

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Synthèse et caractérisation des polyoxometallates pour l'oxydation
du phénol**

Présenté par : Nom: **ASTOUATI** Prénom : **Hassiba**

Soutenu publiquement, le 09/07/2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>M^{me} T. MAZARI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me} O. BENLOUNES</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>M^{me} S. DEKKAR</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Si cette expérience a été menée à bien c'est grâce à de nombreuses personnes que nous avons rencontrées durant la réalisation de ce travail et que nous souhaitons remercier.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre de mémoire de fin d'étude « Master » portant sur « Synthèse et caractérisation des polyoxometallates pour l'oxydation du phénol » proposé par Mme O.HOCINE, Enseignante à la Faculté des Sciences de l'UMMTO.

Je tiens vraiment à exprimer ma profonde reconnaissance et gratitude à ma promotrice Mme O.HOCINE qui a bien voulu, par son aimable bienveillance, diriger ce travail, faisant preuve d'une grande patience. Ses conseils, ses orientations ainsi que ses qualités humaines et son intérêt porté pour mon sujet et qui m'a permis de mener à bon port ce travail.

J'exprime également mes remerciements à Mr HOCINE, Professeur et Doyen de la Faculté des Sciences à l'UMMTO par ces conseils précieux, ses orientations parfaites, sa lucidité scientifique et sa disponibilité à répondre à toutes les questions posées.

Mes remerciements à la présidente de Jury MAZARI.T enseignante à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous a fait de présider notre Jury mais également à Mme DEKKAR.F qui a aussi répondu favorablement à faire partie en tant que examinatrice dans le Jury et ce malgré ses nombreuses obligations, a accepté de juger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères et je suis convaincu que ses remarques judicieuses me seront d'une grande utilité.

Nous adressons par la même occasion nos remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail notamment le personnel, Mastérant et chercheurs des laboratoires « LCAGC » de L'UMMTO et Chimie-Physique de BASTOS.

Merci à vous tous.

Dédicaces

Les dédicaces ne sont que quelques mots, dés fois vide de sens, exprimant la gratitude et l'altruisme envers des êtres chers qui ont contribué et faire de moi ce que je suis maintenant, mais les dédicaces et hommages posthumes me laisse une plaie béante de ne pouvoir exhausser le rêve de mon cher papa inhumé et qui était là au moment d'entamer mon Master.

Cher Papa, ce mémoire d'étude est pour toi, et il ne peut être dédié que pour toi si bien que le chagrin va s'estomper et la douleur de ta disparition va s'amenuiser et les insomnies des nuits durant vont cesser d'hurler et tant ta sagesse et ta tendresse vont accepter de le dédier à d'autres, à tous les membres de ta familles particulièrement à ta dulcinée, ma maman, qui, au même titre que toi, mérite à juste titre les louanges et la récompense, au regard des sacrifices qu'elle a consentis, mémorable et indélébile à mes yeux, rendant cette consécration possible et effective par sa bénédiction.

A mes chers frère et sœurs, que je vais citer nommément, Lilia, Belaid, Amel, Dahbia et Dalila, trouvez ici entièrement ma reconnaissance, émanant de par soi, quant à votre accompagnement et dévouement, contribuant directement ou indirectement, qui par la bonne parole, qui par sa présence, faisant de ce parcours le mieux possible.

A mes neveux, ali ,imane , amine, abderahim ,ilham, , darine, Eline, maya, abdelkader et enfin zina les anges de ma vie, leur présence a agrémenté et égayé l'ambiance de tous les jours, compensant la peine en la transformant en liesse. Mais aussi à mes beaux-frères.

A mon ami et collègue Kamel qui m'a tant soutenu et encouragé à passer le cap pour mieux entrevoir les perspectives de demain, scientifique surtout.

A mon amie Ferroudja sa famille.

Trouvez tous ici mes dédicaces les plus sincères.

Hassiba qui vous aime tous.

Liste des abréviations

POA : Procédés d'oxydation avancés.

HPA : Hétéropolyanions.

COV : Composé organique volatil.

OVH : Oxydation par voie humide.

POM_s : Polyoxométallates.

HPB : Hétéropolyblues.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ATR : Reflexion total atténuée.

