

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Des polyoxométallates pour la dégradation des composés phénoliques

Présenté par : Anis OUAHIOUNE

Soutenu, le

19/11/ 2020

devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme Hamida BEKDA</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme Assira CHEIKH</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme Tassadit MAZARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>
<i>Mme Dahbia AMITOUCHE</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-promotrice</i>

« Nous sommes chacun de nous responsable du sort de l'humanité toute entière. Le jour où chacun de nous comprendra qu'il est responsable du sort de l'humanité toute entière, il prendra part à la bataille pour la survie de l'humanité qui est aussi la survie de toute forme de vie sur la Terre, parce qu'il n'y a pas que les hommes qui sont sur la Terre. »

René Dumont

Remerciements

J'adresse en premier lieu mes remerciements les plus distingués à ma promotrice, Madame Tassadit MAZARI, Professeur au sein de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui tout au long de ce projet de fin d'études, n'a de cesse consacré son temps précieux pour m'apporter tout son soutien et ses encouragements mais surtout pour sa disponibilité et toutes les connaissances qu'elle a pu me transmettre. Merci infiniment.

J'adresse mes remerciements pour ma co-promotrice, Madame Dahbia AMITOUCHE, Maitre de conférence B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à remercier Madame Hamida BEKDA, Maitre de conférence A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour sa disponibilité et son soutien. Et de par ce petit paragraphe, lui exprimer ma reconnaissance pour l'honneur qu'elle me fait en présidant le jury.

Je suis très honoré par la participation de Madame Assira CHEIKH, Maitre de conférence B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, en tant qu'examinatrice. Veuillez trouver ici le témoignage de mon profond respect.

Je voudrais remercier aussi tous mes enseignants de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui tout au long de ses années m'ont transmis leurs savoirs et conseils.

Et enfin, j'aimerais remercier ma famille et mes ami(e)s qui ont été présents à mes côtés et m'en encourager et soutenus depuis des années.

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Les composés phénoliques : Généralités & Procédés de dégradation	
A. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	
I. HISTORIQUE.....	3
II. PHÉNOL	3
II.1. Définition	3
II.2. Synthèse	4
II.3. Propriétés physico-chimiques	4
II.3.1. Propriétés oxydantes	5
II.3.2. Propriétés acido-basiques.....	5
III. CLASSIFICATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	5
IV. PROVENANCE DES EAUX RÉSIDUAIRES PHÉNOLIQUES.....	6
V. IMPACTS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	6
V.1. Impacts sur l'environnement	7
V.2. Impacts sur la santé humaine.....	8
B. PROCÉDÉS DE DÉGRADATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	
I. INTRODUCTION	8
II. MÉTHODES NON DESTRUCTIVES	9
II.1. Adsorption	9
II.2. Filtration.....	9
II.2. Extraction.....	9
III. MÉTHODES DESTRUCTIVES.....	9
III.1. Méthode biologique.....	9
III.2. Procédés d'oxydation avancée.....	10
III.2.1. Introduction.....	10
III.2.2. Propriétés des POA	10
III.2.3. Procédé d'oxydation chimique en phase homogène.....	11
III.2.4. Procédé photocatalytique en phase homogène	12
III.2.5. Procédé photocatalytique en phase hétérogène	13

III.2.6. Procédé sonochimique	13
III.2.7. Procédé persulfate	14
III.2.8. Conditions de performances des différents POA.....	14
III.2.9. Comparaison des POA.....	14
III.3. Procédés électrochimiques	16
IV. CHOIX DE L'OXYDANT	16
IV.1. Peroxyde d'hydrogène.....	16
IV.2. Radical hydroxyle (HO [•])	17
IV.3. Radicaux persulfates	18
IV.4. Ozone (O ₃).....	19
V. MÉCANISME DE DÉGRADATION DES PHÉNOLS	19
VI. CONCLUSION.....	20
RÉFÉRENCES	

CHAPITRE II : Polyoxométallates

I. DÉFINITION ET FORMATION	21
II. STRUCTURES DES POLYOXOMÉTALLATES.....	22
II.1. Isopolyanions (IPA).....	22
II.2. Hétéropolyanions (HPA)	23
II.2.1. Structure d'Anderson	23
II.2.2. Structure de Wells-Dawson.....	23
II.2.3. Structure de Keggin.....	24
II.3. Autres structures	27
II.3.1. Structures dérivant des structures classiques	27
II.3.2. Structures dites géantes	27
III. PROPRIÉTÉS DES POMS	28
III.1. Propriétés acides des hétéropolyanions	28
III.2. Propriétés oxydoréductrices	29
III.3. Propriétés photophysiques.....	30
IV. STABILITÉ THERMIQUE DES POMS	30

V. MOBILITÉ DES OXYGÈNES DES POMS	31
VI. APPLICATIONS DES POMS	31
VI.1. En science des matériaux	32
VI.2. Dans le traitement des déchets radioactifs	32
VI.3. En catalyse.....	32
VII. APPLICATION DES POMS DANS LA DÉGRADATION DES PHÉNOLS	33
VIII. FACTEURS INFLUENÇANT LA DÉGRADATION DU PHÉNOL.....	36
RÉFÉRENCES	

CHAPITRE III : Couplage POM-H₂O₂

I. DÉFINITION DES COMPLEXES PEROXOMÉTALLIQUES.....	37
II. FORMATION DES ESPÈCES PEROXO	37
III. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES.....	38
IV. APPLICATION DES ESPÈCES PEROXOMÉTALLIQUES DANS LES RÉACTIONS D'OXYDATION	39
RÉFÉRENCES	
CONCLUSION GÉNÉRALE	44
PERSPECTIVES.....	45
RÉFÉRENCES	

Abréviations	Noms
COV	Composé Organique volatil
DCO	Demande Chimique en Oxygène
HPA	Hétéropolyanion
IPA	Isopolyanion
MOF	Metal-Organic Framwork
peroxo	Complexes peroxométallates
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
POM	Polyoxométallate
RMN	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
UV	Ultraviolet

CHAPITRE I

Schéma I.1. : Structure moléculaire du phénol	3
Schéma I.2. : Procédé de Hock	4
Schéma I.3. : Formation des radicaux phénoxyes.....	5
Schéma I.4. : Délocalisation du doublet électronique de l'ion phénolate.....	5
Schéma I.5. : Schéma simplifié d'oxydation des COV induit par le radical HO [•]	7
Schéma I.6. : Production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro Fenton	16
Schéma I.7. : Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles.....	18
Schéma I.8. : Mécanisme de dégradation du phénol.....	19

CHAPITRE II

Schéma II.1. : Structure des POMs.....	22
Schéma II.2. : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a) [V ₁₀ O ₂₈] ⁶⁻ , (b) [M ₆ O ₁₉] ⁿ⁻ , (c) [H ₂ W ₁₂ O ₄₂] ¹⁰⁻	22
Schéma II.3. : Structure d'Anderson.....	23
Schéma II.4. : Structure de Wells-Dawson.....	24
Schéma II.5. : Représentation polyédrique et éclatée d'une triade {M ₃ O ₁₃ }.....	24
Schéma II.6. : Structure de Keggin.....	25
Schéma II.7. : (a) structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire	26
Schéma II.8. : Structures des isomères de l'anion de Keggin.....	26
Schéma II.9. : Structures lacunaires de Keggin a) monovacante {XM ₁₁ }, b) divacante {XM ₁₀ }, c) trivacante {XM ₉ }	27
Schéma II.10. : (a) structure Couronne, (b) structure Sandwich, (c) structure Banane	27
Schéma II.11. : Structures géantes : a) {Mo ₁₃₂ }, b) {Mo ₁₅₄ }, c) {Mo ₃₆₈ }, d) Représentation de l'unité pentagonale {M(M) ₅ }	28

CHAPITRE III

Schéma III.1. : Exemple de complexe peroxométallique	37
Schéma III.2. : Formation des espèces peroxy	37
Schéma III.3. : Structure de quelques complexes peroxométalliques	38
Schéma III.4. : Mécanisme de formation des espèces peroxy	38
Schéma III.5. : Mécanisme d'action d'un POM sur la double liaison du cyclohexène.....	40
Schéma III.6. : Oxydation de l'alcool benzylique par un système peroxy-POM.....	40
Schéma III.7. : Mécanisme d'oxydation des alcools par un système POM-H ₂ O ₂	41

Schéma III.8. : Mécanisme d'époxydation de la cyclopentadiène par un système de type POM-H ₂ O ₂	42
Schéma III.9. : Réactions de désulfuration	42
Schéma III.10. : Mécanisme de désulfuration	43
Schéma III.11. : Complexe peroxy {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ³⁻ }	43

CHAPITRE I

Tableau I.1. : Propriétés physico-chimique du phénol 4

Tableau I.2. : Classification des composés phénoliques..... 6

Tableau I.3. : Classement des méthodes d'élimination des composés phénoliques 8

Tableau I.4. : Les procédés d'oxydation avancée et les radicaux engendrés11

Tableau I.5. : Comparatifs des différents POA.....15

Tableau I.6. : Caractéristiques des persulfates.....18

CHAPITRE II

Tableau II.1. : Formules des différentes structures classiques23

Tableau II.2. : Les différents oxygènes de la structure de Keggin25

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques années, on est confronté à un défi environnemental de plus en plus grandissant, la pollution, que ce soit de l'air, du sol et/ou de l'eau, elle fait partie intégrante de notre quotidien. Ajouté à l'augmentation de la population mondiale, ce souci environnemental devient une vraie inquiétude. Remédier à ce problème émané est l'objectif commun de la recherche moderne.

A partir des années 70, la protection de l'environnement est devenue un enjeu majeur, c'est à Stockholm en 1972, qu'a eu lieu la première conférence sur l'environnement. Les nations présentes ont exprimé la relation qui lie l'être humain à son environnement et admet que c'est de notre devoir de le protéger et de l'améliorer pour les générations futures. C'est le concept même du développement durable. Duquel est né le domaine de la chimie verte, une chimie au service de l'environnement. Ces dernières années, ce domaine représente l'un des secteurs qui ne cesse de se développer et de se perfectionner, cela pour trouver des solutions concrètes à des problèmes primordiaux. C'est ainsi que de nouveaux procédés sont mis au point pour défendre l'environnement de l'industrie intensive, de l'utilisation de produits dangereux et toxiques. Pour le bon déroulement de ces recherches de développement vert, une feuille de route qui porte le nom des « 12 principes de la chimie verte » a vu le jour.

Les principaux acteurs de cette pollution sont les composés organiques, qui sont généralement des substances très difficiles à dégrader. Parmi ces substances, les composés phénoliques occupent une place non négligeable due à la diversité de leurs domaines d'utilisations. Essentiellement utilisés en industrie, ces composés se retrouvent très facilement dans l'air et surtout dans les eaux résiduaires. En effet, ces substrats sont très stables, traversent les stations d'épuration sans être dégradés, résistent à l'autoépuration, très peu biodégradables et toxiques même à très faibles concentrations, ce qui en fait un véritable danger pour l'écosystème.

Raison pour laquelle réduire progressivement, voire supprimer, les rejets, les émissions et les pertes de ces substances est plus que primordial, c'est une nécessité d'ordre vital. Dans certains cas, il faudra traiter ces pollutions à la source, plutôt qu'en post traitement quand elles sont alors très diluées. D'où la naissance d'un vaste domaine de recherche fondé sur le traitement des polluants réfractaires.

C'est dans cette optique de dépollution que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Ils consistent en une utilisation poussée de la chimie pour l'oxydation de composés organiques difficilement biodégradables en des substances facilement biodégradables.

D'un autre côté, ces dernières années, une importante émergence d'articles portant sur les polyoxométallates (POMs) et leurs propriétés plus que fascinantes a été distinguées. Utilisées majoritairement en catalyse, que ce soit en homogène ou en hétérogène, ces substances se trouvent être très efficaces pour l'oxydation de divers types de substrats organiques (oléfines, alcools, cétones, ... etc). Ces composés en accord avec les normes environnementales sont non toxiques et non corrosifs et très peu polluants, de plus, leur synthèse est facile et peu coûteuse. Le couplage des POMs avec un oxydant vert, le peroxyde d'hydrogène, conduit à la formation de nouvelles espèces de nature peroxy-POMs, très actives dans les processus d'oxydation de substrats organiques.

Cette nouvelle matrice, POM-H₂O₂, pourrait éventuellement être une solution pour la dégradation des polluants organiques tels que les phénols.

L'objectif de ce présent manuscrit à caractère bibliographique est de faire une mise au point sur la possibilité de concrétiser cette hypothèse sur le plan pratique à savoir l'utilisation des espèces peroxy-POMs dans la dégradation du phénol.

Ainsi, les points suivants seront abordés au long de ces trois chapitres :

Le premier chapitre, portera non seulement sur des généralités sur les composés phénoliques, leurs dangers et leurs impacts sur notre environnement. Mais aussi, sur les techniques de dégradation utilisées. Un intérêt particulier sera porté aux procédés d'oxydation avancée (POA).

Quant au second chapitre, il sera question de donner une vue d'ensemble sur les polyoxométallates et dans lequel une attention particulière se portera sur les POMs de type Keggin. On mettra en avant les caractéristiques qui font d'eux des substances très attrayantes.

Pour le troisième et dernier chapitre, des généralités sur le couplage POM-H₂O₂ feront l'objet de notre attention, pour une meilleure compréhension de l'activité des POMs en présence du peroxyde d'hydrogène.

On terminera par des perspectives, ou des pistes qui pourront davantage guider les futurs chercheurs dans ce domaine.

CHAPITRE I

Les composés phénoliques : Généralités & Procédés de dégradation

A. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	
I. HISTORIQUE.....	3
II. PHÉNOL	3
II.1. Définition	3
II.2. Synthèse	4
II.3. Propriétés physico-chimiques	4
II.3.1. Propriétés oxydantes	5
II.3.2. Propriétés acido-basiques.....	5
III. CLASSIFICATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	5
IV. PROVENANCE DES EAUX RÉSIDUAIRES PHÉNOLIQUES.....	6
V. IMPACTS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	6
V.1. Impacts sur l'environnement	7
V.2. Impacts sur la santé humaine.....	8
B. PROCÉDÉS DE DÉGRADATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	
I. INTRODUCTION	8
II. MÉTHODES NON DESTRUCTIVES	9
II.1. Adsorption	9
II.2. Filtration.....	9
II.2. Extraction.....	9
III. MÉTHODES DESTRUCTIVES.....	9
III.1. Méthode biologique.....	9
III.2. Procédés d'oxydation avancée.....	10
III.2.1. Introduction.....	10
III.2.2. Propriétés des POA	10
III.2.3. Procédé d'oxydation chimique en phase homogène.....	11
III.2.4. Procédé photocatalytique en phase homogène	12
III.2.5. Procédé photocatalytique en phase hétérogène	13
III.2.6. Procédé sonochimique	13
III.2.7. Procédé persulfate.....	14
III.2.8. Conditions de performances des différents POA.....	14
III.2.9. Comparaison des POA.....	14
III.3. Procédés électrochimiques	16

IV. CHOIX DE L'OXYDANT	16
IV.1. Peroxyde d'hydrogène.....	16
IV.2. Radical hydroxyle (HO')	17
IV.3. Radicaux persulfates	18
IV.4. Ozone (O ₃).....	19
V. MÉCANISME DE DÉGRADATION DES PHÉNOLS	19
VI. CONCLUSION.....	20
RÉFÉRENCES	

Ce présent chapitre consiste en un bref aperçu bibliographique sur les composés phénoliques ainsi que les divers procédés de dégradation.

A. GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

I. HISTORIQUE

Le phénol fut découvert par Johann Rudolf Glauber en 1650, à l'état impur, à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme « Une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides » [1].

- En 1834, Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler et le nomma acide carbolique [1].
- En 1841, Auguste Laurent l'obtient dans sa forme pure et le nomma acide phénolique [2].
- En 1889, le phénol commence enfin à être synthétisé et manufacturé et à partir de là, la découverte de plusieurs dérivés qui forment une très large gamme de composés dénommés polyphénols. Ces derniers, sont utilisés dans plusieurs domaines tels que la fabrication de résines, de textiles, de peintures, de pesticides, dans les raffineries du pétrole et les industries pharmaceutiques et aussi dans le secteur militaire [3].

Les phénols sont aussi présents dans diverses substances naturelles : sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc [4].

II. PHÉNOL

II.1. Définition

Le phénol aussi appelé *hydroxybenzène*, *acide phénique* ou *acide carbolique* est la molécule la plus simple des composés phénoliques (schéma I.1). Ce dérivé hydroxylé du benzène, bien qu'il ait une fonction hydroxyle (-OH), ayant des propriétés uniques, il n'est pas classé comme un alcool.

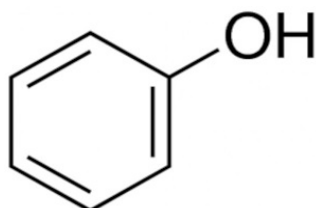


Schéma I.1 : Structure moléculaire du phénol

II.2. Synthèse

Actuellement, le procédé de synthèse le plus utilisé est celui de Hock [5, 6], duquel on récupère un sous-produit important qui n'est autre que l'acétone, utilisé notamment comme solvant (schéma I.2).

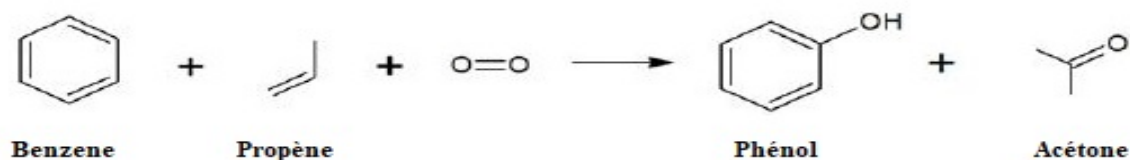


Schéma I.2 : Procédé de Hock

II.3. Propriétés physico-chimiques

Dans les conditions normales de température et de pression (0°C, 1atm), le phénol pur est sous forme de solide cristallin incolore et possède une structure relativement simple. Sur le tableau I.1 sont regroupés quelques-unes de ses propriétés.

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques du phénol

Formule	C ₆ H ₆ O
Masse molaire	94,11 g.mol ⁻¹
Masse volumique	1,07 g.cm ⁻³ à 20°C
Point d'ébullition	181,8 °C
Point de fusion	40,9 °C
Point d'éclair	79 °C (en coupelle fermée)
pK _a (PhOH/PhO ⁻)	9,95 à 25°C
Limite d'explosivité (en volume % dans l'air)	Limite inférieur 1,7 % Limite supérieur 8,6 %
Tension de vapeur	0,2 hPa à 20°C

De plus, le phénol est hygroscopique, d'odeur à la fois âcre et douceâtre. Il s'oxyde légèrement au contact de l'air, pour donner des traces de quinone. Sa solubilité dans l'eau est limitée (80 g.L⁻¹ à 25°C) mais il est très soluble dans plusieurs solvants organiques (l'acétone, l'éthanol, ...etc.) et il possède des caractéristiques oxydantes et acido-basiques particulières [7]. Le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone par chauffage vers 800 °C [8]. Il peut réagir facilement avec les oxydants puissants.

