est supérieur dans le cas du processus hybride. Cela peut s'expliquer par un effet synergique entre les deux processus, qui se résume à la présence à la fois des rayons UV, de H₂O₂ et du catalyseur.

Dans le procédé fenton, tous les catalyseurs montrent un taux de dégradation faible (ne dépassent pas les 10%). Nous rapportons qu'une légère dégradation a été observée pour le catalyseur PW₁₁ dans le procédé hybride, mais elle est importante dans le procédé photocatalytique. Les rendements obtenus sont illustrés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Rendements obtenus lors de l'application des procédés d'oxydation avancés avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	R _{Fenton} (%)	R _{Photocatalyse} (%)	R _{Photo-Fenton} (%)
PW ₁₁	3,71	43,95	36,15
20%PW ₁₁ /SiO ₂	3,17	36,74	51,32
20%PW ₁₁ /ZrO ₂	7,70	55,33	68,40
30%PW ₁₁ /ZrO ₂		18	81,22
20%AgPW ₁₁ /SiO ₂	4,01	25,40	51,67
20%AgPW ₁₁ /ZrO ₂	6,54	28,13	62,16
TiPW ₁₁	1,04	4,88	29,41
20%TiPW ₁₁ /SiO ₂	9,83	21,37	41,97
20%TiPW ₁₁ /ZrO ₂	8,72	25,86	77,26

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que le catalyseur hétérogène 30%PW₁₁/ZrO₂ s'avérait être le meilleur en procédé hybride.

a. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancés

De cette figure nous allons faire une comparaison entre le photo-fenton qui se passe en présence de la molécule organique, l'oxydant H₂O₂, les rayonnements UV et le catalyseur, et la photocatalyse qui se passe seulement en présence la molécule organique les rayonnements UV et le catalyseur.