Liste des figures

Figure I-1 : Structure moléculaire du phénol.	3
Figure I.2 : Les trois grandes structures moléculaires d'HPA : (a) Keggin, (b) Anderson, (c) Dawson.	9
Figure I.3 : Représentation polyédrale et éclatée du cluster de Keggin [α -PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	11
Figure I.4 : Trois types de procédés catalytiques sur les heteropolyanions.	14

Figure II.1 : Préparation du H ₃ PMo ₁₂ O ₄	19
Figure II.2 : Préparation du (NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	19
Figure II.3 : Préparation de PMo ₁₁ Fe	20
Figure II.4 : Préparation du PMo ₁₁ Cu	21
Figure II.5 : Spectre infrarouge de H ₃ PMo ₁₂ O ₄	23
Figure II.6 : Spectre infrarouge de (NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	24
Figure II.7 : Spectre infrarouge de PMo ₁₁ Fe	24
Figure II.8 : Spectre infrarouge de PMo ₁₁ Cu	25
Figure II.9 : Spectre UV de H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	26
Figure II.10 : Spectre UV de (NH ₄) ₅ PMo ₁₁ FeO ₄₀	26
Figure II.11 : Spectre UV de (NH ₄) ₅ PMo ₁₁ CuO ₄₀	27

Figure III. 1 : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la réaction d'oxydation du phénol.....	30
Figure III.2 Courbe d'étalonnage.	32
Figure III.3 Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à Tr = 20 °C, pH = 3.4, m=0.02gr de H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	33
Figure III.4 Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à Tr = 20 °C, pH = 3.4, m=0.02gr de (NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	33
Figure III.5 Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à Tr = 20 °C, pH = 3.4, m=0.02gr de PMo ₁₁ Fe.	34

Figure III.6 Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à $T_r = 20\text{ °C}$, $\text{pH} = 3.4$, $m=0.02\text{gr}$ de PMo_{11}Cu	34
Figure III.7 : Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la masse du catalyseur PMo_{11}Fe $\text{pH}=3.7$ et $T=20\text{°C}$	35
Figure III.8 : Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la masse du catalyseur : PMo_{11}Cu , $\text{pH}=3.7$ et $T=20\text{°}$	36
Figure III.9 : Spectre UV de $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{CuO}_{40}$	38
Figure III.10 : Spectre UV de $(\text{NH}_4)_5\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{40}$	38

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physicochimiques du phénol. 4

Tableau II.1: fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des sels PMo_{11}Fe , PMo_{11}Cu , $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 25

Tableau III .1 : Effet de la température sur la conversion du phénol en présence des catalyseurs PMo_{11}Fe et PMo_{11}Cu à $\text{pH} = 3.4$ 37

Tableau III.2 Les Principales bandes UV des catalyseurs étudiés..... 39

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Etude bibliographique

I-Généralités sur les phénols et les procédés de dégradation	3
I-1 introduction.....	3
I-2 le phénol	3
I-3 propriétés du phénol	3
I-3-1 Propriétés physicochimiques	4
I-3-2 Propriétés oxydantes.....	4
I-4 Impactes des effluents phénoliques sur l'environnement	5
I 4-1 Impactes sur les eaux	5
I-4-2 Impactes sur le sol	5
I-4-3 Impactes sur l'atmosphère	5
I-5 Procédés de traitement des effluents aqueux	6
I-5-1 Procédés classiques	6
I-5-1-a Traitement physique.....	6
I-5-1-b Traitement thermique	6
I-5-1-c Traitement biologique	6
I 5-2 Procédés d'oxydation chimique.....	6
I -5-2-a Oxydations par voie humide (OVH)	6
I-5-2-b Procédé d'oxydation avancée (POA)	7
II- Les polyoxometallates	8
II-1 Historique	8

II-2 Définition	8
II-3 Structure des heteropolyanions	8
II-3-1 Structure de Dawson	9
II-3-2 Structure d'Anderson	9
II-3-3 Structure de Keggin.....	10
II-4 Propriétés des POMs	11
II-4-1 Propriétés oxydoreductrices	11
II-4-2 Propriétés acide	12
II-4-3 Propriétés photo physique	12
II-5 Application catalytique des POMs	12
II-5-1 En catalyse homogène	12
II-5-2 En catalyse hétérogène	13
III- Conclusion.....	14
Références bibliographiques	15