II.3.1. Propriétés oxydantes

De très nombreux oxydants (Fe^{3+} , O_2 , etc.) peuvent réagir facilement avec le phénol et l'oxyder en passant par des radicaux phénoxyles (schéma I.3) relativement stables. Ces derniers, évoluent pour donner des produits complexes souvent colorés dont la structure est mal définie.

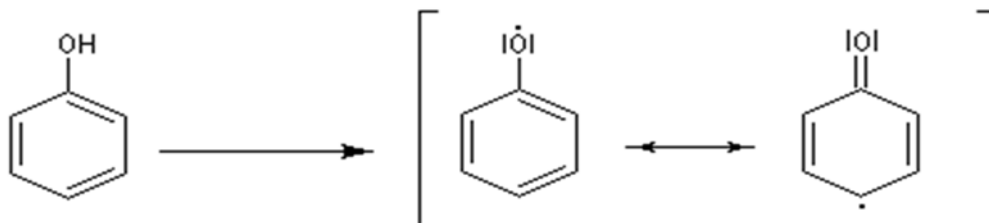


Schéma I.3 : Formation des radicaux phénoxyles

A chaud, le phénol liquide attaque quelques métaux (plomb, zinc, aluminium, etc.) et certains plastiques, raison de son stockage dans des récipients en verre et à l'abri de l'air [7].

II.3.2. Propriétés acido-basiques

Le phénol est un acide relativement faible ($\text{pK}_a = 9,95$), en conséquence, sa base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. Toutefois, comparé aux alcools, le phénol est plus acide. En effet, le doublet électronique de l'ion phénolate, formé suite à la perte du proton de la fonction hydroxyle, est délocalisé autour du cycle (schéma I.4), conduisant à une forme très stable.

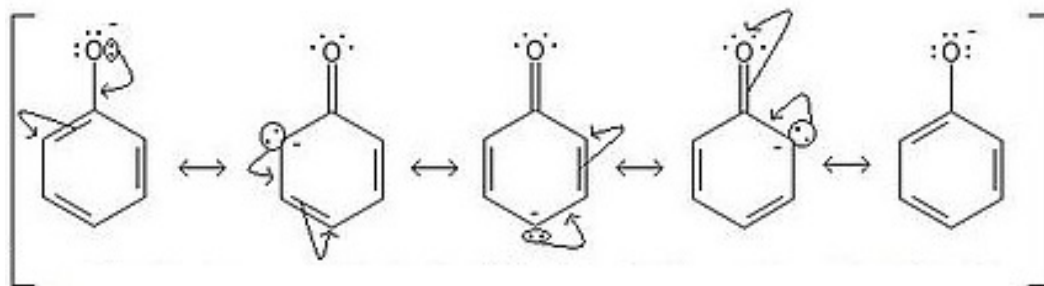
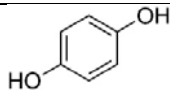
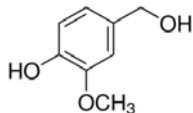
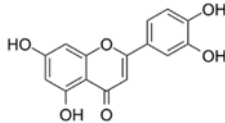
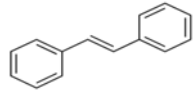


Schéma I.4 : Délocalisation du doublet électronique de l'ion phénolate

III. CLASSIFICATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Les composés polyphénols forment une très grande famille, les classes les plus connues sont celles regroupées dans le tableau I.2. En effet, le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées diversement substituées et leurs homologues (méthylphénols (crésols), diméthylphénols (xylénols), nitrophénols, chlorophénols, ...).

Tableau I.2 : Classification des composés phénoliques

Classes	Exemples	
	Nom	Formule
Phénols simples	Hydroquinone	
Acide phénolique	Acide vanillique	
Flavonoïdes	Lutéoline	
Stilbénoides	Stilbène	

IV. PROVENANCE DES EAUX RÉSIDUAIRES PHÉNOLIQUES

Les eaux résiduaires phénoliques proviennent essentiellement des effluents industriels d'usines à gaz, de cokeries, de tanneries, d'usines de distillation de houille et de lignite, de distilleries de goudrons, d'ateliers d'hydratation, de centrales thermiques, de certaines branches de l'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly époxydes, polycarbonates), de la fabrication de papiers goudronnés pour toiture, de l'industrie pharmaceutique, de l'élaboration des détergents, de pesticides (notamment les chlorophénols), de colorants, d'additifs pour les huiles, du raffinage de pétrole et celles de l'industrie des fibres synthétiques (polyamides). Le phénol constitue la matière première dans la synthèse d'une large variété de substances (nylon, résines, teintures, pesticides, médicaments, etc.) et est aussi utilisé au cours de divers procédés de fabrication (laques, adhésifs, durcisseurs, dissolvants pour peintures, etc.) [9].

V. IMPACTS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Les phénols sont des substances toxiques et très peu biodégradables très répandues dans la nature, ils présentent un problème majeur pour l'homme et pour l'environnement. Ces composés entraînent une activité polluante très élevée. Nombreuses sont les sources d'émission des polyphénols dans la troposphère, principalement les rejets automobiles, la combustion du bois, la fabrication et l'utilisation de produits chimiques comme les résines, les désinfectants et les insecticides ou fongicides. Les phénols sont aussi formés dans l'atmosphère par des réactions photochimiques d'alkylbenzène en phase gazeuse [10].

Bien que les impacts des composés phénoliques soient amples nous nous contenterons ici de présenter juste une petite esquisse afin de sensibiliser les utilisateurs de ces molécules.

V.1. Impacts sur l'environnement

Le phénol appartient à la famille des composés organiques volatils (COVs), responsables de la formation de l'ozone troposphérique et ainsi du smog photochimique. Sa durée de vie dans l'air est relativement courte, de jour, il est dégradé par les radicaux hydroxyles HO^\bullet avec un temps de demi-vie estimé à 14 heures, alors que la nuit, il est dégradé par les radicaux NO_3^\bullet avec une période (temps de demi-vie) estimée à 44 minutes [11]. Le schéma I.5 donne un aperçu général sur le mode de dégradation des COV, dont les phénols, dans la basse atmosphère.

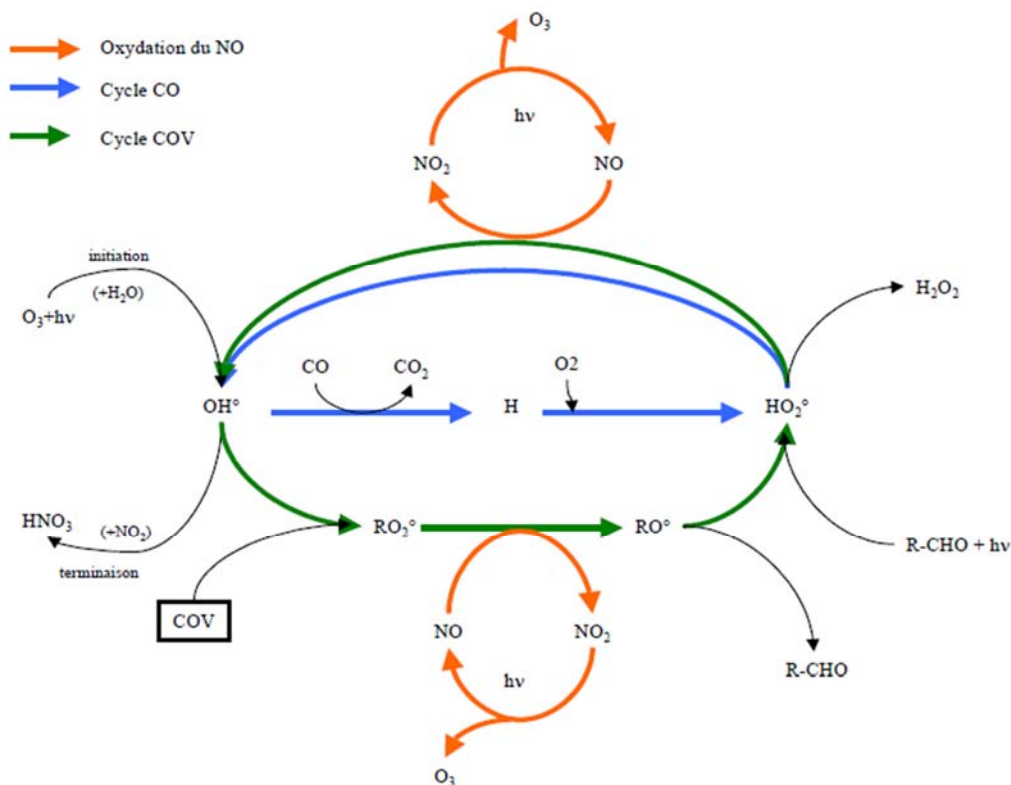


Schéma I.5 : Schéma simplifié d'oxydation des COV induit par le radical HO^\bullet

Dans les sols, le phénol se dégrade essentiellement grâce aux micro-organismes, mais peut être aussi absorbé par les racines des plantes et nuire ainsi à leurs croissances. De plus, il est lessivé jusqu'aux nappes phréatiques engendrant un autre type de pollution.

Leur présence dans les eaux représente un véritable danger pour les sources potables surtout celles présentes en aval des rejets industriels. De plus, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment très toxiques pour les poissons [12].

V.2. Impacts sur la santé humaine

En plus de l'impact du phénol sur l'environnement, ses méfaits sur la santé humaine ne sont pas des moindres. En effet, le souci majeur des composés phénoliques réside dans la possibilité de leur absorption par voie percutanée et digestive chez l'être humain, conduisant ainsi à une intoxication phénolique aiguë qui se manifeste par une sensation de brûlure dans la cavité buccale, une vasodilatation, une dépression cardiaque, une hypothermie, une insuffisance rénale aiguë à savoir même un coma [11]. De plus, un contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse.

Les composés phénoliques sont classés dans la catégorie des perturbateurs endocriniens. A l'exemple du bisphénol, un des polyphénols polymériques, qui agit en tant qu'analogue d'œstrogène et nuit à la croissance et à la fonction de reproduction en particulier chez la femme [13]. En conséquence, la commercialisation des accessoires de puériculture (biberons, tétines, assiettes, jouets, etc.) en bisphénol est interdite depuis 2008 en France.

B. PROCÉDÉS DE DÉGRADATION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Après avoir pris conscience de la gravité et de la dangerosité des composés phénoliques, on peut ainsi comprendre la raison pour laquelle leur traitement ou leur dégradation devient plus qu'une priorité à savoir même une urgence.

I. INTRODUCTION

Bien qu'il n'existe pas encore de solution parfaite permettant le traitement des effluents phénoliques, certains procédés semblent être plus efficaces que d'autres. Parmi ces technologies, certaines sont dites destructives et d'autres non destructives (tableau I.3).

Tableau I.3 : Classement des méthodes d'élimination des composés phénoliques

Méthodes non destructives	Méthodes destructives
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Adsorption ▪ Filtration ▪ Extraction 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Biologique ▪ Procédés d'oxydation avancée ▪ Electrochimique

II. MÉTHODES NON DESTRUCTIVES

II.1. Adsorption

Le principe de cette méthode réside dans la récupération du composé phénolique ou polluant (adsorbat) sur une surface solide (adsorbant) comme le charbon actif. Cette technique permet une bonne adsorption à faible concentration, mais reste très peu efficace pour des concentrations plus élevées. Par exemple, le charbon actif est très efficace pour le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations de phénol, mais s'avère être très peu efficace contre des eaux résiduaires contenant de fortes concentrations de phénol [3]. De plus, cet adsorbant est non seulement une matière relativement chère, mais après saturation, le coût de régénération pour réutilisation est élevé [3]. Certains scientifiques considèrent cette méthode comme un transfert de pollution.

II.2. Filtration

Ce procédé consiste à filtrer une eau polluée grâce à des membranes ou des matériaux spécifiques comme le sable, qui empêcheraient les composés phénoliques de passer et ainsi les bloquer. Son gros inconvénient est le colmatage des membranes, ce qui engendre une diminution du débit de l'eau à traiter. En plus, ce genre de protocole nécessite un prétraitement, une demande énergétique élevée et un renouvellement permanent des membranes utilisées d'où son coût élevé [14].

II.3. Extraction

C'est une technique très répandue dans le secteur industriel, car elle permet de récupérer le composé phénolique et ainsi le réutiliser. Son principe est basé sur l'extraction du polluant (phénol) grâce à un solvant. En plus d'être un procédé non destructeur, elle est aussi connue pour être une technique de valorisation très intéressante. Elle est ainsi très rentable pour des concentrations supérieures à 10^4 mg.L⁻¹ en phénol [3]. Bien que ce procédé paraisse simple, sa mise en place est très complexe, nécessite beaucoup de tests et une étude très minutieuse pour faire le bon choix entre le meilleur solvant à utiliser et les extracteurs.

III. MÉTHODES DESTRUCTIVES

III.1. Méthode biologique

La dégradation biologique, à l'opposé des procédés physico-chimiques, est considérée comme une méthode plus saine, efficace et moins coûteuse pour la réduction des polluants [15]. Ce procédé consiste à dégrader les polluants à l'aide de micro-organismes via deux voies. La première consiste en un traitement en milieu aérobie, où l'oxygène moléculaire hautement

réactif est envoyé dans le réacteur afin d'aider les bactéries (*Pseudomonas putida*, *Alcaligenes* sp, *Rhodococcus* sp, thermoleovorans *Bacillus*, ... [16]) à dégrader le phénol. La seconde, en milieu anaérobie est moins efficace [17].

Cependant, le traitement biologique n'est pas souvent adapté pour le traitement des eaux résiduaires phénoliques, notamment à cause des effets phyto-toxiques de ces composés sur les micro-organismes actifs [18].

Dans le but de développer des techniques de traitement efficaces et rapides, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Ils ont ainsi pour but principal, la réduction de la DCO, la toxicité des polluants et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents.

III.2. Procédés d'oxydation avancée

III.2.1. Introduction

En 1987, Glaze et coll. [19] ont défini les procédés d'oxydation avancée comme « procédés de traitement des eaux à des températures et pressions ambiantes ». Puis, au cours des années 90 le nom de procédés d'oxydation avancée (POA) a vu le jour.

A partir de là, les pays riches ayant déjà une avancée technologique et des moyens conséquents, ont commencé à mener des recherches poussées sur ces procédés très prometteurs sur le plan environnemental. En effet, ils permettent l'élimination de composés récalcitrants, difficiles ou non traitables par les procédés classiques.

Leur principe est basé sur le traitement oxydatif grâce à des radicaux puissants, le plus souvent des radicaux hydroxyles HO[•], de nature très peu sélectifs vis-à-vis des polluants comparés aux oxydants classiques et ayant une vitesse d'oxydation très élevée, supérieure de 10⁹ fois à celle de l'ozone O₃ [20].

III.2.2. Propriétés des POA

- ❖ Efficacité pour l'élimination de composés organiques résistants et même de composés inorganiques [21] ;
- ❖ Capacité de minéralisation complète des contaminants organiques en CO₂ et H₂O ;
- ❖ Faible dangerosité des sous-produits, n'induisant pas de pollution secondaire [22] ;
- ❖ Vitesses réactionnelles très élevées ;
- ❖ Non sélectivité vis-à-vis des polluants [23] ;
- ❖ Manipulation simple sans toxicité, ni corrosion pour les équipements.

Les POA ont aussi l'avantage d'éliminer les odeurs désagréables ainsi que tous composés organiques qui pourrait se trouver dans les eaux polluées. Ils sont appliqués sur une

large gamme de polluants comme les lixiviats, les produits pharmaceutiques, les eaux des industries et même dans la production d'eau ultra pure. La plupart de ces procédés d'oxydation avancée sont toujours à l'échelle laboratoire, les plus connus avec les radicaux engendrés de chacun sont décrit dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Les procédés d'oxydation avancée et les radicaux engendrés

Procédé d'oxydation avancée	HO•	H•	SO ₄ ^{-•}
Procédé d'oxydation en phase homogène	X		
Procédé photocatalytique en phase homogène	X	X	
Procédé photocatalytique en phase hétérogène	X	X	
Procédé sonochimique	X	X	
Procédé d'oxydation hydrothermale	X	X	
Procédé persulfate	X	X	X

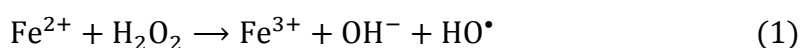
III.2.3. Procédé d'oxydation chimique en phase homogène

a. Couplage H₂O₂/Fe²⁺ (Réactif Fenton)

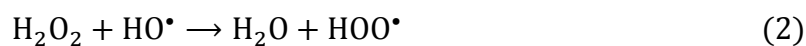
C'est la technique d'oxydation radicalaire la plus connue qui consiste en une initiation de décomposition du peroxyde H₂O₂ par le sel ferrique, produisant des radicaux hydroxyles (HO•, HOO•, ...) très réactifs vis-à-vis des polluants organiques [24].

En 1934, Haber et Weiss ont proposé le mécanisme suivant :

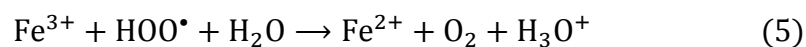
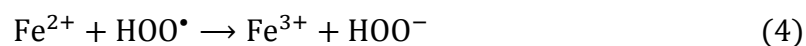
Initiation :



Propagation :



Terminaison :

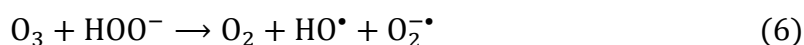


En revanche, l'efficacité de ce procédé dépend du pH. En effet, au-delà de la zone de pH allant de 2,0 à 4,0, l'ion ferreux ou ferrique (Fe²⁺ et Fe³⁺) sont susceptibles de se précipiter pour

former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique et engendrant des coûts supplémentaires pour leur élimination. Ce qui est non conforme aux concepts du développement durable.

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

Le procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles (réaction (6)). Ce protocole a montré ses performances, en particulier, dans l'élimination des micropolluants ou composés toxiques comme les pesticides, les hydrocarbures, ... etc., présents dans les eaux potables.



Comparée au procédé Fenton, la peroxonation ne nécessite pas un ajustement de pH, néanmoins, elle présente une certaine limite d'efficacité sur les composés organochlorés avec une élimination de l'ordre de 30% seulement [25].

III.2.4. Procédé photocatalytique en phase homogène

Les technologies photochimiques sont connues pour être :

- ❖ Simples d'utilisation ;
- ❖ Propres et peu coûteuses ;
- ❖ Capable de désinfecter et de traiter à la fois les contaminants.

En conséquence, le couplage ou l'hybridation des radiations UV (photochimie) avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène est une alternative très captivante. Elle permet de dégrader les polluants de trois manières différentes [26] :

1. Photo-dégradation (photo-dissociation) par les rayons UV ;
2. Oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 ;
3. Oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux hydroxyles.

D'où la possibilité de ces trois types de couplage :

1. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: Cette association utilisée particulièrement dans l'élimination des cyanures, du trichloréthylène (TCE), du tétrachloréthylène et du benzène, présents dans les nappes phréatiques, permet aussi d'assurer un effet rémanent dans le cas des décontaminations bactériennes.