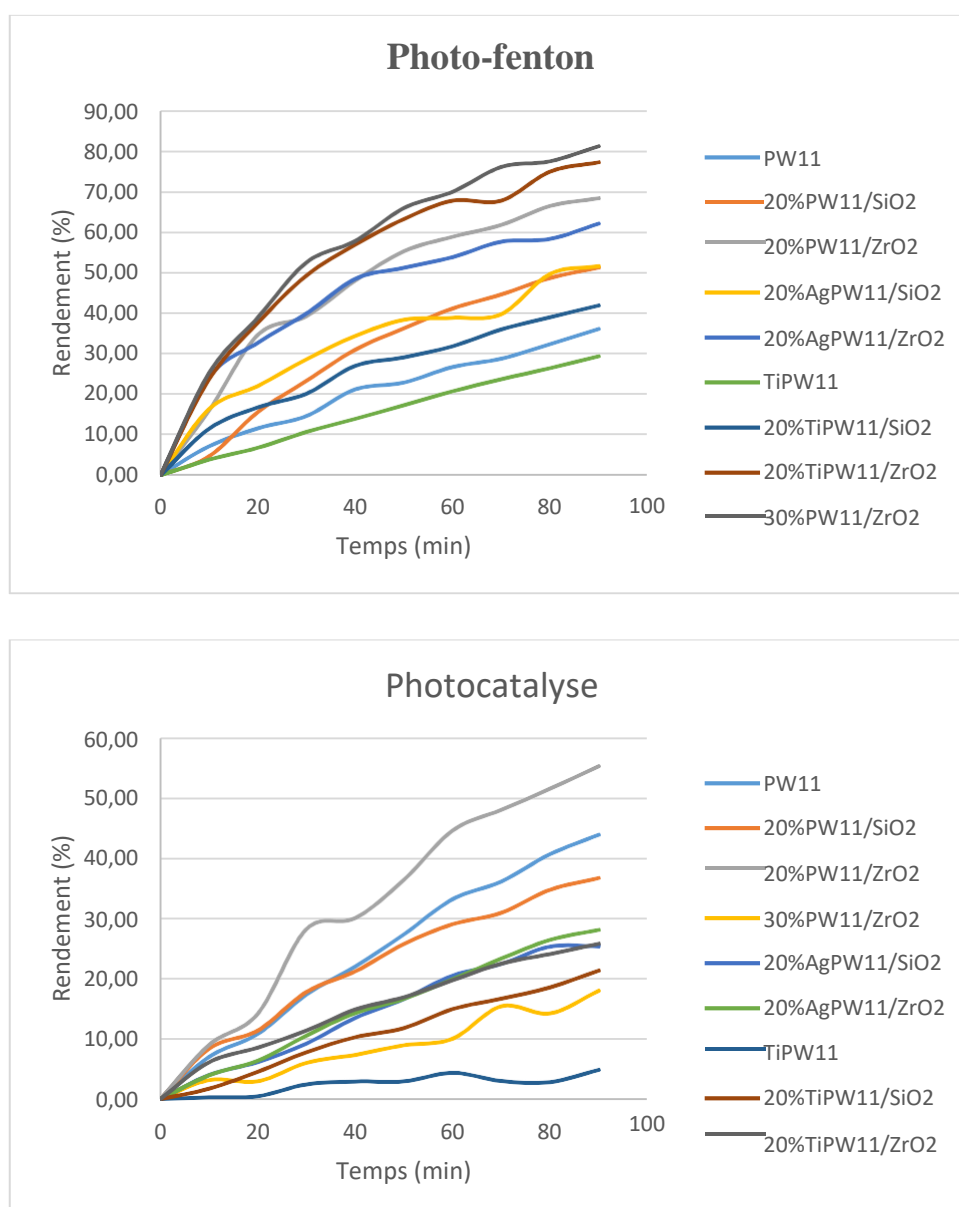


Figure III.6: Dégradation du Rouge Congo par photo-catalyse et Photo-fenton en présence de différents catalyseurs préparés.

D'après la figure III.6, on remarque dans le photo-fenton (80 % pour le catalyseur 30% PW_{11}/ZrO_2) et dans la photocatalyse (55 % dans le cas du catalyseur 20 % PW_{11}/ZrO_2) après 90 min en raison de la présence des rayonnements UV et l'oxydant, ce qui permet la création in situ et rapide des radicaux hydroxyles. Contrairement à la photocatalyse qui se repose sur la dégradation directe par rayons UV.

b. Optimisation des paramètres de la photodégradation du Rouge Congo :

L'objectif de cette partie d'étude est de trouver les conditions optimales de la dégradation du Rouge Congo par procédé photocatalyse, en utilisant la méthode des plans

Chapitre III : Résultats et discussion

d'expériences, qui permet de trouver une estimation de l'effet de chaque facteur sur la réponse (le rendement) ainsi que la façon dont l'effet de chaque facteur varie avec le changement de niveau.

Les plans factoriels fractionnaires sont des plans d'expériences composés de fractions d'une conception factorielle complète. Les **plans factoriels fractionnaires** à deux niveaux sont très utiles car ils permettent de diminuer considérablement le nombre des essais. Mais, pour que les résultats de tels plans soient correctement interprétés, il faut connaître la **théorie des alias** [71]. Dans ce travail, un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} , avec quatre facteurs et deux variations niveaux, a été utilisé pour l'étude de la dégradation du Rouge Congo. Les paramètres étudiés sont : (X_1) concentration initiale du colorant, (X_2) masse du catalyseur, (X_3) le pourcentage de la phase active (x% PW_{11}/ZrO_2) et (X_4) la température. Le facteur X_4 est alaisé avec $X_1X_2X_3$.

Les niveaux de chaque paramètre sont donnés dans le tableau III.4. Les essais (8 essais) sont réalisés en accord avec le plan d'expériences et les résultats sont notés dans le tableau III.5.

Tableau III.4 : Facteurs et leurs niveaux.