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des catalyseurs

II-1-Introduction	18
II-2- Synthèse des catalyseurs	18
II-2-1 Synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}, 13H_2O$	18
II-2-2 Synthèse de l' hétéropolysel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$	19
II-2-3 Synthèses de L'hétéropolysel $(NH_4)_5PMo_{11}FeO_{40}$	20
II-2-4 Synthèses de L'hétéropolysel $(NH_4)_5PMo_{11}CuO_{40}$	20
II-3- Rechniques de caractérisation des catalyseurs	21
II-3-1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	21
II-3-2 Spectroscopie UV--visible	25
II-4-Conclusion.....	27
Références bibliographiques	28

Chapitre III

OXYDATION CATALYTIQUE DU PHENOL PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE

III-1. Introduction	29
III-2-Oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les catalyseurs P _{Mo} 11M	29
III-2-1 Montage	29
III-2-2 Mode opératoire	30
III-2-3 Expressions de résultats	31
III-2-4 Protocoles des essais	31
III-3-Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs	32
III-4 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux	35
III-4-1 Effet de la quantité du catalyseur	35
III-4-2-Effet de la température	36
III-5 Etude des catalyseurs après test catalytique	37
III-6 Conclusion	39
Références bibliographique	40
Conclusion générale	41

Introduction générale

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

Le traitement des rejets industriels contenant le phénol se fait généralement par voie biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables. Même pour l'incinération, les problèmes économiques et surtout écologiques sont discutables. Malgré la disponibilité d'une grande gamme de technologies de traitement, actuellement plusieurs industries ne traitent pas les eaux de rejets correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées. Beaucoup de recherches ont été orientées vers de nouvelles séries de techniques de dégradation des matières organiques plus respectueuses de l'environnement tel que les procédés d'oxydation avancés (POA). Particulièrement, les procédés catalytiques, qui sont en pleine expansion car ils permettent la dégradation de polluants organiques toxiques [1].

La catalyse par les hétéropolyanions (HPA) est un domaine d'une importance croissante. Ces dernières années, ils attirent l'attention dans le monde et dans de nombreux nouveaux développements en cours, à la fois dans le domaine de la recherche et de la technologie. Parmi ces hétéropolyanions, les HPA de type Keggin ont suscité un intérêt comme catalyseurs dans de nombreuses réactions d'oxydation catalytique, en raison de la variété de leurs propriétés chimiques, tels que leurs potentiels redox, acidité et solubilité dans divers milieux. Ces derniers peuvent être finement adaptés par le choix des éléments constitutifs de la structure et des éléments de substitution appropriés. L'un des domaines d'utilisation de ces composés est la catalyse où ils ont récemment attiré l'attention vers l'oxydation des matières organiques.

En effet l'objectif de ce mémoire est d'utiliser les HPA de Keggin comme catalyseurs pour la dégradation du phénol en milieu aqueux. Les activités catalytiques d'une série d'HPA de type Keggin ont été examinées par le suivi de la cinétique de dégradation du phénol en fonction du temps. Aussi, les effets de quelques paramètres sur l'efficacité et la cinétique de dégradation du phénol ont été étudiés à savoir la concentration initiale du phénol, le pH initial du milieu, la quantité des catalyseurs.

Le présent mémoire se compose de trois chapitres et une conclusion

La première partie du premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique en présentant les différentes propriétés du phénol, leur classification et leur impact environnemental dans l'écosystème. Les techniques de traitement de rejets industriels contaminés par le phénol et les procédés d'oxydation avancés.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à une mise au point de quelques structures classiques des HPA, quelques généralités sur les différentes propriétés des composés de Keggin et les différentes étapes de synthèse ainsi que leurs applications catalytiques dans plusieurs domaines.

Le deuxième chapitre comporte, la synthèse des polyoxométallates utilisés et leurs caractérisations physico-chimiques.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation du phénol en présence des HPA préparés. Une étude d'optimisation des paramètres opératoires est effectuée. L'efficacité de la dégradation et de la minéralisation du phénol sont aussi étudiées. Les résultats de l'étude cinétique sont discutés pour évaluer la performance de chaque catalyseur.