2. O_3/UV : Ce type de couplage a montré son efficacité dans l'élimination des composés volatils organochlorés. Cette technique déjà utilisée en industrie est relativement simple, propre, peu coûteuse, allie la désinfection et le traitement des eaux usées [26].

3. Fe²⁺/H₂O₂/UV : Dans ce dernier couplage réactif, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Elle permet non seulement de photolyser le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer et ainsi, d'accroître le taux de dégradation des contaminants organiques.

III.2.5. Procédé photocatalytique en phase hétérogène

Le fondement de ce procédé n'est autre que le principe des semi-conducteurs. L'excitation d'un catalyseur semi-conducteur, généralement TiO₂, par irradiation conduit à la formation de sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons, ce phénomène correspond au déplacement des électrons d'un côté et l'apparition de trous de l'autre côté (principe des semi-conducteurs). Ces photo-trous formés peuvent oxyder (dégrader) directement le contaminant (eaux usées) adsorbé ou alors oxyder les groupes hydroxyles à la surface du TiO₂ [26].

Cette technique a su montrer son efficacité là où les méthodes conventionnelles ont été impuissantes. En outre, elle permet de transformer certains composés minéraux toxiques comme les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en composés inoffensifs tels que NO³⁻, SO₄²⁻, CO₂ et Br⁻, respectivement [27]. De plus, par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, elle permet de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures [26].

III.2.6. Procédé sonochimique

Le procédé sonochimique repose sur l'utilisation d'ultrasons dont l'intérêt attire de plus en plus l'attention des chercheurs ces dernières années, du fait de leurs automatisations faciles, en plus, de leur caractère non polluant. Cette technique est très utilisée dans la désinfection et le traitement des eaux polluées par action chimique et/ou physique.

Chimiquement, par la formation de radicaux hydroxyles grâce aux ultrasons (réaction (7))



Physiquement, par la génération de bulles de cavitation à de hautes températures (7000K) et pressions (1000 atm) [28], créant des forces de cisaillement très puissantes lors de leurs implosions. Il est à noter que l'action chimique est plus importante du fait de l'activité importante des radicaux HO[•].

Dans le souci de réduire la dépense énergétique, les ultrasons sont très souvent utilisés en combinaison avec des oxydants chimiques, ils contribuent ainsi efficacement à la désinfection avec des quantités plus faibles de réactifs et des temps plus courts [29].

III.2.7. Procédé persulfate

Le principe est d'activer le persulfate grâce aux rayonnements UV, à l'ultrason ou avec un catalyseur et ainsi générer le radical sulfate, qui s'attaque aux polluants. En effet, le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est un oxydant très puissant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\cdot} , il se positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec une valeur de potentiel redox voisine de 2,6 V. Il réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'électron pour produire le radical cation [30].

III.2.8. Conditions de performances des différents POA

Pour chaque cible, l'efficacité de chaque système d'oxydation avancée dépend de nombreux facteurs tels que [31] :

- ❖ La qualité d'eau à traiter, laquelle est fonction de son origine, de sa composition et de la concentration en polluants ;
- ❖ L'intensité et la pénétration des rayonnements UV dans le cas des procédés photochimiques ;
- ❖ La dose de réactif (catalyseur solide, oxydant chimique) qui agit sur les vitesses des différentes réactions et sur le transfert de matière ;
- ❖ La géométrie et le dimensionnement du réacteur qui influent sur la qualité de la mise en contact et le temps de réaction.

III.2.9. Comparaison des POA

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels. Sur le tableau I.5 sont regroupés quelques POA avec le détail des conditions de leur application, tout en spécifiant certains avantages et inconvénients de chacun d'entre eux [26].

Tableau I.5 : Comparatif des différents POA

Procédés	Conditions d'applications	Avantages	Inconvénients
Procédé basé sur l'ozonation O_3/H_2O_2	pH neutre $[R]_0 = 1\mu\text{g/L}-20\text{mg/L}$ $t = 10\text{ min}$ $O_3 = 2-10\text{ mg/L}$ $H_2O_2/O_3 = 0,5\text{ mol/mol}$	Oxydant puissant Production relativement simple des radicaux libres Minéralisation élevée Temps de contact court Biodégradabilité améliorée	Traitement onéreux Vitesse de réaction limitée entre O_3 et H_2O_2 Faible solubilité de O_3 dans l'eau Forte consommation énergétique
Procédé Fenton H_2O_2/Fe^{2+}	pH acide $[R]_0 = 2\text{ mg/L}-10\text{ g/L}$ $t = 30-60\text{ min}$ $H_2O_2/R = 6-20\text{ mol/mol}$	Mise en œuvre facile Oxydant puissant Décoloration rapide de la solution Minéralisation des colorants organiques	Requiert un apport constant en H_2O_2 Régénération limitée du catalyseur Très sensible au pH Transport, stockage et manipulation de H_2O_2
Procédé basé sur un semi-conducteur TiO_2/UV	pH acide à basique $[R]_0 = 50-100\text{ mg/L}$ $t = 25-140\text{ min}$ $TiO_2 = 1-30\text{ g/L}$	Installation simple Dégradation efficace des polluant organiques Formation de H_2O_2 in situ	Limité par le transfert de masse Nécessité de récupération du catalyseur après réaction Efficacité et durée de vie limitées des lampes UV Appliqué aux eaux peu chargées en polluant organique
Procédé basé sur l'électro-oxydation	$[R]_0 = 50-1000\text{ mg/L}$	Elimination efficace des polluants organiques Pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques	Efficacité du courant diminue au cours du traitement Réaction parasite (formation d' O_2)

R : Composé organique. $[R]_0$: Concentration initiale en R. t : temps de réaction.

III.3. Procédés électrochimiques

L'électrochimie a prouvé son efficacité dans le traitement d'effluents dangereux contenant des cyanures et dans la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique par transformation en produits biodégradables par minéralisation [26]. On distingue deux méthodes différentes de traitement, oxydation anodique directe ou indirecte. Afin d'améliorer leur efficacité, les méthodes électrochimiques se couplent avec le procédé Fenton pour créer ainsi de nouveaux procédés appelés « Procédés d'électro-Fenton ». Il s'agit de la réaction de Fenton (réaction (1)) assistée par électrochimie (schéma I.6) [32].

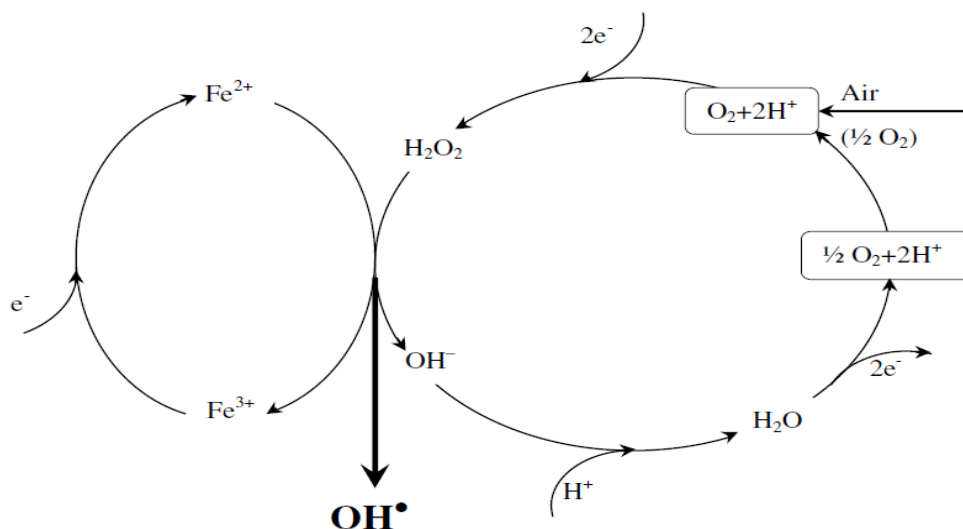


Schéma I.6 : Production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton

IV. CHOIX DE L'OXYDANT

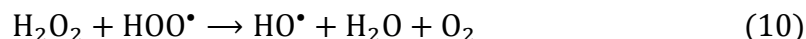
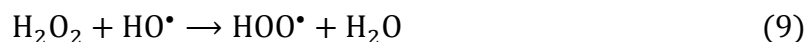
L'efficacité des procédés d'oxydation avancée dépend essentiellement du choix de l'oxydant, fonction du polluant à éliminer. Sur les nombreuses prospections qui ont été menées par les chercheurs des quatre coins du monde, on retient quelques oxydants prometteurs qui pourraient s'avérer être très efficaces lors de la dégradation du phénol sur le plan écologique et économique.

IV.1. Peroxyde d'hydrogène

Dans un contexte d'une chimie durable (*Green Chemistry*), des systèmes oxydants alternatifs plus écologiques dont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), encore appelé eau oxygénée, sont apparus pour remplacer les systèmes oxydants conventionnels peu respectueux de l'environnement. Ce dernier, porteur du groupement peroxy ($-\text{O}-\text{O}-$), est l'oxydant préféré des

industriels. En effet, en plus d'être relativement non toxique et facile à manipuler, sa décomposition conduit uniquement à l'eau comme sous-produit (équation (10)) [33].

En contact avec la lumière, il se décompose en radicaux libres très puissants selon le processus radicalaire suivant [34].



En outre, son caractère amphotère, lui procure une large gamme d'utilisation, le blanchissement, la production de composés organiques, comme désinfectant, le traitement des eaux, ...etc.

IV.2. Radical hydroxyle (HO[•])

C'est une espèce chimique radicalaire possédant un électron libre non apparié, produit à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, la différenciant des ions et lui conférant un caractère fortement polaire, donnant ainsi naissance à une espèce hautement active qui réagit fortement avec les composés organiques [26]. Avec un temps de demi-vie estimé à 10⁻⁶ secondes, les radicaux HO[•] sont très difficiles à détecter. Ils agissent généralement via des réactions d'addition (11) ou d'abstraction d'hydrogène (12) selon la proposition de Striolo en 1992 [35].



Ces deux réactions mènent à des radicaux organiques très actifs, déclenchant ainsi un processus de réactions de dégradation en chaîne (voir les cours de Pollution Atmosphérique, M2 Chimie de l'Environnement).

La constante cinétique de la réaction de dégradation du phénol avec le radical HO[•] est K=14.10⁻⁹ M⁻¹.s⁻¹, il est ainsi de loin l'un des oxydants les plus puissants utilisé actuellement, avec un potentiel standard de 2,81 V/ENH. Ci-dessous, une proposition de mécanisme d'oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (schéma I.7) [36].

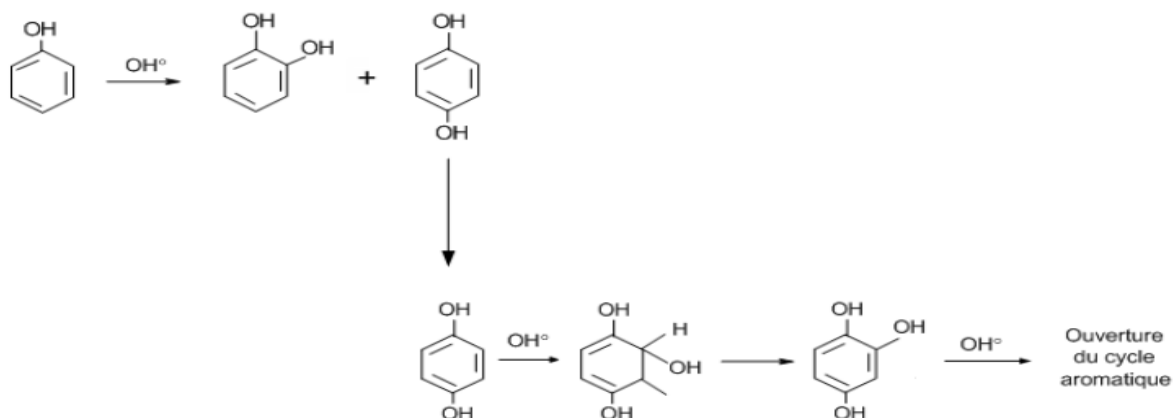


Schéma I.7 : Oxydation du phénol par les radicaux hydroxyles (DORÉ, 1989)

IV.3. Radicaux persulfates

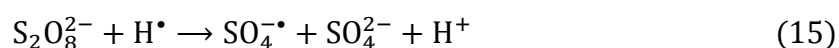
La recherche sur l'utilisation des persulfates dans le domaine de l'environnement a commencé depuis 1940, mais depuis quelques années le nombre de publications sur leurs utilisations dans les procédés d'oxydation avancée a considérablement augmenté.

Obtenus à partir de sels, les persulfates sont des oxydants puissants, se présentant sous forme de peroxomonosulfate ou de peroxodisulfate (tableau I.6).

Tableau I.6 : Caractéristiques des persulfates

Nom	Formule	Potentiel redox
Peroxomonosulfate	$[\text{HSO}_5]^{2-}$	1,8 V
Peroxodisulfate	$[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$	2,1 V

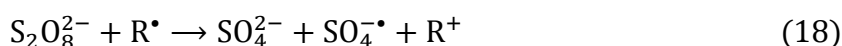
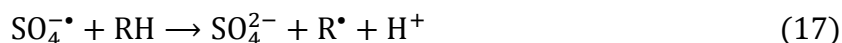
Ces deux anions après leurs activations par des rayonnement UV, des ultrasons, des catalyseurs ou des métaux de transitions, ils génèrent les radicaux sulfate $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon les réactions suivantes [37] :



Le radical sulfate ($SO_4^{\bullet-}$)

C'est l'une des espèces qui suscite le plus d'attention ces dernières années, pour cause, elle possède des propriétés très intéressantes. Son temps de demi-vie est estimé de 3 à $4 \cdot 10^5$ s, possédant un potentiel estimé à 2,5-3,1 V, c'est le radical le plus puissant qu'on puisse utiliser, et son atout majeur, c'est son utilisation sur une large gamme de pH. Il est ainsi extrêmement actif en solution et non sélectif vis à vis des polluants.

Il attaque les composés organiques selon la réaction (17).



IV.4. Ozone (O_3)

C'est l'un des oxydants les plus connus, très utilisé dans les procédés chimiques classiques, il a l'avantage d'être produit sur place. Cependant, son utilisation dans les POA exige son association avec le peroxyde d'oxygène (6) ou avec des rayonnement UV (19).



V. MÉCANISME DE DÉGRADATION DES PHÉNOLS

La dégradation du phénol passe par plusieurs intermédiaires. Le mécanisme représenté par le schéma I.8 est basé sur celui proposé par H.R. Devlin et J. Harris en 1984 [1].

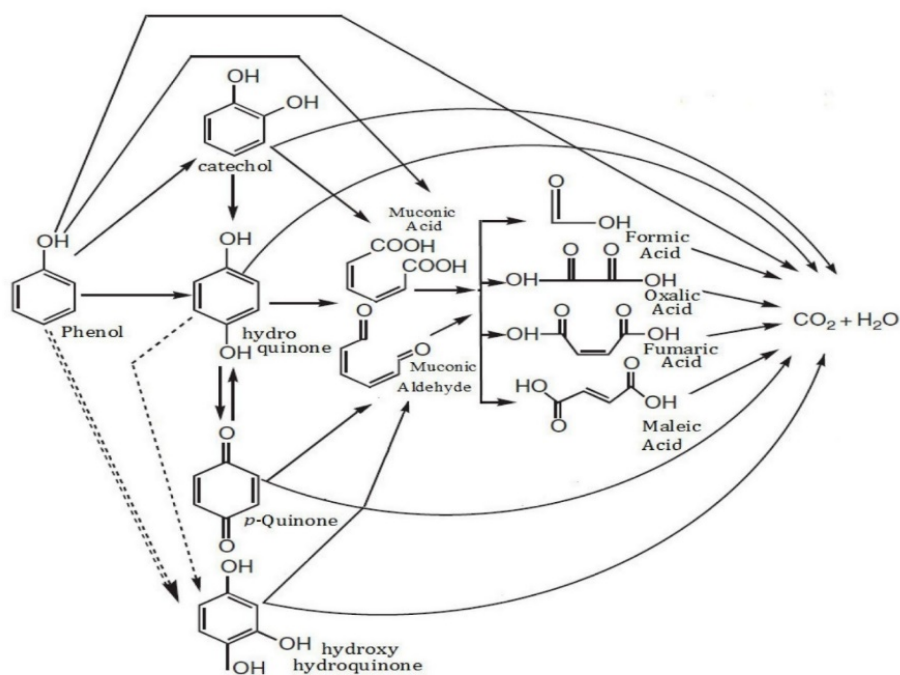


Schéma I.8 : Mécanisme de dégradation du phénol

VI. CONCLUSION

Au terme de cet aperçu bibliographique, il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. En effet, le traitement de l'eau par les procédés classiques (biologique, chimique, ...) présente des limites techniques et/ou économiques, notamment en ce qui concerne la formation d'importantes quantités de boues toxiques d'une part. D'autre part, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), malgré qu'ils ont montré leur potentiel dans le traitement des eaux chargées en polluants organiques en particulier le procédé Fenton, il présente également des limitations en pH. Au-delà d'un pH acide, le fer est susceptible de précipiter et former des résidus métalliques ce qui demande un coût supplémentaire. Pour résoudre cette problématique, la combinaison ou le couplage des POA à des procédés biologiques permet à la fois de tirer profit de leurs avantages (temps de rétention court) et de la biodégradation (faibles coûts d'opération).

Après avoir présenté d'une manière brève et sélective, les grandes lignes sur les composés phénoliques ainsi que les divers procédés de leur dégradation, tout en soulignant leurs impacts sur l'homme et sur son environnement en passant par leurs origines. Le chapitre suivant sera dédié à la description des polyoxométallates, des matériaux dotés de propriétés exceptionnelles leur conférant ainsi un large panel de domaines d'applications. Ces matériaux pourraient aussi trouver des applications dans le domaine de dégradation des polluants, entre autre le phénol.