Code	Facteur	Niveau (-1)	Niveau (+1)
X_1	[CR] (mmol/L)	0,01	0,1
X_2	Masse catalyseur (mg)	25	75
X_3	% catalyseur (x)	20	30
X_4	Température (°C)	25	45

Tableau III.5: Matrice d'expérience du plan fractionnaire 2^{4-1} et les résultats expérimentaux.

Expérience	X_1	X_2	X_3	X_4	Y (Rendement %)
1	-1	-1	+1	+1	92,15
2	+1	-1	+1	-1	16,05
3	+1	-1	-1	+1	24,17
4	+1	+1	-1	-1	42,42
5	-1	+1	-1	+1	88,95
6	+1	+1	+1	+1	11,86
7	-1	+1	+1	-1	95,64
8	-1	-1	-1	-1	94,75

Chapitre III : Résultats et discussion

L'équation polynomiale basée sur le modèle mathématique avec quatre paramètres et leurs interactions peuvent être donnés sous l'expression suivante (en tenant compte tous les interactions d'ordre 2 et les interactions d'ordre 3 et plus sont négligeable :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4$$

L'analyse des résultats du plan se fait par le logiciel Design Expert. L'influence des facteurs principaux ainsi que leurs interactions est calculée par l'analyse de la variance (ANOVA) avec un seuil de risque de 5 % ($\alpha = 0,05$; intervalle de confiance de 95 %).

Tableau III.6. Analyse de variance ANOVA

<i>Source</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Carrés Moyens</i>	<i>Valeur de F</i>	<i>La valeur de p (Prob>F)</i>	
Modèle	1011,76	5	2022,35	73,39	0,0135	<i>Significatif</i>
X ₁	9590,43	1	9590,43	348,03	0,0029	<i>Significatif</i>
X ₂	17,26	1	17,26	0,63	0,0457	<i>Significatif</i>
X ₃	149,56	1	149,46	5,43	0,0145	<i>Significatif</i>
X ₄	125,85	1	125,85	4,57	0,0166	<i>Significatif</i>
X ₁ X ₃	228,66	2	228,66	8,30	0,0102	<i>Significatif</i>
Résiduel	55,11	7	27,56			
Cor. Total	10166,87					

Les principaux résultats de l'analyse de variance ANOVA sont présentés au tableau III.6. Une valeur de p inférieure à 0,05 indique que les termes du modèle sont significatifs. La valeur F du modèle a été déterminée 73,39, indique que le modèle est significatif.

La valeur R² du modèle complet de régression polynomiale du premier ordre est : 0,9810 et R² ajusté : 0,9133. La concentration du colorant s'est avéré avoir le plus grand effet avec la plus haute valeur F de 348,03 comme indiqué dans le tableau III.6. Cependant, la température a montré très peu d'effet sur la réponse (rendement) avec valeur de F (4,57).

L'équation du modèle avec les termes les plus significatifs est la suivante :

$$Y = 58,25 - 34,62 X_1 + 1,47 X_2 - 4,32 X_3 - 3,97 X_4 - 5,35 X_1X_3$$

Chapitre III : Résultats et discussion

L'optimisation (avec le logiciel Design-Expert) sert à trouver les conditions optimales de chaque paramètre pour maximiser le rendement. La fonction de désirabilité a été utilisée pour avoir les paramètres optimaux.

Les conditions optimales pour la dégradation du Rouge Congo pour avoir un rendement de 100 % sont résumées dans le tableau ci-dessous.

[CR] (mmol/L)	Masse catalyseur (mg)	% catalyseur (x% PW_{11}/ZrO_2)	Température (°C)	Rendement (%)	Désirabilité
0,01	75	30	25	100	0,992



Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons préparé et caractérisé des hétéropolyanions (HPAs) dans le but de les utiliser comme catalyseur pour la dégradation du colorant Rouge Congo qui est un colorant azoïque synthétique et toxique présent dans les rejets de l'industrie textile en utilisant les procédés d'oxydation avancée (Fenton, Photocatalyse et Photo-Fenton). Cette élimination est basée sur l'efficacité de ces matériaux préparés.