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

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I- Généralités sur le phénol et les procédés de dégradation

I-1 Introduction

Le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. On le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetières, des usines de fabrication de résines, de peintures, de textiles, de pesticides, des industries pharmaceutiques et des tanneries [2]. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Toutefois, la dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée à partir de l'application de plusieurs types de procédés de traitements destructifs [3].

I-2 Le phénol

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

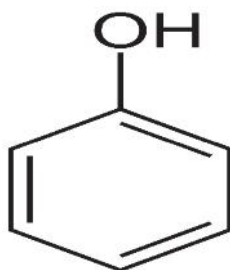


Figure I-1 : Structure moléculaire du phénol

I-3 Propriétés du phénol

Le phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à $0,05 \text{ mg. L}^{-1}$. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 g.L^{-1} à 25°C . Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol et l'oxyde de diéthyle [04].

I-3-1 Propriétés physicochimiques :

Le phénol est un solide incolore cristallisé sous forme d'aiguilles dans les conditions ambiantes habituelles. Dans le tableau I sont regroupées certaines propriétés du phénol [4,6].

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

Tableau I-1 : Propriétés physicochimiques du phénol

I-3-2 Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. A une certaine température et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux tels que le plomb, le zinc, l'aluminium... et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [7].

I-4 Impacts des effluents phénoliques sur l'environnement:

Le rejet du phénol dans la nature, sans traitement et sans contrôle peut modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses. La faune et la flore sont les principales cibles de ces effluents. Le phénol est un produit répandu et nuisible à la vie aquatique. Il est très toxique dans l'eau, polluant du sol et conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé. Dans l'atmosphère, les vapeurs du phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière [8].

I-4-1 Impact sur les eaux

Dans l'eau, le phénol forme des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité, sa solubilité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau. Ce dernier est susceptible d'atteindre les sources d'eau potable en aval des rejets. Le phénol donne un goût désagréable même à faibles concentrations et des odeurs dans l'eau potable. Il peut avoir aussi des effets négatifs sur les différents processus biologiques et ce par accumulation [8,9].

I-4-2 Impact sur le sol

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. Le phénol a tendance à se biodégrader rapidement dans le sol et dans les sédiments. Les microorganismes aérobies autant qu'anaérobies peuvent utiliser le phénol comme substrat de croissance, bien que la décomposition dans les conditions aérobies soit plus rapide. Dans les plantes, malgré que le phénol soit absorbé par les racines, il ne s'achemine pas vers les pousses mais joue un rôle dans la résistance aux dommages des plantes causées par les insectes. Ce phénomène peut être justifié par la métabolisation in vivo du phénol en composés moins mobiles [09].

I-4-3 Impact sur l'atmosphère

Le phénol synthétique étant plus toxique que celui existant à l'état naturel. Une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits. Une exposition excessive au phénol peut causer des effets sur la santé, du cerveau, du système digestif, les yeux, le cœur, les reins, le foie, les poumons, les nerfs périphériques, la peau et l'enfant à naître. Le phénol est classé comme un composé organique volatil (COV) qui peut potentiellement contribuer à la formation d'ozone troposphérique et du smog photochimique [08].

I-5-Procédés de traitement des effluents aqueux

En raison de sa forte toxicité dans l'eau, il est nécessaire de traiter les solutions aqueuses du phénol, avant de les rejeter dans le milieu naturel. Comme le phénol est un produit toxique et qu'il n'est pas fortement biodégradable, il présente un réel problème pour les eaux polluées. Plusieurs procédés destructifs ont été étudiés. Dans cette étude, on a choisi de classer les différentes méthodes de dégradation en procédés classiques et en procédé d'oxydation avancée.

I-5-1 Procédés de traitement classiques

I-5-1-a Traitements physiques :

Les traitements physiques présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples. Les différentes méthodes du traitement physique sont : l'extraction, l'adsorption, la décantation, la sédimentation et la filtration. L'inconvénient réside dans le fait que leur application se restreint à un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre [10]

I-5-1-b Traitements thermiques :

Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération, c'est une technique de transformation par l'action du feu. Elle est appliquée sur des eaux non biodégradables ou très lentement biodégradables. Cette technique est rarement utilisée pour traiter les effluents phénoliques liquides que comme un procédé complémentaire (incinération des boues), car elle n'est pas pratique dans le cas de grands volumes. Aussi, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de composés provenant des fumées d'incinération [11].