- [1] Adel Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2015.
- [2] Annales de chimie et de physique, V. Masson (Paris), 1816 -1913.
- [3] Moamer Ehtash, « Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France, 2011.
- [4] L. Layton, « Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA », Washington Post, U.S.A, 2010.
- [5] R. Perrin, J.P. Scharff « Chimie Industrielle », Masson vol 1 : p 1136, 1993.
- [6] Société Française de Chimie « Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux », 8^{ème} édition, 2009.
- [7] INRS, « Fiche Toxicologique », 2011.
- [8] C. Marjorie, « Chimie organique moderne », Edition inter, Paris, 1977.
- [9] Alejandra Elvira Espinosa de los Monteros Reyna, « Oxydation voie humide du phénol et de l'acide acétique sur catalyseurs métalliques (Ru, Pt) supportés sur oxydes TiO₂-CeO₂ », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2013.
- [10] R. Volkamer, B. Klotz, I. Barnes, T. Imamura, K. Wirtz, N. Washida, K.H. Becker, K.U. Platt, « OH-initiated oxidation of benzene : I. Phenol formation under atmospheric conditions. », Physical Chemistry Chemical Physics vol 4 : p 1598-1610, 2002.
- [11] INERIS, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », 2005.
- [12] L. Svanberg, H. Struve, « LXIII. On the atomic weight of molybdenum and some of its compounds », The London, Edinburgh, and Dublin Philisophical Magazine and Journal of Science Third Series vol 33 : p 409-434, 1848.
- [13] Jesus Moreira del Rio, « Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water : irradiation and kinetic modeling », Thèse de Doctorat, Université Western Ontario, Canada, 2011.
- [14] O. Yahiaoui, H. Lounici, N. Abdi, N. Drouiche, N. Ghaffour, A. Pauss, N. Mameri « Treatment of olive mill waste water by the combination of ultrafiltration and bipolar electrochemical reactor processes », Chemical Engineering and Processing vol 50 : p 37-41, 2011.
- [15] M. Hamdi, « Valorisation et épuration des effluents des huileries d'olive : l'utilité de la microbiologie industrielle », Olivae vol 46 : p 20-24, 1993.
- [16] G. Tziotzios, C.N. Economou, G. Lyberatos, D.V. Veyenas, « Effect of the specific surface area and operating mode on biological phenol removal using packed bed reactors », Desalination vol 211 : p 128-137, 2007.
- [17] J-H. Tay, S.T-L. Tay, Y. Liu, K.Y. Show, V. Ivanov, « Biogranulation technologies for wastewater treatment, volume 6 », 1st edition Elsevier : p 308, 2006.

- [18] N.F. Zainudin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohammed, « Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol », *Journal of Hazardous Materials* vol 174 : p 299-306, 2010.
- [19] W.H. Glaze, J-W. Kang, D.H. Chapin, « The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and Ultraviolet radiation », *Ozone : Science & Engineering* vol 9 : p 335-352, 1987.
- [20] S. Parsons, « Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment » IWA Publishing vol 4: p 356, 2004.
- [21] A. Mokri, D. Oussi, S. Esplugas, « Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide », *Water Science and Technology* vol 35 : p 95-102, 1997.
- [22] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, « Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation », *Water Research* vol 36 : p 1034-1042, 2002.
- [23] S. Chen, D. Sun, J.S. Chung, « Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment », *Journal of Hazardous Materials* vol 144 : p 1034-1042, 2002.
- [24] S.H. Lin, C.C. LO, « Fenton process for Treatment of desizing wastewater », *Water Research* vol 31 : p 2050-2056, 1997.
- [25] C. Galey, D. Paslawski, « Elimination des micropolluants par l'ozone couplé avec le peroxyde d'hydrogène dans le traitement de potabilisation des eaux. » *L'eau, L'industrie, Les nuisances* vol 161 : p 46-49, 1993.
- [26] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des Sciences de l'Eau* vol 22 : p 535-564, 2009.
- [27] A. Mills, S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* vol 108 : p 1-35, 1997.
- [28] S.P. Merzyk, K.A. Rickman, C.M. Hirsh, M.K. Dail, J. Scheeler, T. Foust, « Chapter 9 - Advanced oxidation and reduction process radical generation in the laboratory and on a large scale : an overview », *Monitoring Water Quality* : p 227-248, 2013.
- [29] E.O. Shaner, « Augmentation of bactericidal action of germicides with ultrasound », *The Journal of the Acoustical Society of America* vol 36 : p 2238-2239, 1964.
- [30] Halima Chenini, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique 'orange g' en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2007.
- [31] Houeida Issa Hamoud, « Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton », Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2018.

- [32] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, « Degradation of chlorophenoxy acid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method », *Pesticides science* vol 55 : p 558-562, 1999.
- [33] Sihem Mouanni, « Polyoxométallates de structure Keggin, préparation, caractérisation et réactivité », Thèse de doctorat, Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie, 2018.
- [34] S. Guneyesu, S. Arayici, « Wet peroxidation of olive oil mill wastewater for sludge minimization », *Recycling and Reuse Approches for Better Sustainability* : p 267-275, 2018.
- [35] Philippe Striolo, « Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France, 1992.
- [36] M. Doré, « Chimie des oxydants et traitement des eaux », *Tech Doc Lavoisier* : p 505, 1989.
- [37] J. Wang, S. Wang, « Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants », *Chemical Engineering* vol 334 : p 1502-1517, 2018.

CHAPITRE II

Polyoxométallates

I. DÉFINITION ET FORMATION	21
II. STRUCTURES DES POLYOXOMÉTALLATES.....	22
II.1. Isopolyanions (IPA).....	22
II.2. Hétéropolyanions (HPA)	23
II.2.1. Structure d'Anderson	23
II.2.2. Structure de Wells-Dawson.....	23
II.2.3. Structure de Keggin.....	24
II.3. Autres structures	27
II.3.1. Structures dérivant des structures classiques	27
II.3.2. Structures dites géantes	27
III. PROPRIÉTÉS DES POMS	28
III.1. Propriétés acides des hétéropolyanions	28
III.2. Propriétés oxydoréductrices	29
III.3. Propriétés photophysiques.....	30
IV. STABILITÉ THERMIQUE DES POMS	30
V. MOBILITÉ DES OXYGÈNES DES POMS	31
VI. APPLICATIONS DES POMS.....	31
VI.1. En science des matériaux	32
VI.2. Dans le traitement des déchets radioactifs	32
VI.3. En catalyse.....	32
VII. APPLICATION DES POMS DANS LA DÉGRADATION DES PHÉNOLS.....	33
VIII. FACTEURS INFLUENÇANT LA DÉGRADATION DU PHÉNOL.....	36
RÉFÉRENCES	

Dans le présent chapitre il sera question de notions fondamentales sur les polyoxométallates (POMs) et leurs principales propriétés physico-chimiques. Cette démarche permettra de mieux mettre en évidence l'intérêt grandissant porté à ce type de matériaux.

GÉNÉRALITES SUR LES POLYOXOMÉTALLATES

D'abord un peu d'histoire

C'est en 1826 que la première synthèse d'un polyoxométallate (POM) fut réalisée par Berzelius, il s'agissait alors du 12-phosphomolybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}])$ [1]. En revanche, en raison des difficultés d'analyse, ils ont longtemps constitué l'un des domaines les plus confus de la chimie inorganique. Ce n'est qu'un siècle après, en 1933, que fut découverte ou isolée par diffraction des rayons X, la première structure d'un POM par le chimiste J.F. Keggin [2]. Dès lors, la chimie des POMs n'a cessé de se développer avec de nouvelles architectures inorganiques et hybrides extrêmement diverses d'où un nombre toujours grandissant de publications chaque année, passant de 30 en 1990 à plus de 600 en 2015 [3].

I. DÉFINITION ET FORMATION

Les polyoxométallates (POMs), ou polyanions, sont des clusters anioniques d'oxydes métalliques comportant des métaux de transition à hauts degrés d'oxydation. Ils sont formés par la connexion de polyèdres $\{\text{MO}_n\}$ ($M = \text{W}^{\text{VI/V}}, \text{Mo}^{\text{VI/V}}, \text{V}^{\text{V/IV}}, \dots$). Connus depuis près de deux siècles, les POMs sont non toxiques, non corrosifs et inodores [4].

Les POMs de formule générale $\text{A}^{\text{q}+}[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{\text{q}-}\text{nH}_2\text{O}$, sont constitués d'assemblages moléculaires possédant comme unité fondamentale, l'oxoanion $[\text{MO}]^{\text{n}-}$. Un POM est composé d'un hétéropolyanion (HPA) de formule $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{\text{q}-}$ qui représente la structure primaire, d'un contre ion $\text{A}^{\text{q}+}$ et d'un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation, le tout constitue la structure secondaire $\text{A}^{\text{q}+}[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{\text{q}-}\text{nH}_2\text{O}$ [5] (schéma II.1). La formation des POMs en milieu aqueux ou non aqueux est assurée par des réactions de condensations en milieu acide des unités fondamentales.

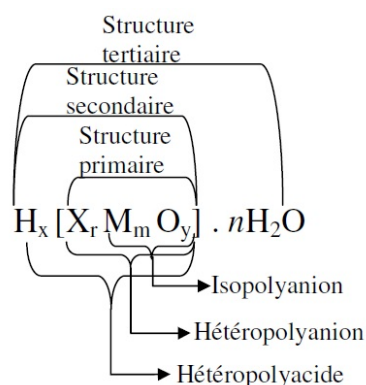


Schéma II.1 : Structure des POMs

- M : atome addenda (métal de transition de haut degré d'oxydation : Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , ...)
- X : atome central (Si^{IV} , P^{V} , B^{III} , As^{V} ... ou un élément du bloc P)

Ainsi, différentes structures se forment en fonction du pH, de la température ou de la concentration. En outre, la nature du contre-ion et même celle du solvant peut également influencer la structure [2].

II. STRUCTURES DES POLYOXOMÉTALLATES

Un grand nombre de structures de POMs ont été inventoriées en fonction du rapport M/X, dont l'unité de base est un octaèdre $\{\text{MO}_6\}$. Ainsi, ces octaèdres peuvent s'assembler de différentes manières par mise en commun de sommets, d'arêtes ou de faces d'où, une infinité de combinaisons possibles. Toutefois, les structures typiques sont celles des isopolyanions (IPAs) et des hétéropolyanions (HPAs).

II.1. Isopolyanion (IPA)

Un isopolyanion est un assemblage par condensation de groupements $\{\text{MO}_6\}$ de même nature. Les POMs de type Lindqvist de formule générale $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ [6], le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ou le paratungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ en sont quelques exemples (schéma II.2) [7].

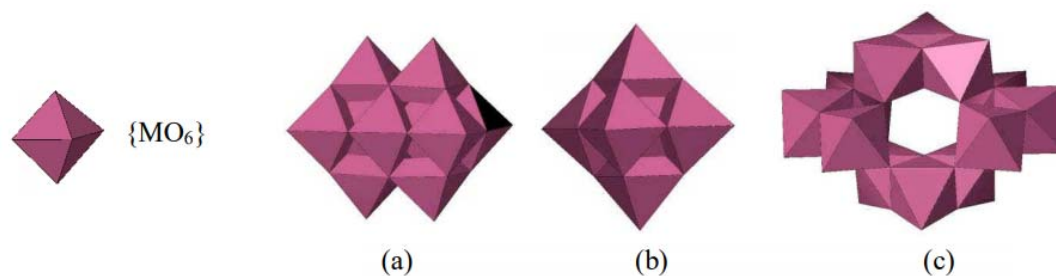


Schéma II.2 : Représentation polyédrique des isopolyoxométallates : (a) $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, (b) $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, (c) $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$

II.2. Hétéropolyanion (HPA)

L'assemblage des oxoanions $(\text{MO}_6)^{n-}$ par condensation autour d'un ou plusieurs atomes centraux X conduit à la formation de plusieurs structures différentes dont les prédominantes sont celles d'Anderson [8], de Wells-Dawson [9] ou de Keggin [10]. Les formules des différentes structures classiques sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Formules des différentes structures classiques

Structures	Formules chimiques	Rapports M/X
Lindqvist	$[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$	/
Anderson	$[\text{XM}_6\text{O}_{21}]^{n-}$	6/1
Keggin	$[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$	12/1
Wells-Dawson	$[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$	18/2

II.2.1. Structure d'Anderson

Le modèle d'Anderson ($[\text{XM}_6\text{O}_{21}]^{n-}$) découvert en 1937 [8] puis confirmé en 1948 par Evans [11], est de structure hexagonale plane. Composé d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. Le schéma II.3 est une représentation polyédrale et éclatée d'un cluster d'Anderson.

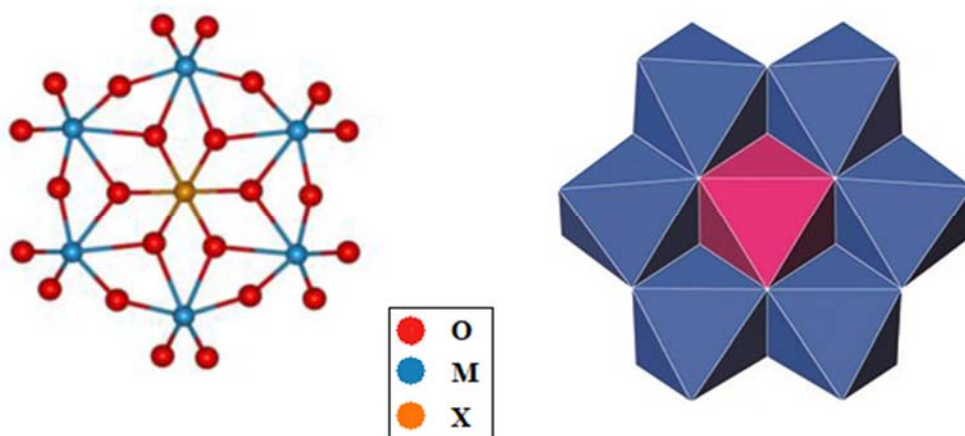


Schéma II.3 : Structure d'Anderson

II.2.2. Structure de Wells-Dawson

Découverte en 1953 [9], la structure de Wells-Dawson de formule $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ est obtenue par assemblage de deux demi-anions $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{m-}$, formés par condensation de trois groupements trimétalliques M_3O_{13} autour de l'atome central X (schéma II.4).

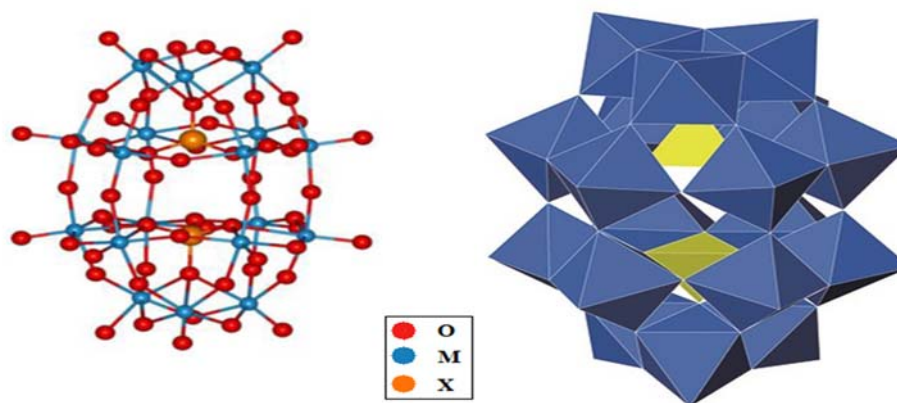


Schéma II.4 : Structure de Wells-Dawson

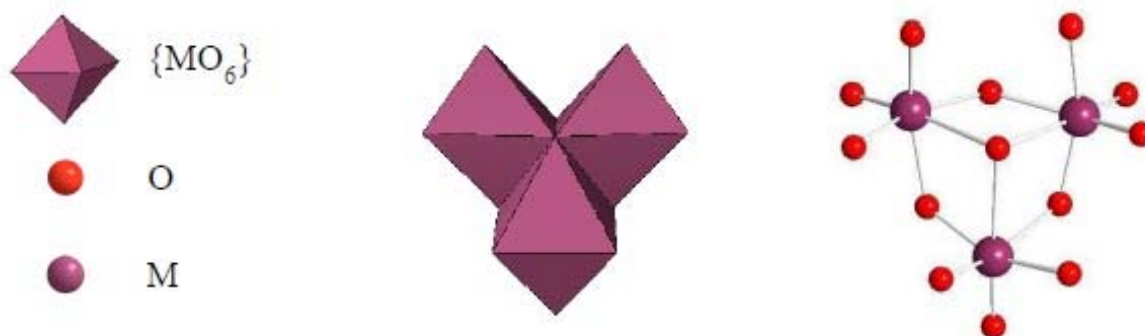
II.2.3. Structure de Keggin

La structure de Keggin de formule $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ est l'une des structures les plus étudiées. Découverte en 1933 [10] par le scientifique anglais James Fargher Keggin et fut la toute première structure des polyoxométallates. Elle se distingue des autres structures par son rapport M/X de 12/1.

Dans la suite de ce manuscrit un intérêt particulier sera porté à cette structure

a. Structure primaire

On désigne par structure primaire, la structure de l'anion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$. Dans ce modèle, d'une part l'hétéroatome (X) est lié à quatre atomes d'oxygène, formant ainsi un tétraèdre (XO_4) ; d'autre part chaque atome métallique est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre (MO_6). L'assemblage de trois octaèdres mettant deux à deux une arête en commun forme un groupe trimétallique M_3O_{13} appelé triade (schéma II.6). Ces triades sont reliées entre elles par deux sommets appartenant à deux octaèdres différents. Au total, les quatre groupements M_3O_{13} se rassemblent autour de l'hétéroatome (X) pour former l'anion de Keggin $(XO_4)M_{12}O_{36}^{n-} = [XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (schéma II.5) [7].

Schéma II.5 : Représentation polyédrique et éclatée d'une triade $\{M_3O_{13}\}$

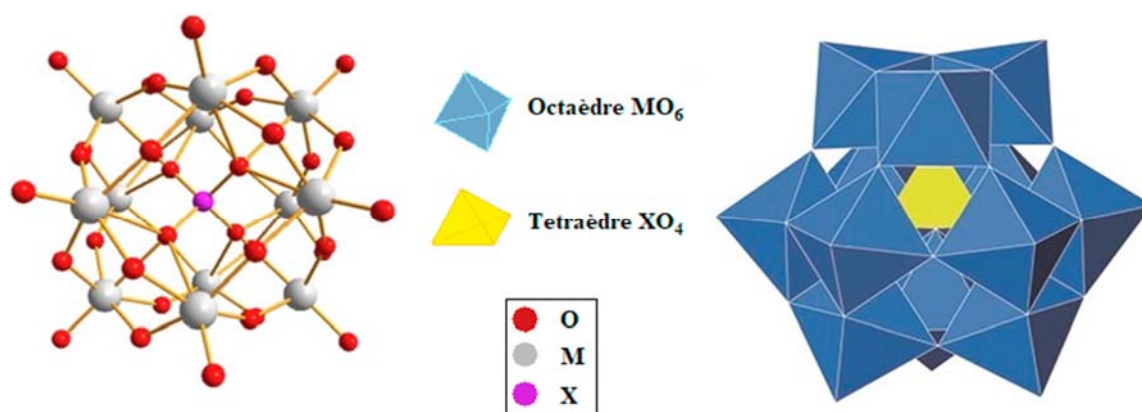


Schéma II.6 : Structure de Keggin

Il est à noter que les 40 atomes d'oxygène de la structure de Keggin ne sont pas similaires, ils sont divisés en 4 types selon leurs emplacements (liaisons), le détail est décrit dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Les différents oxygènes de la structure de Keggin

Type d'atome	Emplacement (liaison)
4 O _a	Entre l'hétéroatome (X) et les 4 triades (M ₃ O ₁₃),
12 O _b	Entre les quatre groupements M ₃ O ₁₃ (jonction par sommets)
12 O _c	Entre les trois octaèdres (MO ₆) d'une même triade (jonction par arêtes)
12 O _t	Doublement lié au métal M=O _t , nommé oxygène terminal

b. Structure secondaire et tertiaire

La structure secondaire du polyoxométallate est très sensible au nombre de molécules d'eau d'hydratation et à la nature du contre-ion [5]. En effet, les POMs se cristallisent généralement sous forme d'acides ou de sels alcalins. A basse température (4°C), les hétéropolyacides (contre ion = H), H_nXM₁₂O₄₀, se cristallisent dans un réseau cubique avec un degré d'hydratation de 29 à 30 H₂O. Ces cristaux s'effleurissent rapidement sous atmosphère ambiante pour former des hydrates plus stables (à 12 ou 13 molécules d'eau) de symétrie plus basse (triclinique) et de faible cristallinité due à la déshydratation rapide [12]. Des liaisons hydrogène entre les protons des POMs, de nature très hydratées, existants sous forme d'ions oxonium H₅O₂⁺ ou H₉O₄⁺ et les oxygènes terminaux assurent la jonction des réseaux polyanioniques [5, 13].