Dans un premier temps, nous avons préparé les matériaux HPA et HPA supportés (HPA/SiO₂ et HPA/ZrO₂) par deux méthodes de préparation simples : imprégnation et Sol-Gel. Les matériaux obtenus ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques (BET, DRX, ATG-ATD et IRTF) et testés les dans la photodégradation.

Dans le troisième chapitre, nous avons discuté les résultats obtenus. Les résultats intéressants sont :

- ✓ Les isothermes d'adsorption pour les deux catalyseurs 20%PW₁₁/ZrO₂ et 20%AgPW/ZrO₂ sont de type IV ce qui montre que les matériaux sont mésoporeux.
- ✓ D'après l'analyse DRX, on déduit que les espèces présentes sur la surface du support sont hautement dispersées sous forme non cristalline, en raison de l'interaction avec le support.
- ✓ D'après les bandes caractéristiques IR du HPA-ZrO₂, il existe une forte interaction chimique entre le HPA et la surface du support.
- ✓ D'après les résultats des tests catalytiques de dégradation, le catalyseur 30%PW₁₁/ZrO₂ est le meilleur catalyseur en procédé hybride.
- ✓ On atteint un taux de dégradation de 80 % pour le catalyseur 30%PW₁₁/ZrO₂ en procédé hybride.

La dernière partie se concentre sur l'optimisation de la photodégradation du Rouge Congo en appliquant un plan factoriel fractionnaire (2^{4-1}) pour évaluer les effets des facteurs influençant le taux de dégradation. Les facteurs étudiés sont : la concentration du colorant (X_1), le % du catalyseur ($x\%$ PW₁₁/ZrO₂) (X_2), la masse du catalyseur (X_3) et la température (X_4). Les effets individuels ainsi que les interactions des facteurs influençant ont été testés. Nous constatons que les conditions idéales pour une dégradation totale sont les suivants :

[CR]= 0,01 mmol/L, 75 mg du 30 % PW₁₁/ZrO₂, Température = 25 °C.