I-5-1-c Traitements biologiques

Les procédés biologiques ont plusieurs avantages par rapport aux traitements physiques dont : la capacité à traiter une large gamme de concentration de contaminants, de pH, de température, des vitesses de réaction élevées, et une haute spécificité des micro-organismes pour leur substrat [12,14] mais leur durée est longue.

I-5-2 Les procédés d'oxydation chimique

I-5-2-a L'oxydation par voie humide(OVH)

L'oxydation par voie humide (OVH) consiste à chauffer une solution aqueuse à haute température et sous pression élevée avec une mise en contact d'un agent oxydant (air,

oxygène, peroxyde d'hydrogène) jusqu'à la réduction désirée de la teneur en composés organiques et de la toxicité d'effluent. Le traitement de chauffage à haute température (250° à 300°C) a pour but de dégrader rapidement les matières organiques réfractaires contenues dans l'effluent aqueux. La pression élevée (de 20 à 250 bars) est pour maintenir l'eau à l'état liquide et augmenter la solubilité de l'oxygène. Si, l'oxydation est complète, les produits de la dégradation sont : l'eau, le dioxyde de carbone et des résidus minéraux [15].

I-5-2-b Procédés d'oxydation avancée (POA)

Le traitement biologique ne permet pas de traiter tous les types de contaminants, en particulier ceux des eaux usées industrielles qui contiennent des composés organiques persistants, non biodégradables et/ou bactéricides [16]. Les fortes températures et pressions, et la difficulté à récupérer directement l'énergie, font que le procédé d'oxydation par voie humide et l'incinération ne sont pas rentables économiquement. Pour toutes ces raisons, les chercheurs dans le domaine de dépollution des eaux ont concentré leurs études sur d'autres procédés plus efficaces et moins coûteux que ceux adoptés dans les procédés conventionnels pour la dégradation des matières organiques réfractaires [15]. Ces technologies innovatrices du traitement sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancés (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques. Ces techniques ont connu une évolution rapide. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point pour traiter l'eau. Par rapport aux procédés classiques, les POA offrent de nombreux avantages tels que :

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

II-LES POLYOXOMETALLATES

II-1 Historique

Les polyoxométallates (POMs) constituent une famille de clusters moléculaires métal-oxygène d'une grande diversité structurale et de composition. Les POMs sont connus depuis près de 200 ans, mais les premiers détails structuraux n'ont été connus qu'au cours du siècle dernier. La première synthèse avérée de ce type de composés est attribuée à Berzelius au début du dix-neuvième siècle. En 1864, Marignac réussit la synthèse de l'acide silicotungstique. L'étude systématique des propriétés et des caractéristiques de ces produits a commencé avec Rosenheim [17,25].

II-2 Définition

Les polyoxométallates (POM) sont des espèces cristallines. Ils se présentent sous forme de structures tridimensionnelles infinies constituant une famille très étendue de clusters moléculaires métal-oxygène sous forme d'oxoanions $[MO_x]^{n-}$. La condensation de divers oxoanions présents en solution conduit à la formation de polyanions [26]. Si la condensation a lieu autour d'un atome X de nature différente de M, les atomes métalliques s'associent autour de l'oxoanion et la polycondensation conduit alors à la formation d'un composé appelé hétéropolyanion $[XrMmOy]^{q-}$. Le métal M représente d'une façon générale l'atome de W, de Mo, de V, etc. L'hétéroélément X est en général un atome de phosphore, d'arsenic ou même un élément non métallique [27].

II-3 Structure des hétéropolyanions

Le choix de l'atome X comme atome central ainsi que le métal M comme atome addenda est très large. Suivant le rapport X/M/O, un grand nombre de structures différentes peut être obtenu.