Quant à la structure tertiaire, elle dépend principalement des propriétés physiques des HPAs [14] (schéma II.7).

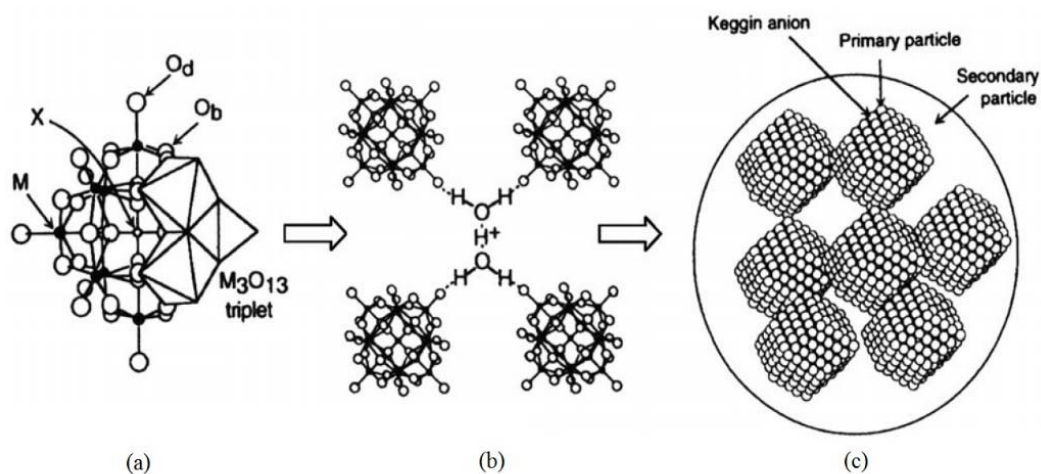


Schéma II.7 : (a) structure primaire, (b) structure secondaire, (c) structure tertiaire [15]

c. Dérivés des POMs de structure Keggin

Il existe une multitude de dérivés des structures dites classiques, tels que : les isomères, les lacunaires, les capés, les réduits, ... etc.

La structure de Keggin présente théoriquement cinq isomères notamment grâce à l'existence d'axes de symétrie ternaires. L'isomère α , le plus stable, l'isomère β [16], l'isomère γ [17], l'isomère ϵ [18] et l'isomère δ qui n'a pas encore été isolé. Le passage d'un isomère à un autre se fait par rotation d'un angle de $\pi/3$ de l'une des triades (schéma II 8).

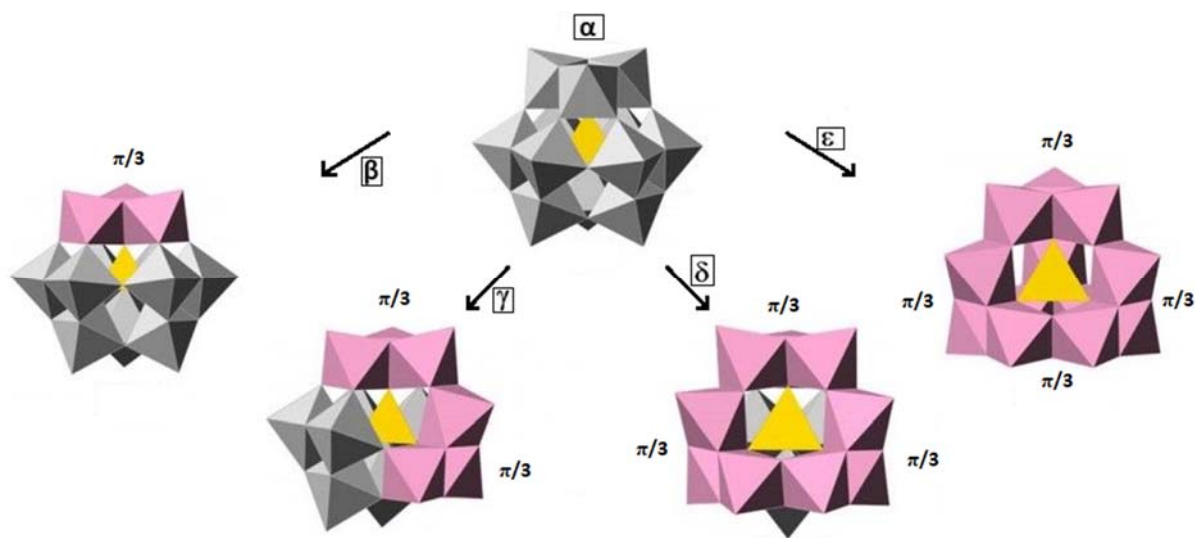


Schéma II.8 : Structures des isomères de l'anion de Keggin

Le traitement des composés de type Keggin par des solutions basiques sous des conditions spécifiques permet l'élimination d'un ou plusieurs centres métalliques, faisant ainsi apparaître de nouvelles espèces de nature lacunaires toujours de type Keggin [19] (schéma II.9).

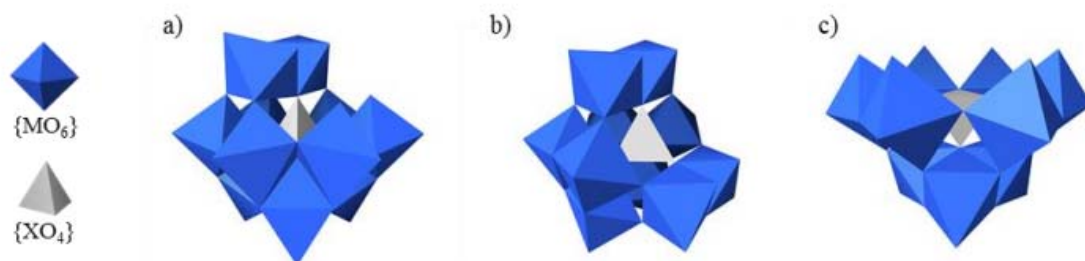


Schéma II.9 : Structures lacunaires de Keggin a) monovacante $\{XM_{11}\}$, b) divacante $\{XM_{10}\}$ et c) trivacante $\{XM_9\}$

II.3. Autres structures

II.3.1. Structures dérivant des structures classiques

De nouvelles unités, dont la structure et la composition dépendent particulièrement des conditions expérimentales et de la composition du milieu réactionnel, sont issues à partir de réactions d'espèces lacunaires de type Keggin ou Dawson. Les plus connues sont les dérivés de type « Sandwich », « Banane » et « Couronne » (schéma II.10) [20].

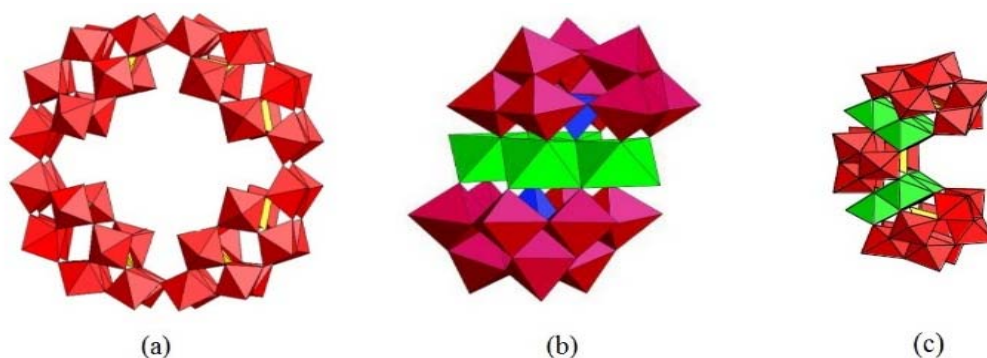


Schéma II.10 : (a) structure Couronne, (b) structure Sandwich, (c) structure Banane

II.3.2. Structures dites géantes

Comme leur nom l'indique, ce sont des structures très grandes avec des masses molaires très élevées possédant plusieurs centres métalliques (schéma II.11). Les composés les plus connus de cette catégorie sont les POMs de type Keplérate ou encore les roues géantes qui sont essentiellement des composés polyoxomolybdates, ayant en commun une brique élémentaire $\{Mo^{VI}(Mo^{VI})_5\}$, constituée d'un atome central (Mo^{VI}) dans un environnement d'une bipyramide pentagonale composée de cinq atomes Mo^{VI} en environnement octaédrique [20].

Le POM le plus spectaculaire est le $\{\text{Mo}_{368}\}$ surnommé citron bleu (Blue lemon) ou hérisson (Hedgehog) [20].

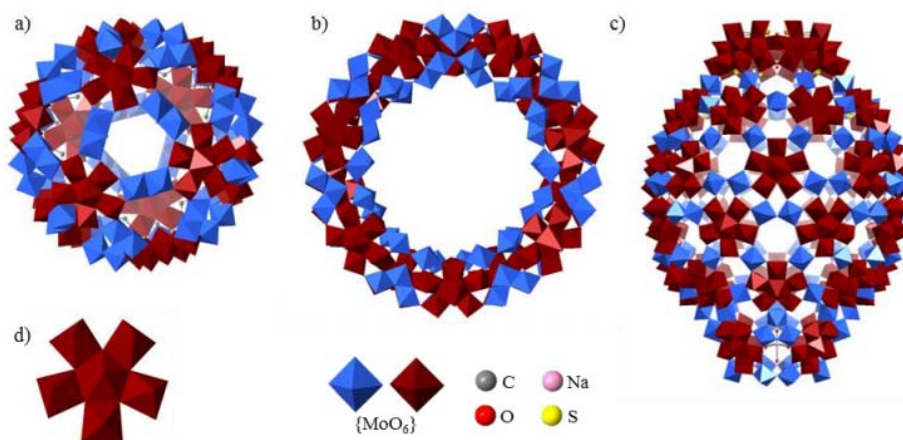


Schéma II.11 : Structures géantes : a) $\{\text{Mo}_{132}\}$, b) $\{\text{Mo}_{154}\}$, c) $\{\text{Mo}_{368}\}$, d) Représentation de l'unité pentagonale $\{\text{M}(\text{M})_5\}$

La diversité des produits formés est encore augmentée en effectuant des condensations en présence d'autres éléments. En fait, la majorité des éléments du tableau périodique peuvent être incorporés dans les POMs. Cette souplesse dans la synthèse permet d'ajuster virtuellement toutes les propriétés des POMs, que ce soient leur structure, leur charge, leur acidité, leur propriétés redox, magnétiques ou biologiques. Il résulte de cette diversité de propriétés une diversité d'applications de POMs envisagées ou réalisées qui couvrent des domaines aussi différents que les sciences des matériaux ou la pharmacologie.

III. PROPRIÉTÉS DES POMs

Les POMs de structure Keggin possèdent de nombreuses propriétés intéressantes aussi bien sur le plan fondamental que sur le plan pratique, fonction de leurs structures et de leurs compositions. De plus, ils ont l'avantage d'être non-volatils, peu odorants et facilement conditionnables.

III.1. Propriétés acides des hétéropolyanions

- En solution aqueuse, les hétéropolyacides exhibent principalement une acidité de Brönsted plus forte que celle des acides minéraux (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , ...). Cette force d'acidité est due à la dispersion de la charge négative sur tous les atomes d'oxygène du polyanion [21]. Ils sont ainsi solubles en milieux aqueux et organiques selon la nature du contre ion et du solvant, ce qui en fait des composés stables en solution. Cette stabilité favorise leur utilisation dans les réactions de catalyse homogène.

Avec une faible densité de charge et une importante polarisabilité, les polyoxoanions en font des bases très molles.

Un classement d'ordre d'acidité en solution a été effectué pour les acides suivants :



Toutefois ces comparaisons demeurent controversées dans la mesure où la solvatation des ions n'est jamais prise en compte. De plus ces échelles, réalisées en solution et fortement dépendantes du solvant, rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

- A l'état solide, les hétéropolysels présentent également des propriétés acides soit de Brønsted, soit de Lewis lorsque le contre-ion est un acide de Lewis. Mais il est difficile de déterminer l'acidité des solides en dépit du grand nombre de méthodes disponibles telles que l'adsorption d'une base (pyridine ou ammoniac) qui doivent être appréciées avec beaucoup de précautions car il est difficile d'éviter une réaction d'hydrolyse partielle de l'anion, même à l'état solide lors de ces adsorptions.

L'acidité des sels s'évalue d'une double façon : par le degré de substitution des protons par le cation métallique d'une part (nombre de sites), et par le degré d'acidité intrinsèque du cation métallique hydraté d'autre part (force des sites). Ainsi, les propriétés acides des POMs peuvent donc être contrôlées par :

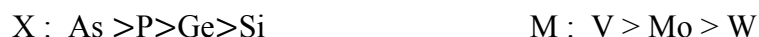
- ❖ Le choix des éléments constituant le polyanion ;
- ❖ La neutralisation partielle des protons : sels acides ;
- ❖ Le choix du contre-ion.

III.2. Propriétés oxydoréductrices

En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W, ...) et de l'atome central (P, Si, ...).

Les POMs oxydés, contenant seulement des ions métalliques de configuration d^0 , sont incolores ou jaunes, alors que les POMs réduits, contenant des centres d^1 ou d^2 , ont une coloration très intense, le plus souvent bleue d'où la nomination hétéropolybleus. Cette couleur bleue du molybdène résulte des transition d-d et des transitions d'intervalence. Lors de leurs réductions, ces derniers 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, ce qui en fait des catalyseurs exceptionnels d'intérêt potentiel.

Des classements de potentiel d'oxydoréduction des POMs en fonction de la nature de l'hétéroatome ou de la nature du métal M ont conduit à l'ordre suivant [13, 23, 24] :



Il est à noter qu'aussi bien les propriétés redox que les propriétés acides des HPAs peuvent être modulées et choisies à volonté en agissant sur certains paramètres, notamment la composition du HPA et celle du milieu.

III.3. Propriétés photophysiques

Les POMs ont également des propriétés de nature photophysiques à l'origine et à la base des applications électrochromes [25]. En effet, la réduction et par conséquent la coloration bleue peut également être induite par une activation photochimique. Les applications technologiques développées actuellement utilisent en général des films de WO_3 [26, 27].

De plus, la complexation de lanthanides (Eu) par des POMs lacunaires permet d'accéder à des composés fluorescents. Le POM joue un double rôle dans ce cas. Premièrement, il empêche la coordination de molécules d'eau sur le lanthanide, ce qui évite la relaxation non radiative. Deuxièmement, il y a un transfert d'énergie de l'absorption de la bande LMCT WO vers le lanthanide, ce qui augmente l'excitation. Ces phénomènes sont le plus fréquemment observés à l'état solide, mais dans certains cas également en solution [28]

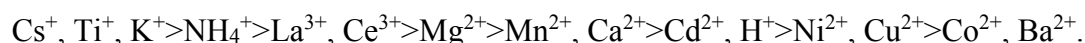
IV. STABILITÉ THERMIQUE DES POMS

La stabilité thermique des matériaux d'une manière générale est un paramètre essentiel en catalyse entre autre 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 en particulier dans le domaine des POMs. Pourtant, la température de décomposition des hétéropolyacides et de leurs dérivés est de 340°C [29].

Les HPAs se stabilisent avec un haut degré d'hydratation ($30\text{H}_2\text{O}$). 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. Selon le type de l'HPA, cette eau d'hydratation peut être éliminée entre la température ambiante jusqu'à 150°C [30].
- ❖ L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre. Cette eau est généralement éliminée entre 150°C et 250°C .

Au-delà de ces températures, l'acide se décompose en oxyde [22]. Un ordre de stabilité selon la nature du contre ion est établi comme suit [31] :



V. MOBILITÉ DES OXYGÈNES DES POMS

Une des particularités des POMS, sur laquelle nous voulons nous appuyer lors de cette étude est la disponibilité d'espèces d'oxygène mobile à leur surface. Ce qui permet l'insertion nucléophile de l'oxygène du POM dans le substrat activé comme l'hydrocarbure. 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 la décomposition structurale, le catalyseur doit se réoxyder. C'est l'oxygène gazeux qui va remplacer l'oxygène de surface perdu. Le POM a également pour rôle l'activation du dioxygène gaz et sa transformation en espèces O^{2-} .

Les POMS les plus revendiqués dans ce genre de réactions (oxydo-réduction) sont ceux à base de P/Mo, conséquence de la plus grande réactivité de la liaison Mo-O par rapport aux composés P/W, Si/Mo ou Si/W. Dans le but d'améliorer l'activité catalytique, par renforcement des propriétés redox, de l'acide 12-molybdophosphorique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$), pratiquement tous les brevets revendiquent l'utilisation de vanadium et de cuivre et même de l'arsenic [32].

Par ailleurs, une trop forte mobilité d'espèces O^{2-} en provenance de l'hétéropolyanion peut entraîner son évolution irréversible vers des espèces polyoxo, soit inactives, soit trop oxydantes. Dans le cas de l'utilisation de H_2O_2 au lieu d' O_2 , ces espèces polyoxo deviennent des peroxy et semblent être très actives dans les réactions d'oxydation des substrats organiques [33]. D'où l'intérêt porté aux systèmes POM- H_2O_2 dans le cadre de cette étude.

VI. APPLICATIONS DES POMS

La famille des composés polyoxométalliques est de plus en plus étudiée, notamment grâce à la facilité de leur fonctionnalisation conduisant à des architectures inorganiques et hybrides extrêmement diverses. Ils trouvent ainsi des applications dans des domaines très variés allant de la catalyse au magnétisme en passant par la médecine, la biologie, les nanotechnologies, la science des matériaux, l'électrochimie, les polymères conducteurs et non-conducteurs, le blanchissement de la pulpe de papier, l'analyse clinique, la chimie alimentaire le traitement des déchets radioactifs, le traitement des eaux usées, ... etc. Les hétéropolycomposés peuvent également agir comme retardateurs de flamme pour le bois et d'autres matériaux tels que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

Notre intérêt s'est porté principalement sur l'utilité ou l'apport des POMs en catalyse en passant par quelques applications en science des matériaux et en traitement des déchets.

VI.1. En science des matériaux

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques liquides à base d'isopolymolybdates d'ammonium [34] est l'un des progrès les plus importants connus ces dernières années. De plus, il s'est avéré que les POMs pourraient être intéressants pour la conversion et le stockage de l'énergie lumineuse [35] et que des cellules de stockage photoélectrochimique performantes pouvaient être obtenues en associant les HPAs avec des semi-conducteurs de type lamellaires [36].