Références

- [1] N. Lu, Y. Lu, F. Liu, K. Zhao, X. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, H. Qin, J. Zhu, *Chemosphere* 91 (2013) 1266-1272.
- [2] N. Samira, D. Babak, K. Razieh, M. Ferdos Kord, *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 66 (2017) 178–185.
- [3] G. Marci, G.-L. Elisa I., P. Leonardo, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014 (2014) 21-35.
- [4] N. Li, A.V. Vorontsov, L. Jing, *Kinetics and Catalysis* 56 (2015) 308-315.
- [5] M. Taghavi, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, M. Tabatabaee, Y. Fakhri, *Journal of Cleaner Production* 197 (2018) 1447-1453.
- [6] C. Feng, H. Shang, X. Liu, *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 168-174.
- [7] A.H. F. Hakimi, M. Tabatabaee, M. M. Heravi, *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia* 28 (2014) 67-71.
- [8] Y. Guo, C. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262 (2007) 136-148.
- [9] c. Candelaria Leal Marchenaa, Silvina Gomez,c, Clara Sauxa,c, Liliana B. Pierellaa,c,# and Luis R. Pizziob,c,*, *Quim. Nova* (2015).
- [10] P. Lei, C. Chen, J. Yang, W. Ma, J. Zhao, L. Zang, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 8466-8474.
- [11] H. Shi, T. Zhang, T. An, B. Li, X. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 380 (2012) 121-127.
- [12] G. Wei, L. Zhang, T. Wei, Q. Luo, Z. Tong, *Environmental Technology* 33 (2012) 1589-1595.
- [13] L.-Y. Zhang, S.-Y. Cai, J.-H. Mo, G.-T. Wei, Z.-M. Li, R.-C. Ye, X.-M. Xie, *Materials and Manufacturing Processes* 30 (2015) 279-284.
- [14] M.T.S.H.R.R. Mirjalili, *Research on Chemical Intermediates* 41 (2015) 231-234.
- [15] R. Reiner, I. Weinstock, R. Atalla, J. Bond, D. Sonnen, C. Houtman, R. Heintz, E. Springer, M. Wemple, C. Hill, *Proceedings of the 11th ISWPC, Nice, France* 3 (2001) 349-352.
- [16] B. Hasenknopf, *Frontiers in Bioscience* 10 (2005) 275-287.
- [17] Y.P. Jeannin, *Chemical Reviews* 98 (1998) 51-76.
- [18] K. Dey, V. Sharma, *International J. of Chem Tech Research* 2 (2010) 368-375.
- [19] L. Plault, *Catalyseurs polyoxométallates dendritiques recyclables pour les réactions d'oxydation, Bordeaux 1., France, 2006.*
- [20] C. Jahier, *Polyoxométallates dendritiques énantiopurs recyclables pour la catalyse asymétrique, Bordeaux 1, 2010.*
- [21] C. Jeroen De, *Interaction of polyoxometalates and model proteins: structural and luminescence investigation, Ghent university, Belgium, 2017.*
- [22] M.-Y. Chiang, H.-N. Lin, *Materials Letters* 160 (2015) 440-443.
- [23] G. Sun, C. Zhu, J. Zheng, B. Jiang, H. Yin, H. Wang, S. Qiu, J. Yuan, M. Wu, W. Wu, Q. Xue, *Materials Letters* 166 (2016) 113-115.
- [24] R. de_Richter, T. Ming, P. Davies, W. Liu, S. Caillol, *Progress in Energy and Combustion Science* 60 (2017) 68-96.
- [25] G.R.S. Andrade, C.C. Nascimento, Z.M. Lima, E. Teixeira-Neto, L.P. Costa, I.F. Gimenez, *Applied Surface Science* 399 (2017) 573-582.
- [26] X. Zhang, S. Yu, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Zhou, *Applied Surface Science* 396 (2017) 652-658.
- [27] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, M. Fathinia, A. Fazli, A. Shahedi Hojaghan, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 30 (2015) 134-146.