*Structure de KEGGIN $XM_{12}O_{40}^{n-}$

*Structure de DAWSON $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$

*Structure d'ANDERSON $XM_6O_{24}^{n-}$

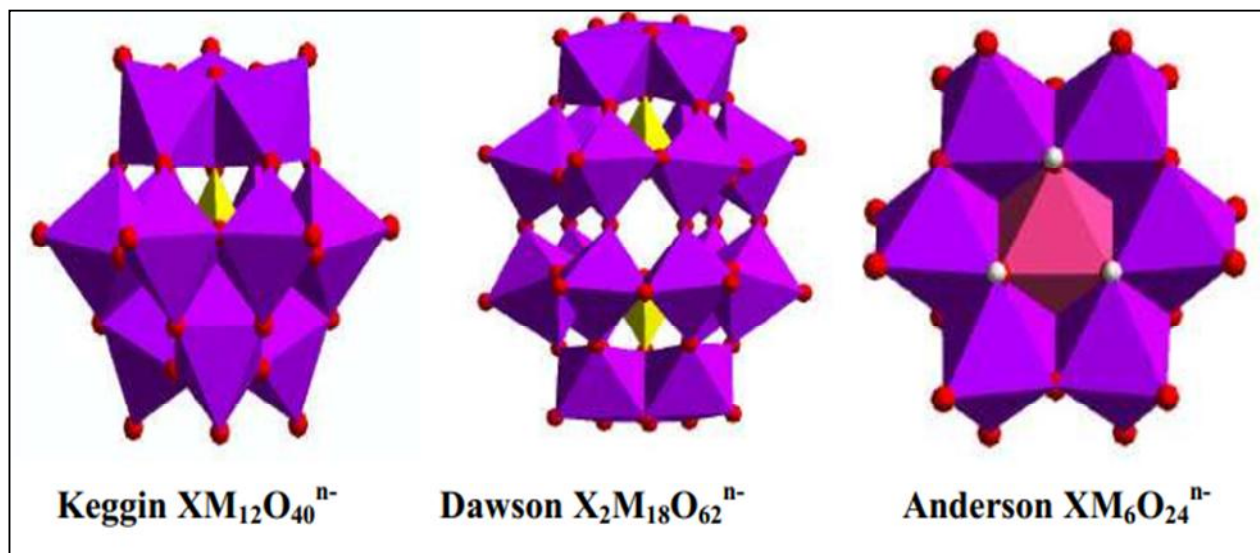


Figure I.2 : Les trois grandes structures moléculaires d'HPA: (a) Keggin, (b) Anderson, (c) Dawson.

II-3-1 Structure de Dawson $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$

L'assemblage de deux monomères de la forme $[XM_9O_{34}]^{m-}$ conduit à la formation d'un dimère de formule générale $[(X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)-}$ dit de Dawson (le rapport $M/X = 18/2$). De même que pour les structures de Keggin, les structures de Dawson possèdent cinq isomères ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$) dont les deux principaux sont α et β [28].

II-3-2 Structure d'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$

L'hétéropolyanion d'Anderson se présente comme une structure plane hexagonale composée d'un ion central X en coordination octaédrique avec l'oxygène. L'octaèdre central est entouré d'une couronne de six groupes octaédriques MO_6 . Chaque MO_6 partage une arête avec chacun de ses deux MO_6 voisins et une autre arête avec l'octaèdre XO_6 ou $X(OH)_6$. Les octaèdres sont tous déformés par rapport à l'octaèdre régulier symétrique de façon à étirer la molécule radialement vers les oxygènes extérieurs de l'anion. Une telle distorsion peut certainement résulter de la répulsion mutuelle des atomes métalliques chargés puisqu'il n'y a pas d'autre interaction entre ces atomes [29].

Dans ce présent travail on s'est concentré sur la structure de Keggin

II-3-3 Structure de keggin

L'arrangement de douze atomes métalliques autour d'un seul hétéro élément (le rapport $M/X = 12/1$) forme une famille de formule générale $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8n)-}$ appelée série de Keggin. Keggin a déterminé la structure de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ par diffraction des Rayons X. [30]

La structure de Keggin est la forme structurale la plus connue pour les hétéropolyacides . Il s'agit de la forme structurale des anions α -Keggin.