VI.2. Dans le traitement des déchets radioactifs

Les POMs sont également utilisés dans le secteur du traitement des déchets radioactifs. En effet, ils ont la capacité de séparation, d'absorption et d'adsorption des actinides présents dans les réservoirs d'effluents de déchets radioactifs qui est un problème important. Ils peuvent aussi stabiliser l'état d'oxydation hautement réactif de l'américium, du curium, du berkélium et du californium [37].

VI.3. En catalyse

Atouts des POMs pour la catalyse

Les POMs possèdent :

- ❖ Une diversité de structures et architectures particulières ;
- ❖ De nombreux sites actifs potentiels ;
- ❖ Des atomes d'oxygène en surface qui peuvent servir de donneur d'électrons ;
- ❖ Des protons acides en surface ;
- ❖ Des centres métalliques à caractère acide de Lewis ;
- ❖ Un très faible impact environnemental.

Les POMs peuvent :

- ❖ Etre utilisés aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène ;
- ❖ Etre utilisés en catalyse acide et en catalyse redox ;
- ❖ Etre solubilisés dans différents solvants polaires ou aqueux ;
- ❖ Etre fonctionnalisés (hybridés) ;
- ❖ Acquérir une chiralité par association avec des contre-ions ou des ligands organiques chiraux ;

- ❖ Etre incorporés dans des matériaux de nature variée (MOFs, semi-conducteurs, oxydes, polymères, ...);
- ❖ Etre supportés sur divers supports.

C'est pourquoi près de 80-85 % des brevets et des publications abordant l'application des HPAs appartiennent au domaine de la catalyse. En voici juste quelques exemples de ces applications :

- **Catalyse homogène**
 - ❖ La déshydrogénation oxydante du cyclohexane [38] ;
 - ❖ Oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone [39] ;
 - ❖ L'époxydation des alcènes avec le peroxyde d'hydrogène [40] ;
 - ❖ L'oxydation de la cyclohexanone en acide adipique [2].
- **Catalyse hétérogène**
 - ❖ L'alkylation et l'acylation [22] ;
 - ❖ L'oxydation des alcanes [41] et des alcènes [42].
- **Photocatalyse**
 - ❖ Dégradation de colorants azoïques [43] ;
 - ❖ Réduction d'ions métalliques [44].
- **Electrocatalyse**
 - ❖ Réduction de l'oxygène en eau [45] ;
 - ❖ Activation électrochimique de surface de matériaux d'électrode [46].

Etant donné que l'objectif principal de ce projet serait la dégradation des composés phénoliques en présence de la matrice POM-H₂O₂, il serait donc intéressant d'avoir une idée sur le mode d'action des POMs dans ce genre de réactions de dégradation (d'oxydation).

VII. APPLICATION DES POMs DANS LA DÉGRADATION DES PHÉNOLS

Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre 1, le phénol est largement produit et utilisé dans l'industrie. C'est l'un des polluants communs de l'eau, que l'on trouve dans les effluents de divers procédés industriels. De ce fait, la recherche et le développement de procédés de dégradation de ce dernier est toujours une question d'actualité.

D'autre part, malgré les multiples propriétés surprenantes des POMs, largement décrites dans ce chapitre, en particulier leur super pouvoir oxydant, la réversibilité des processus, la possibilité de moduler leurs propriétés selon les besoins de la réaction, très peu de travaux ont été publiés quant à leur application dans le domaine de la dégradation des composés phénoliques. A notre connaissance, seuls ces quelques travaux ont été réalisés dans cette optique.

▪ En 2015, A. Balaska [47] a réalisé une thèse de doctorat dont le but principal est l'utilisation des hétéropolyacides de type Dawson comme catalyseurs pour la photodégradation du phénol, par un rayonnement UV à 245 nm, en milieu aqueux.

Il a testé les systèmes catalytiques suivants :

- ❖ $H_{3,5}Co_{2,5}P_2W_{18}O_{61}, 16H_2O$;
- ❖ $H_{3,5}Cs_{2,5}P_2W_{18}O_{62}, 19H_2O$;
- ❖ $H_7VP_2W_{17}O_{62}, 14H_2O$;
- ❖ $H_5FeP_2W_{12}Mo_6O_{61}, 10H_2O$.

Les tests de dégradation sont réalisés à température ambiante dans un réacteur photochimique. Les principaux résultats obtenus lors de cette étude étaient prometteurs et mettaient en avant l'effet bénéfique de la présence du POM dans le milieu réactionnel sur la photodégradation du substrat.

Ainsi, avec une concentration initiale en phénol de 1,06 mM et à pH=2 (valeur optimale) et pour des concentrations optimales en HPA de $10^{-3}M$, la dégradation du phénol atteint les 100%, dégradation totale, en 40 à 45 min.

Les HPA à base de vanadium et de césium ont montré une efficacité catalytique relativement meilleure en comparaison avec les autres catalyseurs.

De même, la minéralisation du phénol s'est avéré meilleure en présence des HPAs à base de V et Cs à savoir un taux de minéralisation de l'ordre de 89,28% et 84,55% respectivement après un temps d'irradiation de 2h.

Lors de cette étude une séquence réactionnelle a été proposée comme mécanisme à cette dégradation. Ainsi, la dégradation du phénol donne d'abord le catéchol en tant que produit intermédiaire hydroxylé primaire pouvant se transformer par la suite en produit intermédiaire secondaire entièrement hydroxylé, l'hydroquinone. Cette étape est suivie par la fragmentation du phénol dihydroxylé pour former d'abord des aldéhydes qui se dégradent ensuite en acides carboxyliques tels que l'acide oxalique, l'acide maléique, l'acide fumarique, ...etc., qui sont par la suite minéralisés pour former les produits finaux : CO_2 et H_2O [48].

▪ Toujours en 2015, un binôme de master de l'université de Bouira [49] a abordé le thème de l'oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les polyoxométallates lors de son stage de fin de cycle de master 2 en chimie durable et environnement. Dans cette étude, il s'agissait de l'évaluation de l'efficacité catalytique d'une série de POMs de structure

Keggin, de formule $TBAPMo_{11}M$ ($M : V, Fe$ et Mn) dans la réaction de dégradation du phénol, prise comme molécule prototype, par le H_2O_2 .

La réaction est réalisée en milieu aqueux dilué dans des conditions douces de température et pression ($50\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm) en milieu acide ($\text{pH}=3$). $3,4\text{ mL}$ de peroxyde d'hydrogène de concentration $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ sont ajoutés au phénol.

Les résultats obtenus lors de ce projet montrent que le vanadium améliore sensiblement la dégradation, elle atteint les 98% dans ces conditions : $\text{pH} = 3.4$, $\text{PhOH:H}_2\text{O}_2 = 1:16$.

- En 2018, Xiahua Zhong et collaborateurs [50] ont examiné l'efficacité d'une nouvelle famille de matériaux à base de POMs ayant comme hôte des MOFs. Ces hybrides cristallins POM@MOFs de nature nanométriques (nanoparticules) à double sites actifs, ont été testés pour la première fois dans l'oxydation catalytique du phénol.

Le protocole choisi dans cette étude est basé sur l'oxydation catalytique par voie humide. Les conditions opératoires optimisées sont : une température de $35\text{ }^\circ\text{C}$, $0,020\text{ g}$ soit $0,0036\text{ mmol}$ du catalyseur, 10 mL de phénol (200 mg/L) et 3 mL de H_2O_2 (30%) pendant 1 h .

Des résultats spectaculaires ont été obtenus. 97 % de dégradation et de minéralisation ont été atteints en 1 heure de réaction. De plus, le système POM@MOFs à base de cuivre, noté NENU-3N¹, s'est avéré actif pendant 5 cycles d'utilisation consécutifs sans perte d'activité.

Dans le cadre de cette étude, la détermination des espèces actives a été également explorée. Seul le radical HO^\bullet s'est montré indispensable à cette dégradation.

Les auteurs ont aussi proposé un mécanisme réactionnel à cette dégradation par combinaison entre leurs résultats et ceux déjà existants dans la littérature.

Dans un premier temps, les réactifs (phénol et H_2O_2) sont adsorbés sur le NENU-3N¹, puis le H_2O_2 est activé par les effets synergiques des sites actifs des MOF et des POM pour générer des radicaux hydroxyles HO^\bullet et des POM peroxy. Ainsi, les molécules de phénol sont oxydées par le radical HO^\bullet . Cette dégradation est initiée par les peroxy POMs. Il est à noter que les POMs peuvent être oxydées en peroxy-POMs par H_2O_2 , ce qui a été certifié dans de nombreux processus d'oxydation catalysés par les POMs [2, 51]. Le phénol est d'abord oxydé en intermédiaires aromatiques, la benzoquinone, puis en intermédiaires d'acides organiques à chaîne courte, tels que l'acide oxalique, formique, acétique et malonique. Les intermédiaires disparaissent ou s'oxydent en CO_2 et en H_2O . Cependant, certains des acides organiques à chaîne courte sont réfractaires à l'oxydation.

Comme l'objectif principal de ce projet de master serait l'utilisation du système POM-H₂O₂ dans les procédés de dépollution, en particulier dans l'oxydation du phénol et afin de faciliter la tâche au chercheur qui entreprendra la partie expérimentale. On a jugé utile de faire une petite mise au point sur les facteurs qui peuvent influencer cette dégradation en se basant sur des données de la littérature.

VIII. FACTEURS INFLUENÇANT LA DÉGRADATION DU PHÉNOL

Comme toutes réactions d'oxydation en phase homogène, en plus de la nature et de la composition du catalyseur, la dégradation du phénol découle de plusieurs autres paramètres réactionnels.

- Le pH qui se trouve être un paramètre essentiel pour la stabilité du POM, reste un paramètre à ne pas négliger. En effet, il a été démontré qu'à des pH élevés (milieu basique) le POM se décompose et ne réagit plus avec le substrat et de ce fait, les composés organiques ne sont plus dégradés [47]. Un milieu acide est recommandé pour une activité optimale.
- Comme on l'a vu précédemment, les POM peuvent être modulés en fonction des besoins des procédés. En effet, leur nature, leur structure et leur composition influent véritablement sur le déroulement des réactions. Généralement les structures de type Keggin, sont les plus appropriées pour ce type de réactions, ajouté à cela, les composés molybdiques ou tungstiques se trouvent être meilleurs que les autres homologues [2].
- La manière d'ajout de l'oxydant H₂O₂ dans le milieu réactionnel a aussi une grande influence sur le déroulement de la réaction. Deux façons sont utilisées, l'ajout progressif ou l'ajout direct en une seule fois, ce qui peut avoir un effet différent [33].
 - Le rapport molaire entre le substrat et l'oxydant ainsi que le catalyseur.
 - Le temps d'une réaction est toujours à prendre en compte.
 - La présence ou non de lumière (rayonnement UV) est un autre facteur à prendre en considération, en vue de la réactivité de l'oxydant en sa présence.

Après avoir fait le point de la question des POMs en terme de structures, formation, propriétés et applications, l'étape suivante est réservée à l'étude du système POM-H₂O₂ dans les réactions d'oxydation de substrats organiques.

- [1] D. Seebach, « Organic synthesis - Where now ? », *Angewandte Chemie International Edition in English* vol 29 : p 1320-1367, 1990.
- [2] Dahbia Amitouche, « Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [3] Données Web of Science en Avril 2016.
- [4] J. Alcaniz-Monge, G. Trautwein, M. C. Roman-Martinez, « Effect of counteranion of ammonium salts on the synthesis of porous nanoparticles $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ », *Solid State Sciences* vol 13 : p 30-37, 2011.
- [5] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, « catalytic chemistry of heteropoly compounds » *Advances in Catalysis* vol 41 : p 113-252, 1996.
- [6] I. Lindqvist, « On the Structure of the Paratungstate Ion. », *Acta Crystallographica* vol 5 : p 667-670, 1952.
- [7] Loïc Parent, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques hybrides à base de polyoxométallates : application à l'électro-catalyse », Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2015.
- [8] J.S. Anderson, « Constitution of the poly-acids. », *Nature* vol 140 : p 850, 1937.
- [9] B. Dawson, « The structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate, $\text{K}_6(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. », *Acta Crystallographica* vol 6 : p 113-126, 1953.
- [10] J.F. Keggin, « Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid », *Nature* vol 132 : p 351, 1933.
- [11] H.T. Evans Jr, « The Crystal structures of ammonium and potassium molybdotellurates », *Journal of the American Chemical Society* vol 70 : p 1291-1292, 1948.
- [12] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, « Polyoxometalates catalyst materials : X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids $\text{H}_{3+x}\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40} \cdot 13-14\text{H}_2\text{O}$ (M = Mo, W, x = 0-1) », *Journal of Materials Chemistry* vol 2 : p 971-978, 1992.
- [13] E.I. Garcia-Lopez, G. Marci, L. Palmisano, *Heterogeneous Photocatalysis* (2016).
- [14] Damien Hueber « Design, synthèse et application de nouveaux catalyseurs d'or (I) et d'or (III) », Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, 2015.
- [15] G. Marci, E.I. Garcia-Lopez et L. Palmisano « Heteropolyacid-Based Materials as Heterogeneous Photocatalysts » *European Journal of Inorganic Chemistry* vol 2014 : p 21-35, 2014.

- [16] K.Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, « The crystal structure of β - $K_4SiW_{12}O_{40} \cdot 9H_2O$, containing an isomer of the Keggin ion. », Bulletin of the Chemical Society of Japan vol 48 : p 3146-3151, 1975.
- [17] A. Teze, E. Cadot, V. Beraud, G. Herve, « About the Keggin isomers : Crystal structure of $[N(C_4H_9)_4-\gamma-[SiW_{12}O_{40}]_n]$, the γ -isomer of the Keggin ion. Synthesis and ^{183}W NMR characterization of the mixed γ - $[SiMo_2W_{10}O_{40}]^{2-}$ (n=4 or 6) », Inorganic Chemistry vol 40 : p 2000-2004, 2001.
- [18] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Secheresse, « $[\epsilon-PMo_{12}O_{36}(OH)_4\{La(H_2O)_4\}_4]^{5+}$: The first ϵ - $PMo_{12}O_{40}$ Keggin ion and its association with the two-electron-reduced α - $PMo_{12}O_{40}$ isomer », Angewandte Chemie International Edition vol 41 : p 2398-2401, 2002.
- [19] L.C.W. Baker, V.S. Baker, K. Eriks, M.T. Pope, M. Shibata, O.R. Rollins, J.H. Fang, L.L. Kok, « A new general structural category of heteropolyelectrolytes. Unusual magnetic and thermal contraction phenomena », Journal of the American Chemical Society vol 88 : p 2329-2331, 1966.
- [20] Floriant Doungmene, « Molécules et matériaux à base de polyoxométallates pour l'énergie et l'environnement », Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, France, 2014.
- [21] A. Mylonas, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, « Contribution to water purification using polyoxometalates. Aromatic derivatives, chloroacetic acids », Journal of Molecular Catalysis A : Chemical vol 114 : p 191-200, 1996.
- [22] Sadia Mansouri, « Etude cinétique et mécanistique de la réaction d'oxydation directe du méthane en produits oxygénés », Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2014.
- [23] S. Herrmann, « New synthetic routes to polyoxometalate containing ionic liquids » Springer, 2015.
- [24] T. Ueda, J. Nambu, H. Yokota, M. Hojo, « The effect of water-miscible organic solvents on the substitution reaction of Keggin-type heteropolysilicates and germanates with vanadium(V) ion », Polyhedron vol 28 : p 43-48, 2009.
- [25] T. Yamaze, « Photo- and Electrochromism of polyoxometalates and related materials », Chemical Reviews vol 98 : p 307-326, 1998.
- [26] W.H. Lai, J. Shieh, L.G. Teoh, I.M. Hung, C.S. Liao, M.H. Hon, « Effect of copolymer and additive concentrations on the behaviors of mesoporous tungsten oxide », Journal of Alloys and Compounds vol 396 : p 295-301, 2005.
- [27] C.G. Granqvist, E. Avendano, A. Azen, « Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances », Thin Solid Films vol 442 : p 201-211, 2003.
- [28] Bernold Hasenknopf, « Polyoxométallates fonctionnalisés : de l'assemblage supramoléculaire vers les nanobiotechnologie », Thèse d'habilitation, Université Pierre et Marie Curie, France, 2005.

- [29] E. Cadot, V. Béreau, B. Marg, S. Halut, F. Sécheresse, « Syntheses and characterization of γ -[SiW₁₀M₂S₂O₃₈]⁶⁻ (M = Mo^V, W^V). Two Keggin oxothio heteropolyanions with a metal-metal bond », *Inorganic Chemistry* vol 35 : p 3099-3106, 1996.
- [30] C. Marchal-Roch, J.M.M. Millet, « Phosphomolybdic heteropolycompounds as oxidatin catalysts. Effect of transition metals as counter ions », *Compte Rendu de l'Académie des Sciences Serie II* vol 5 : p321-329, 2001.
- [31] Ai Mamoru, « Effects of cations introduced into 12-molybdophosphoric acid on the catalyst properties », *Applied catalysis* vol 4 : p 245-256, 1982.
- [32] M. Akimoto, H. Ikeda, A. Okabe, E. Echigoya, « 12-heteropolymolybdates as catalysts for vapor-phase oxidative dehydrogenation of isobutyric acid : 3. Molybdotungstophosphoric and molybdovanadophosphoric acids », *Journal of Catalysis* vol 89 : p 196-208, 1984.
- [33] D. Amitouche, M. Haouas, T. Mazari, S. Mouanni, R. Canioni, C. Rabia, E. Cadot, C. Marchal-Roch, « The primary stages of polyoxomolybdate catalyzed cyclohexanone oxidation by hydrogen peroxide as investigated by in situ NMR. Substrate activation and evolution of the working catalyst », *Applied Catalysis A, General* Vol 561 : p 104-116, 2018.
- [34] T. Yamase, T. Ikawa, « Production of hydrogen by photogalvanic cell. Part 2. pH dependence of alkylammonium molybdate system », *Inorganica Chimica Acta* vol 45 : p L55-L57, 1980.
- [35] D. Dimotikali, E. Papaconstantinou, « Photochemistry of heteropoly electrolytes : the 1:12 tungstates », *Inorganica Chimica Acta* vol 87 : p 177-180, 1984.
- [36] B. Keïta, L. Nadjo, « L'interface semiconducteur-électrolyte II – Application de quelques acquis des études de l'interface semiconducteur-électrolyte à la construction de photopiles rechargeables », *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* vol 85 : p 227-234, 1988.
- [37] Rosa Ngo Biboum Bimbong, « Polyoxométallates et chimie verte : molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, France, 2011.
- [38] S. Hocine, C. Rabia, M. Fournier, M.M. Bettahar, « Etudes cinétique et mécanistique de la déshydrogénation oxydante du cyclohexane sur Cs_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo₁₂O₄₀ », *Comptes Rendus Chimie* vol 10 : p 637-643, 2007.
- [39] W. Kanjina, W. Trakarnpruk, « Oxidation of cyclohexane and ethylbenzene by hydrogen peroxide over co-substituted heteropolytungstate catalyst », *Journal of Metals, Materials and Minerals* vol 20 : p 29-34, 2010.
- [40] M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafi, A. Amoli, « Boehmite nano-particles functionalized with silylpropylamine-supported Keggin-type heteropolyacids: catalysts for epoxidation of alkenes », *Applied Organometallic Chemistry* vol 32 : p e4011, 2018.