Références

- [28] G.F. Samu, Á. Veres, B. Endrődi, E. Varga, K. Rajeshwar, C. Janáky, *Applied Catalysis B: Environmental* 208 (2017) 148-160.
- [29] M. Liu, D.-X. Zhang, S. Chen, T. Wen, *Journal of Solid State Chemistry* 237 (2016) 32-35.
- [30] S. Antonaraki, T.M. Triantis, E. Papaconstantinou, A. Hiskia, *Catalysis Today* 151 (2010) 119-124.
- [31] M. Taghavi, M. Tabatabaee, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, M. Afsharnia, A. Alami, J. Mardaneh, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 546-553.
- [32] M. Aleksandrak, W. Kukulka, E. Mijowska, *Applied Surface Science* 398 (2017) 56-62.
- [33] B. Li, B. Zhang, S. Nie, L. Shao, L. Hu, *Journal of Catalysis* 348 (2017) 256-264.
- [34] H.G. Oliveira, L.H. Ferreira, R. Bertazzoli, C. Longo, *Water Research* 72 (2015) 305-314.
- [35] C. Feng, G. Xu, X. Liu, *Journal of Rare Earths* 31 (2013) 44-48.
- [36] Y. Yang, Q. Wu, Y. Guo, C. Hu, E. Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 225 (2005) 203-212.
- [37] N. Lu, Y. Zhao, H. Liu, Y. Guo, X. Yuan, H. Xu, H. Peng, H. Qin, *Journal of Hazardous Materials* 199-200 (2012) 1-8.
- [38] H. Salavati, N. Tavakkoli, M. Hosseini, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 546-553.
- [39] Y. Yang, Y. Guo, C. Hu, Y. Wang, E. Wang, *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 201-210.
- [40] R. Nivea, V. Gunasekaran, R. Kannan, T. Sakthivel, K. Govindan, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14 (2014) 4383-4386.
- [41] Y. Yang, Y. Guo, C. Hu, E. Wang, *Applied Catalysis A: General* 252 (2003) 305-314.
- [42] A. Pearson, S.K. Bhargava, V. Bansal, *Langmuir* 27 (2011) 9245-9252.
- [43] W. Qiu, Y. Zheng, K.A. Haralampides, *Chemical Engineering Journal* 125 (2007) 165-176.
- [44] L. Xu, H. Zang, Q. Zhang, Y. Chen, Y. Wei, J. Yan, Y. Zhao, *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 174-182.
- [45] S. Yang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Yang, M. Xu, G. Wang, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012).
- [46] L. Xu, G. Wang, F. Ma, Y. Zhao, N. Lu, Y. Guo, X. Yang, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7039-7046.
- [47] A. Pearson, H. Jani, K. Kalantar-zadeh, S.K. Bhargava, V. Bansal, *Langmuir* 27 (2011) 6661-6667.
- [48] Y. Hua, G. Chen, X. Xu, X. Zou, J. Liu, B. Wang, Z. Zhao, Y. Chen, C. Wang, X. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 8877-8884.
- [49] M.J. Piao, K. Xu, J.L. Hu, L. Zhang, Preparation and photocatalytic activity of heteropolyacid supported on titanium dioxide photocatalysts, *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, 2013, pp. 68-71.
- [50] M.T.T.G.H.E.T.M.A.A. Mardaneh, *Environmental Monitoring and Assessment* (2018).
- [51] E. Friehs, Y. AlSalka, R. Jonczyk, A. Lavrentieva, A. Jochums, J.-G. Walter, F. Stahl, T. Scheper, D. Bahnemann, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 29 (2016) 1-28.
- [52] A. Fakhri, M. Naji, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 167 (2017) 58-63.
- [53] N.M. Mahmoodi, M.A. Rezvani, M. Oveisi, A. Valipour, M.A. Asli, *Materials Research Bulletin* 84 (2016) 422-428.

Références

- [54] V.S. Munagapati, D.-S. Kim, *Journal of Molecular Liquids* 220 (2016) 540-548.
- [55] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172-184.
- [56] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, *Chemical Engineering Journal* 315 (2017) 274-282.
- [57] M.-R. Babaa, Contribution to the study of physical adsorption of gases on single-wall and multi-wall carbon nanotubes, Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004.
- [58] R. Bayard, Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols : Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, CNRS, 1997.
- [59] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, *Chimie Nouvelle* 116 (2014) 1-12.
- [60] A. Hamza, Elaboration, *identification et caractérisation de la solution solide PZ*, Université de Constantine, 2010.
- [61] S. Boudjema, Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène., University of Tlemcen, 2015.
- [62] G. Marcì, E.I. García-López, L. Palmisano, *Applied Catalysis A: General* 421-422 (2012) 70-78.
- [63] L. Xu, X. Yang, Y. Guo, F. Ma, Y. Guo, X. Yuan, M. Huo, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 1070-1077.
- [64] F.K. Ahmadabad, M. Pourayoubi, H. Bakhshi, *Materials Chemistry and Physics* 199 (2017) 79-87.
- [65] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Applied Catalysis A: General* 167 (1998) 283-294.
- [66] S. Borghese, B. Louis, A. Blanc, P. Pale, *Catalysis Science & Technology* 1 (2011) 981-986.
- [67] Z. Shobeiri, M. Pourayoubi, A. Heydari, T.M. Percino, M.A.L. Ramírez, *Comptes Rendus Chimie* 14 (2011) 597-603.
- [68] X. Qu, Y. Guo, C. Hu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262 (2007) 128-135.
- [69] J.B. Moffat, Metal-oxygen clusters: the surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates, Springer Science & Business Media, 2006.
- [70] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, in: D.D. Eley, W.O. Haag, B. Gates (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1996, pp. 113-252.
- [71] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 16287-16296.