- [41] L. Dermeche, R. Thouvenot, S. Hocine, C. Rabia, « Preparation and characterization of mixed ammonium salts of Keggin phosphomolybdate », *Inorganica Chimica Acta* vol 362 : p 3896-3900, 2009.
- [42] S. Benadji, P. Eloy, A. Léonard, B.L. Su, C. Rabia, E.M. Gaigneaux, « Preparation of CMI-1 supported $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ for the selective oxidation of propylene », *Studies in Surface Science and Catalysis* vol 175 : p 665-669, 2010.
- [43] Delphine Schaming, « Assemblage hybrides porphyrines – polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique », Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, France, 2010
- [44] A. Troupis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, « Photocatalytic reduction of metals using polyoxometallates: recovery of metals or synthesis of metal nanoparticles », *Comptes Rendus Chimie* vol 9 : p 851-857, 2006.
- [45] B. Keita, M. Benaïssa, L. Nadjo, R. Contant, « Dioxygen and hydrogen peroxide electrocatalytic reduction: evidence for a cooperativity of Mo and Cu centres in substituted heteropolyanions », *Electrochemistry Communications* vol 4 : p 663-668, 2002.
- [46] B. Keita, L. Nadjo, R. Parsons, « Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates: Part IV. Further details and kinetic aspects of the h.e.r. on the modified electrodes », *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* vol 258 : p 207-218, 1989.
- [47] Adel Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2015.
- [48] A. Balaska, M.E.H. Samar, A.Grid, « Phenol photodegradation process assisted with Wells-Dawson heteropolyacids », *Desalination and Water Treatment* vol 54 : p 382-392, 2015.
- [49] Salima Ben Bouabdellah, Malika Abbas, « Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les polyoxométallates », Mémoire de fin d'études master, Université Akli Mohand Oulhadj Bouira, Algérie, 2015.
- [50] X. Zhong, Y. Lu, F. Luo, Y. Liu, X. Li, S. Liu, « A nanocrystalline POM@MOFs catalyst for the degradation of phenol : effective cooperative catalysis by metal nodes and POM guests », *Chemistry – A European Journal* vol 24 : p 3045-3051, 2018.
- [51] Sihem Mouanni, « Polyoxométallates de structure Keggin, préparation, caractérisation et réactivité », Thèse de Doctorat, Université des Science et de la Technologie Houari Boumediene, Algérie, 2018.

CHAPITRE III

Couplage POM-H₂O₂

I. DÉFINITION DES COMPLEXES PEROXOMÉTALLIQUES.....	37
II. FORMATION DES ESPÈCES PEROXO	37
III. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES.....	38
IV. APPLICATION DES ESPÈCES PEROXOMÉTALLIQUES DANS LES RÉACTIONS D'OXYDATION	39
RÉFÉRENCES	

Dans ce troisième chapitre, la combinaison POM-H₂O₂ sera examinée de plus près afin de mieux comprendre son efficacité dans les protocoles d'oxydation de substrat organique.

I. DÉFINITION DES COMPLEXES PEROXOMÉTALLIQUES

Ce sont des espèces qui se forment avec l'action du H₂O₂ sur un métal de transition (schéma III.1) [1]. A titre d'exemple lorsque les POMs s'oxydent en présence du peroxyde d'hydrogène, ceux-ci donnent naissance à ces complexes peroxy.

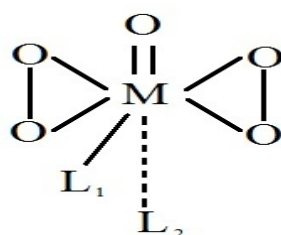


Schéma III.1 : Exemple de complexe peroxométallique

Avec :

- ❖ M : Mo^{VI}, W^{VI}, ...
- ❖ L₁ : HMPT, DMF, ...
- ❖ L₂ : H₂O, Py, ...

Ces complexes se forment assez facilement en présence de POMs ayant un métal de transition de type molybdique (Mo^{VI}) ou tungstique (W^{VI}) [2]. Ces complexes présentent une coordination de 7 et possèdent une structure proche d'une bipyramide à base pentagonale [3].

II. FORMATION DES ESPÈCES PEROXO

Les complexes peroxométalliques se forment par action des peroxydes sur des centres métalliques selon le schéma suivant :

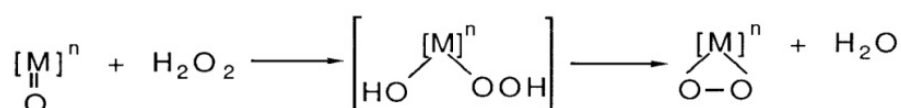


Schéma III.2 : Formation des espèces peroxy

Il a été rapporté dans la littérature [4] que les POMs de type Keggin tel que le H₃[PM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ (M = Mo, W, V, ...), se décomposent en présence de H₂O₂ pour donner les complexes peroxométalliques suivants : [PM₄O_m]^{a-}, [PM₃O_n]^{b-}, [PM₂O_p]^{c-}, [PMO_q]^{d-},

[M₂O₃(O₂)₄(H₂O)₂]²⁻, ... etc. Ces entités s'avèrent être les véritables espèces actives dans le cadre des réactions d'oxydations [4].

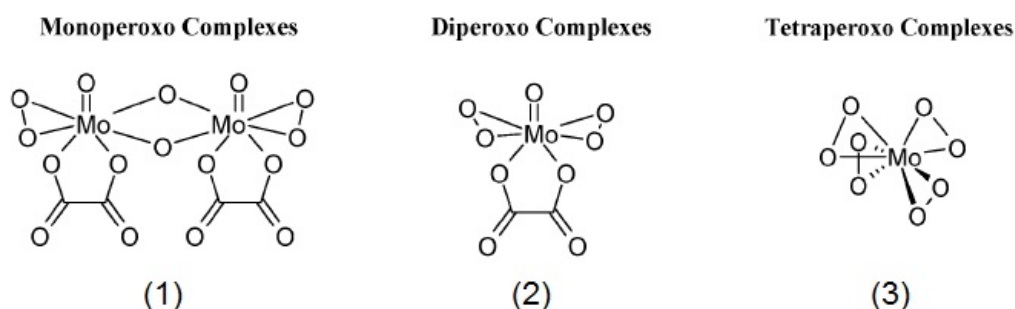


Schéma III.3 : Structure de quelques complexes peroxométalliques

- ❖ 1 : [Mo₂O₂(O₂)₂(μ-OH)₂(ox)₂]²⁻ ;
- ❖ 2 : [MoO(O₂)₂(ox)]²⁻ (ox = oxalate) ;
- ❖ 3 : [M(O₂)₄]ⁿ⁻ (M= Mo, W, V et n = 2,3) .

Le schéma III.4 est un exemple de formation d'espèces peroxo par action du H₂O₂ sur l'acide phosphotungstique H₃PW₁₂O₄₀ (schéma III.4) [5].

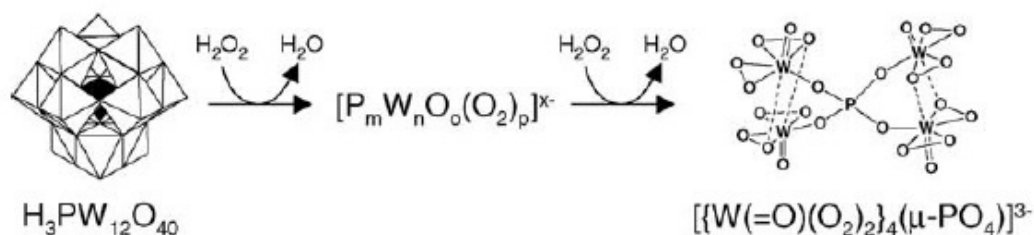


Schéma III.4 : Mécanisme de formation des espèces peroxo

Dans le cadre de ce travail, les espèces peroxo formées à partir des POMs et de H₂O₂ seront notées : peroxo-POMs.

III. QUELQUES CARACTÉRISTIQUES

Une des caractéristiques phare de ces composés est leurs polyvalences, ils peuvent ainsi oxyder des alcènes [5] et des alcynes [6], des alcools [7], des cétones [8], des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques et même assurer une oxydation radicalaire [9]. Il en résulte un classement de réactivité de ces espèces selon la nature de leurs métaux de transitions : W > Mo > V [4].

La formation et la stabilité des peroxo dépend de plusieurs facteurs en particulier [3] :

- La nature du solvant ;
- La nature du métal ;
- La nature du ligand ;
- Le pH du milieu ;
- La concentration en H₂O₂ ;
- Le temps de réaction.

Les composés peroxométalliques et polyoxoperoxométallates ont un pouvoir oxydant supérieur à celui de H₂O₂ et peuvent être utilisés comme oxydants stœchiométriques et/ou comme catalyseurs. Il a donc été reconnu que dans les réactions d'oxydation, les polyoxométallates (POMs) agissent comme des précurseurs de catalyseur, en présence du peroxyde d'hydrogène [10].

IV. APPLICATION DES ESPÈCES PEROXOMÉTALLIQUES DANS LES RÉACTIONS D'OXYDATION

- Pendant les années quatre-vingts, Venturello et ses collaborateurs ont étudié l'époxydation des oléfines par le peroxyde d'hydrogène, en utilisant des acides tungstiques et phosphoriques en présence de solvant organique comme le 1,2-dichloroéthane ou le benzène et des agents de transfert de phase [11-13]. L'espèce peroxotungstophosphate la plus dominante, isolée et déterminée par diffraction des rayons X correspond à l'anion $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [13].

- Au cours des années quatre-vingt-dix, l'équipe de J. Bregeault ont étudié l'époxydation des oléfines et l'oxydation des alcools, en présence de chlorure de cétylpyridinium comme catalyseur de transfert de phase et en présence de solvant organique. L'hétéropolyacide de type Keggin, H₃PW₁₂O₄₀ a été choisi comme catalyseur en excès de l'oxydant H₂O₂. Ils ont pu identifier par la combinaison des méthodes spectrales suivantes : RMN ³¹P et ¹⁸³W, UV-visible, Infra Rouge et Raman, plusieurs espèces peroxo comme $[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$, $[\text{HPO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$, $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-O})]^{2-}$, $\{\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{O}_2)_2\}$, etc [6, 14-17].

- En 2004, Gao et ses coéquipiers [18], ont examiné l'époxydation du cyclohexène dans du trichlorométhane (CHCl₃) en présence du catalyseur hybride $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ et de l'eau oxygénée (35%). Les entités peroxo de formules : $[(\text{PO}_3(\text{OH}))\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$, $[(\text{PO}_4)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}]^{3-}$, $[(\text{PO}_4)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, considérées comme espèces clés, jouent un double rôle. Elles s'attaquent à la double liaison du

cyclohexène et reforment le POM [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ par la formation de liaison W-Ob-W et W-Oc-W (schéma III.5) [18]. Ce système catalytique, très efficace, a conduit à 95% de rendement durant le premier cycle et à 94% au cours du second cycle.

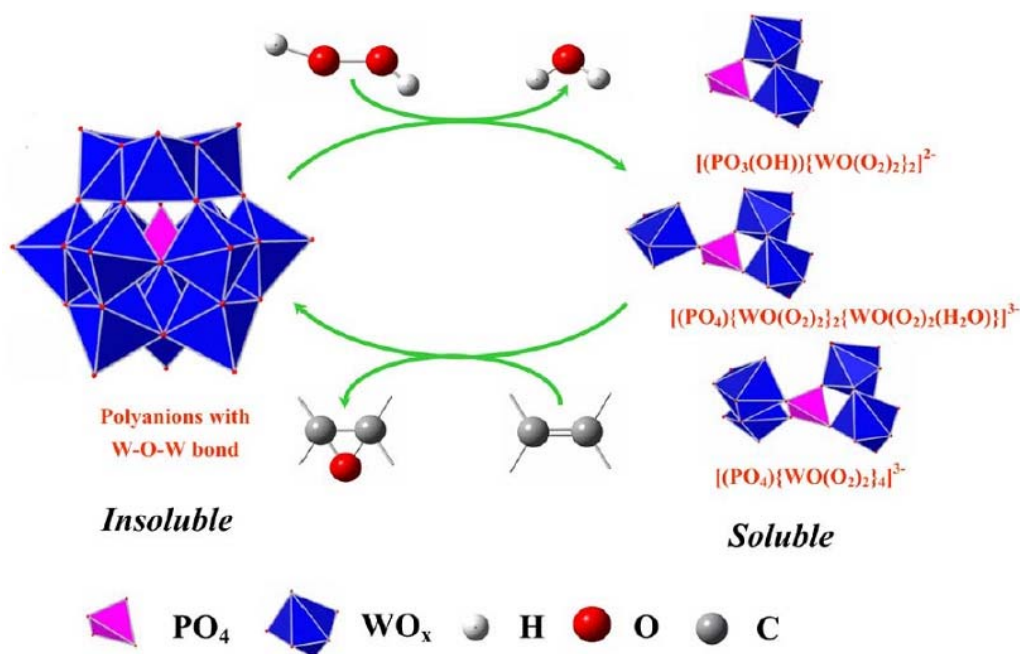


Schéma III.5 : Mécanisme d'action d'un POM sur la double liaison du cyclohexène

En 2008, l'équipe de Weng et coll. [19], ont publié un papier sur l'utilisation du POM [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ dans l'oxydation de l'alcool benzylique en présence de H₂O₂. La formation de l'entité active [(PO₄){WO(O₂)₂}₄]³⁻ par l'action du peroxyde d'hydrogène sur le POM a été mise en évidence (schéma III.6). Des rendements de 96% ont été isolés en présence de benzyltriméthylammonium ([C₇H₇N(CH₃)₃]⁺) comme contre ion et du N,N-diméthylacétamide (CH₃C(O)N(CH₃)₂) comme solvant.

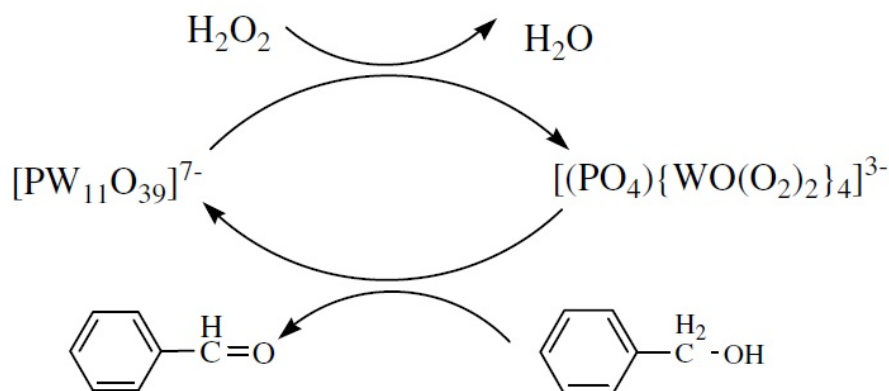


Schéma III.6 : Oxydation de l'alcool benzylique par un système peroxy-POM

▪ En 2010, Zhao et coll. [20] ont mis au point une procédure verte, pour l'oxydation des alcools en milieu aqueux, en présence du système POM-H₂O₂ suivant : K₈[BW₁₁O₃₉H]-H₂O₂. Cette association donne naissance à des complexes peroxométalliques, agissant selon le mécanisme suivant (schéma III.7).

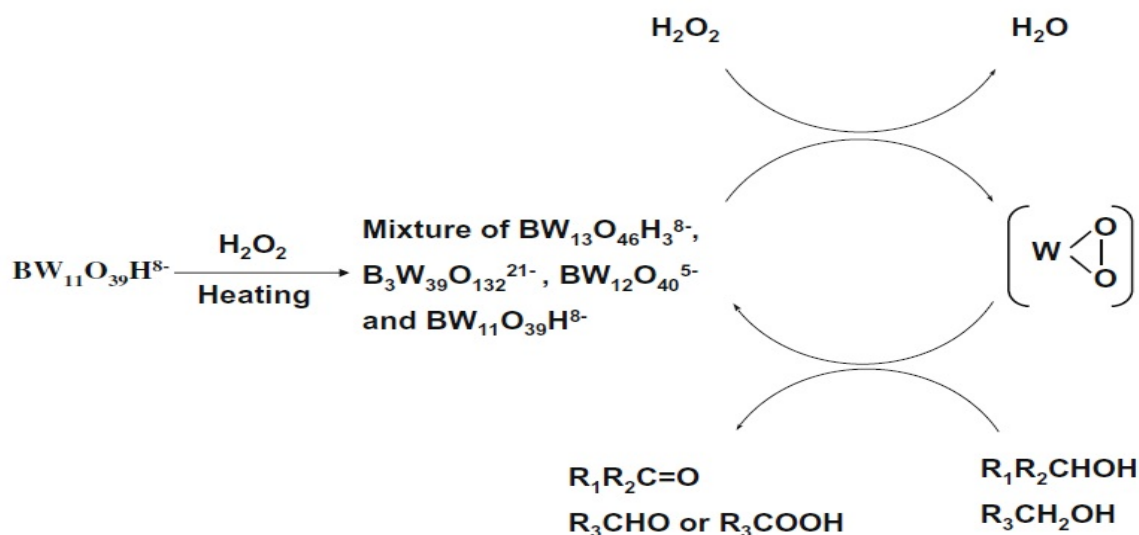


Schéma III.7 : Mécanisme d'oxydation des alcools par un système POM-H₂O₂

▪ En 2011, le système combiné $[n-C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_4Na_3PW_{11}O_{39} - H_2O_2$ a été testé par L. Hua et son équipe [21] dans l'époxydation des oléfines. L'analyse RMN ³¹P a confirmé que la structure lacunaire de type Keggin du POM $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ s'avère être plus efficace que la structure complète de Keggin $[PW_{12}O_{39}]^{3-}$. En effet, la structure lacunaire produit une concentration plus élevée en anion peroxy $[(PO_4)\{WO(O_2)_2\}_4]^{3-}$, appelé aussi « complexe de Venturello », ce qui lui procure une meilleure activité [21].

▪ En 2017, une autre étude portée sur l'époxydation de la dicyclopentadiène, réalisée avec un système composé d'un peroxy-phosphotungstique comme catalyseur supporté sur une résine (chlorométhyle polystyrène) en présence de H₂O₂ dans de l'acétonitrile comme solvant [22] a mis l'accent de nouveau sur l'efficacité de la matrice POM-H₂O₂ avec 91,8 % de rendement et une très bonne recyclabilité du catalyseur (schéma III.8).

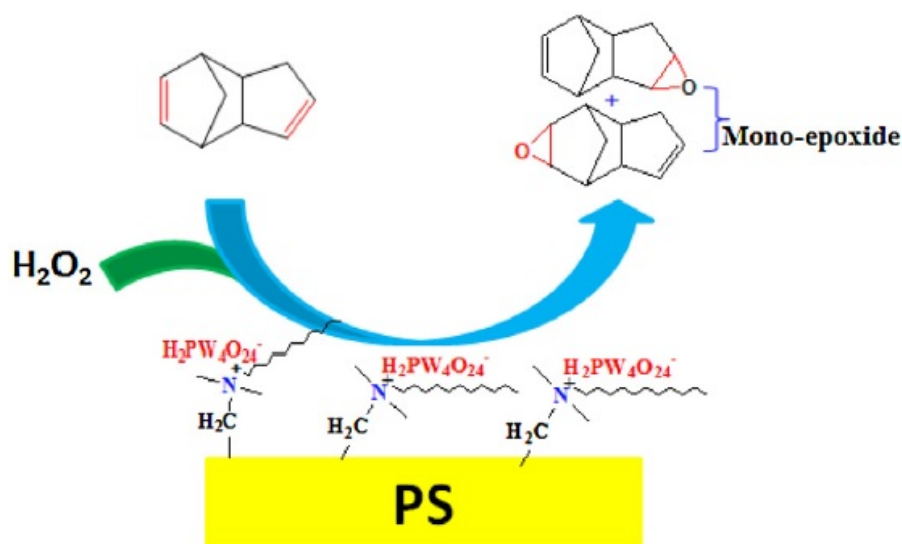


Schéma III.8 : Mécanisme d'époxydation de la cyclopentadiène par un système de type POM-H₂O₂

- En 2018, l'équipe du Professeur C. Rabia de l'USTHB, en collaboration avec l'équipe solide moléculaire de l'Institut Lavoisier de Versailles, ont confirmé par RMN multinucléaire la formation d'espèces de polyoxoperoxo-métallates, responsables de la formation d'acides carboxyliques dans la réaction d'oxydation de la cyclohexanone en présence de l'acide phosphomolybdique et de l'eau oxygénée [10]. De plus, le double rôle de l'eau oxygénée a été mis en évidence. Ainsi, H₂O₂ s'associe avec le POM pour former des espèces peroxy, en plus il réoxyde le POM réduit par le substrat et assure ainsi une continuité de la réaction.

Autre le fait que les systèmes POMs-H₂O₂ soient utilisés dans les réactions d'oxydation, ils sont aussi efficaces pour la désulfuration des substrats organosulfurés.

- En 2013, l'équipe de W. Zhu [23] a étudié la cinétique de la désulfuration en présence d'un système couplé liquides ioniques-polyoxométallates (tensioactifs). Des résultats satisfaisants ont été obtenus grâce l'activité du complexe peroxy synthétisé, selon les réactions suivantes (schéma III.9) [23] :

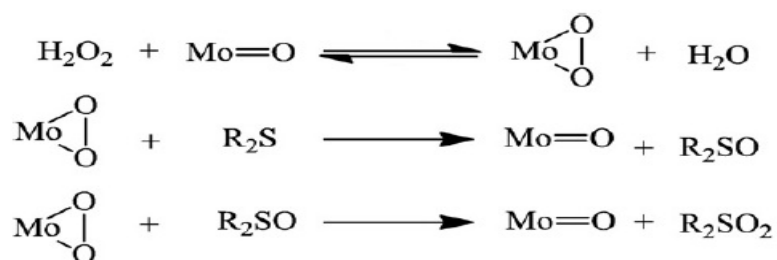


Schéma III.9 : Réactions de désulfuration

Un mécanisme a été proposé pour ce type de réaction (schéma III.10) [23] :

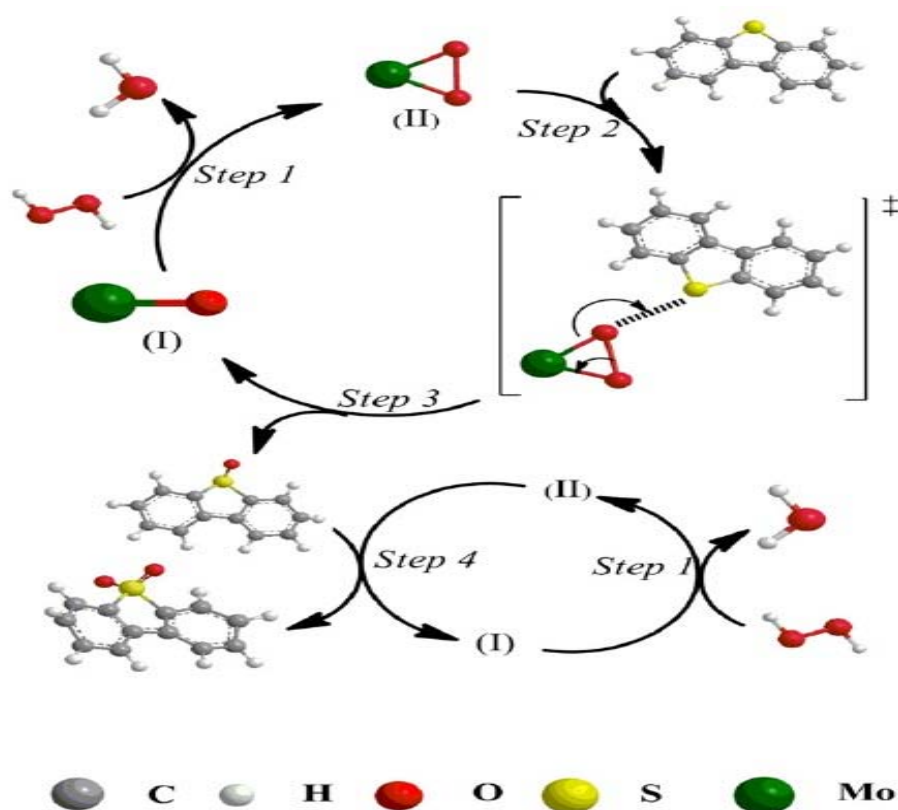


Schéma III.10 : Mécanisme de désulfurisation

▪ En 2020, D. Julião et ses collaborateurs [24] ont isolé l'anion $[\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4]^{3-}$ (schéma III.11) sous forme de sel de tétrabutylammonium, $[(\text{nC}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4(\text{WO}(\text{O}_2)_2)_4\}$ et l'ont directement utilisé comme catalyseur, et H₂O₂ à 30% comme oxydant, pour l'élimination oxydative des composés organosulfurés [21] notamment dans la désulfurisation du diesel.

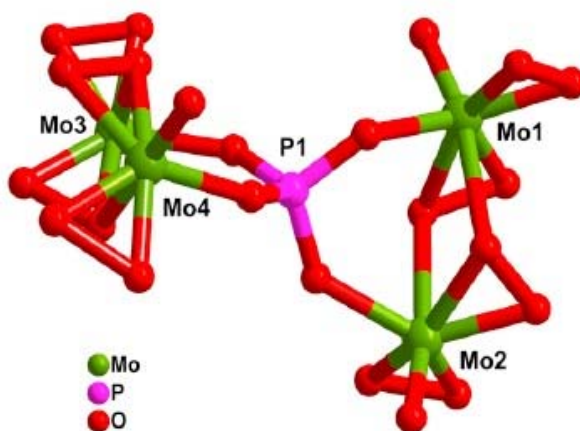


Schéma III.11 : Complexe peroxy $\{\text{PO}_4[\text{MoO}(\text{O}_2)_2]^{3-}\}$

- [1] F. Di Furia, G. Modena, « Peroxometal complexes », *Reviews of Chemical Intermediates* Vol 6 : p 51-76, 1985.
- [2] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzer, J.M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, « Reinvestigation of epoxidation using tungsten-based precursors and hydrogen peroxide in a biphasic medium », *Inorganic Chemistry* Vol 30 : p 4409-4415, 1991.
- [3] M.L. Ramos, L.L.G. Justino, H.D. Burrows, « Structural considerations and reactivity of peroxocomplexes of V(V), Mo(VI) and W(VI) », *Dalton Transactions* Vol 40 : p 4374-4383, 2011.
- [4] Dahbia Amitouche, « Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [5] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, « Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates », *Coordination Chemistry Reviews* Vol 249 : p 1944-1956, 2005.
- [6] Y. Ishii, Y. Sakata, « A novel oxidation of internal alkynes with hydrogen peroxide catalyzed by peroxotungsten compounds », *Journal of Organic Chemistry* Vol 55 : p 5545-5547, 1990.
- [7] H. Su, C. Yang, « Selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by $(\text{TEAH})_n\text{H}_{3-n}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and its reaction mechanism », *Chinese Journal of Catalysis* Vol 35 : p 1224-1234, 2014.
- [8] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, « Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins », *Journal of Organic Chemistry* Vol 53 : p 3587-3593, 1988.
- [9] V. Conte, F. Di Furia, S. Moro, « The versatile chemistry of peroxo complexes of vanadium, molybdenum and tungsten as oxidants of organic compounds », *Journal of Physical Organic Chemistry* Vol 9 : p 329-336, 1996.
- [10] D. Amitouche, M. Haouas, T. Mazari, S. Mouanni, R. Canioni, C. Rabia, E. Cadot, C. Marchal-Roch, « The primary stages of polyoxomolybdate catalyzed cyclohexanone oxidation by hydrogen peroxide as investigated by in situ NMR. Substrate activation and evolution of the working catalyst », *Applied Catalysis A, General* Vol 561 : p 104-116, 2018.
- [11] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, « A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions », *The Journal of Organic Chemistry* vol 48 : p 3831-3833, 1983.
- [12] C. Venturello, M. Ricci, « Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide », *The Journal of Organic Chemistry* vol 51 : p 1599-1602, 1986.
- [13] C. Venturello, R. D'Aloisio, J.C.J. Bart, M. Ricci, « A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperotungsto)phosphate(3-) », *Journal of Molecular Catalysis* vol 32 : p107-110, 1985.

- [14] J.M. Bregeault, R. Thouvenot, S. Zoughebi, L. Salles, A. Atlamsani, E. Duprey, C. Aubry, F. Robert, G. Chottard, « Novel tungsten catalysts grafted onto polymeric materials: a comparison with phase transfer catalysis », *Studies in Surface Science and Catalysis* vol 82 : p 571-581, 1994.
- [15] J.M. Bregeault, M. Vennat, L. Salles, J.Y. Piquemal, Y. Mahha, E. Briot, P.C. Bakala, A. Atlamsani, R. Thouvenot, « From polyoxometalates to polyoxoperoxometalates and back again; potential applications », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* vol 250 : p 177-189, 2006.
- [16] Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Yoshida, T. Ura, M. Ogawa, « Oxidation of olefins and alcohols by peroxo-molybdenum complex derived from tris(cetylpyridinium) 12-molybdophosphate and hydrogen peroxide », *The Journal of Organic Chemistry* vol 52 : p 1868-1870, 1987.
- [17] D.C. Duncan, R.C. Chamners, E. Hecht, C.L. Hill, « Mechanism and dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]^-$ catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H_2O_2 . Formation, reactivity, and stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ », *Journal of the American Chemical Society* Vol 117 : p 681-691, 1995.
- [18] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gao, Z. Xi, « A spectroscopic study on the reaction-controlled phase transfer catalyst in the epoxidation of cyclohexene », *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* Vol 210 : p 197-204, 2004.
- [19] Z. Weng, J. Wang, X. Jian, « A reusable and active lacunary derivative $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ as benzyl alcohol oxidation catalyst with hydrogen peroxide », *Catalysis Communications* Vol 9 : p 1688-1691, 2008.
- [20] W. Zhao, Y. Zhang, B. Ma, Y. Ding, W. Qiu, « Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide in water catalyzed by recyclable Keggin-type tungstoborate catalyst », *Catalysis Communications* Vol 11 p: 527-531, 2010.
- [21] L. Hua, Y.X. Qiao, H. Li, B. Feng, Z.Y. Pan, Y.Y. Yu, W.W. Zhu, Z.S. Hou, « Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by a reusable lacunary-type phosphotungstate catalyst », *Science China Chemistry* Vol 54 : p 769-773, 2011.
- [22] Y. Shen, X.-H. Lu, C.-C. Wei, X.-T. Ma, C. Peng, J. He, D. Zhou, Q.-H. Xia, « Highly selective mono-epoxidation of dicyclopentadiene with aqueous H_2O_2 over heterogeneous peroxo-phosphotungstic catalysts », *Molecular Catalysis* Vol 433 : p 185-192, 2017.
- [23] W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, M. Zhang, D. Du, Q. Wang, Z. Zhao, « Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids », *Fuel Processing Technology* Vol 106 : p 70-76, 2013.
- [24] D. Juliao, A.C. Gomes, L. Cunha-Silva, R. Valença, J.C. Ribeiro, M. Pillinger, B. de Castro, I.S. Gonçalves, S.S. Balula, « A sustainable peroxophosphomolybdate/ H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated and real high-sulfur diesels », *Applied Catalysis A, General* Vol 589 : p 117-154, 2020.

CONCLUSION GENERALE

La protection des ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, est devenue un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance. Il convient donc de réduire au maximum les émissions polluantes, particulièrement en composés phénoliques, au niveau des effluents.

Dans cette perspective, les normes de rejets évoluent régulièrement vers des contraintes plus sévères et leur dégradation devient de plus en plus urgente. Pour se faire, l'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) est à ce jour le meilleur compromis pour le respect de notre écosystème.

Tout au long de ce manuscrit, on a mis l'accent sur le mode d'action et sur l'efficacité des POA comparés aux techniques classiques. De plus, nous avons présenté une famille de matériaux à caractère bifonctionnel et de nature environnementale, ayant déjà montré son efficacité dans les procédés d'oxydation de substrats organiques, les polyoxométallates (POMs).

L'association POM-H₂O₂ a été également mise en avant. En effet, en plus des propriétés vertes de l'eau oxygénée, les espèces peroxy-POMs nées de cette association, sont particulièrement très actives, ce qui pourrait être un avantage conséquent pour l'oxydation des polyphénols.

Au final, la substitution des POA par la matrice peroxy-POMs comme processus de dégradation des phénols serait une alternative originale aussi attrayante sur le plan économique qu'environnemental.

PERSPECTIVES

Comme aboutissement à la recherche bibliographique menée tout au long de ce manuscrit, quelques perspectives apparaissent comme des pistes pour les futurs chercheurs dans le cadre de la dépollution phénolique en présence de la matrice POM-H₂O₂. Toutefois, il est important de signaler qu'à ce jour, les systèmes peroxy-POMs n'ont jamais été employés dans la dégradation des polluants d'une façon générale et du phénol en particulier.

Ainsi :

- Comme les composés phosphomolybdiques de structure Keggin ont prouvé leur efficacité dans les réactions d'oxydation de substrats organiques et offrent l'opportunité d'un suivi visuel du processus réactionnel par le changement de couleur de l'état oxydé (jaune Mo^{VI}) à l'état réduit (bleu Mo^V), il serait donc intéressant de les utiliser comme catalyseurs multifonctionnels dans la dégradation des polluants (oxydation du phénol).

- De plus, il a été certifié que la substitution du métal de transition des POMs par le vanadium (V) donne de meilleurs résultats dans les processus d'oxydation [1]. Ce point aussi est à prendre en considération.

- L'encapsulation des POMs dans des hôtes de type MOFs, stables et réutilisables serait aussi attractif.

- L'utilisation de l'eau oxygénée comme oxydant vert permet de mieux se rapprocher des dogmes de la chimie verte et des concepts du développement durable. C'est pourquoi il a été choisi dans le cadre de ce projet.

- L'ajout progressif du peroxyde d'hydrogène est très recommandé ce qui permet de contrôler de plus près la dégradation du substrat en observant toutes les étapes d'oxydation et de réduction du POM molybdique [2]. Ainsi, des phosphomolybdates sont fortement recommandés pour l'aboutissement de ce projet.

- Des études ont montré que la formation des espèces peroxy en dehors du milieu réactionnel leur offrent une meilleure stabilité [3], il est donc souhaitable de les préparer séparément puis de les tester dans la dégradation du phénol.

- Travailler sans solvant ni un autre auxiliaire de synthèse comme l'équipe de Juliao en 2020 [4] serait un privilège économique et environnemental.

- Réaliser une dégradation du phénol sans rayonnements UV visible est un autre défi à relever.

- Les POMs lacunaires, seraient de meilleurs précurseurs pour la formation d'un plus grand nombre d'espèces peroxy par rapport aux formes de base [5].

- Au final la matrice POM-H₂O₂ offrirait plusieurs privilèges au domaine de la dégradation des polluants aussi bien sur le plan pratique, économique et écologique.

- [1] Adel Balaska, « Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type Dawson », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2015.
- [2] Dahbia Amitouche, « Etude des propriétés catalytiques des phosphomolybdates substitués de structure Keggin en réaction d'oxydation en phase homogène. Application en synthèse de l'acide adipique », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie, 2019.
- [3] D.C. Duncan, R.C. Chammers, E. Hecht, C.L. Hill, « Mechanism and dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]^-$ catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H_2O_2 . Formation, reactivity, and stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ », *Journal of the American Chemical Society* Vol 117 : p 681-691, 1995.
- [4] D. Juliao, A.C. Gomes, L. Cunha-Silva, R. Valença, J.C. Ribeiro, M. Pillinger, B. de Castro, I.S. Gonçalves, S.S. Balula, « A sustainable peroxophosphomolybdate/ H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated and real high-sulfur diesels », *Applied Catalysis A, General* Vol 589 : p 117-154, 2020.
- [5] L. Hua, Y.X. Qiao, H. Li, B. Feng, Z.Y. Pan, Y.Y. Yu, W.W. Zhu, Z.S. Hou, « Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by a reusable lacunary-type phosphotungstate catalyst », *Science China Chemistry* Vol 54 : p 769-773, 2011.

Résumé

Ce travail théorique à attribut bibliographique est une jonction entre la chimie des matériaux et la chimie organique. En effet, il a pour objectif principal non seulement, la description des polluants organiques phénoliques en terme de caractéristiques, danger et procédés conventionnels appliqués à leur dégradation. Mais aussi, la présentation des principales caractéristiques attrayantes des matériaux polyoxométalliques (POMs) particulièrement leur nature bifonctionnelle : acide et redox, ainsi que la place qu'ils occupent en catalyse d'oxydation des substrats organiques. En outre, un intérêt particulier a été octroyé à la matrice POM-H₂O₂. Ceci afin d'étudier la possibilité de mettre sur le plan pratique un nouveau concept environnemental de la dégradation du phénol par des espèces peroxy-POMs, résultantes du couplage POM-H₂O₂.

Mots clés : environnement, phénols, peroxyde d'hydrogène, polyoxométallates, peroxy-POM.

Abstract

This theoretical work with bibliographical attribute is a junction between materials chemistry and organic chemistry. Indeed, its main objective is not only the description of phenolic organic pollutants in terms of properties, hazard and the conventional processes applied to their degradation. But also, the presentation of the main attractive characteristics of polyoxometallic materials (POMs) particularly their bifunctional nature: acid and redox, as well as the place they occupy in the oxidation catalysis of organic substrates. Furthermore, special interest has been given to the POM-H₂O₂ matrix. This in order to study the possibility of applying in practice a new environmental concept of phenol degradation by peroxy-POM species resulting from POM-H₂O₂ coupling.

Keywords: environment, phenols, hydrogen peroxide, polyoxometalates, peroxy-POM.