Les HPA de Keggin sont typiquement représentés par la formule $XM_{12}O_{40}^{x-8}$, où X est l'hétéroatome (atome central, par exemple, P^{5+} , Si^{4+} , etc.), x est son état d'oxydation et M est l'atome rajouté (ion métallique, typiquement W^{6+} , ou Mo^{6+}). [31]

La structure de l'anion peut être décrite comme un tétraèdre central $(XO_4)^{x-8}$ entouré de 12 octaèdres MO_6 combinés en quatre groupes M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets contiennent des liaisons M-O-M

Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue quatre atomes différents :

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupement M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène, notés O_t , reliés à un seul atome métallique M.

Les oxygène O_b et O_c sont appelés oxygène pontant, les oxygène O_t sont appelés oxygène terminaux.

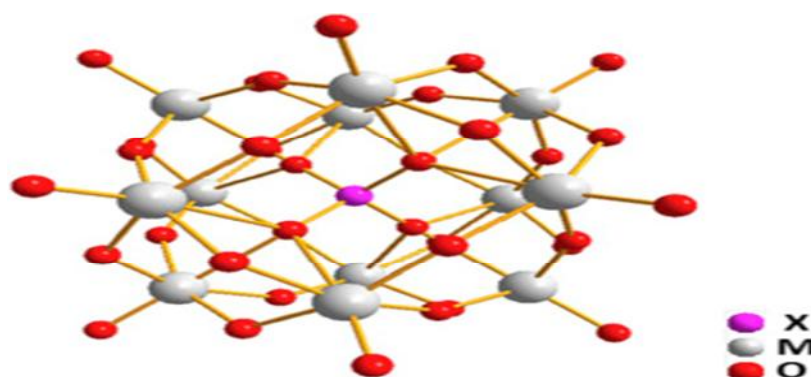
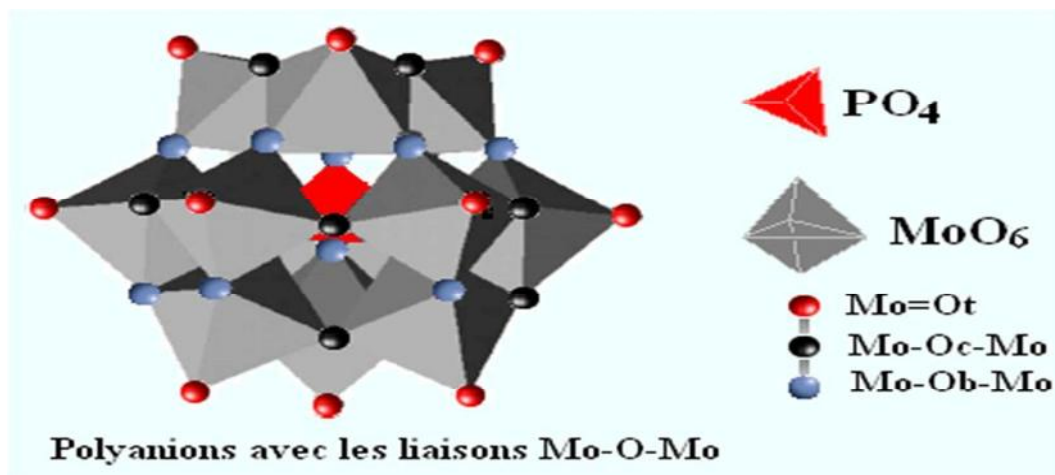


Figure I.3 : Représentation polyédrique et éclatée du cluster de Keggin $[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [32]

II-4 Propriétés des POMs

Le grand intérêt dans les HPA durant les dernières décennies est basé sur la facilité relative à contrôler et optimiser leurs propriétés en faisant varier leur composition. Ce contrôle peut avoir lieu soit par remplacement de l'atome central ou de l'atome additif ou par changement du contre-cation.

II-4-1 Propriétés oxydoréductrices

Les propriétés redox des HPC, comme d'ailleurs leurs propriétés acides, dépendent de l'atome central, de l'addenda et du contre-ion. En solution, Pour leur potentiel d'oxydation, l'ordre suivant a été établi : pour l'atome central : $\text{P} > \text{Ge} > \text{Si}$ et pour l'atome addenda : $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ [33,34].

Nous observons un ordre inverse de l'acidité et du potentiel d'oxydant.

A l'état solide, les propriétés oxydoréductrices dépendent de la nature de l'entité polyanionique et de celle du contre-ion. Le pouvoir oxydant des HPA à l'état solide a été évalué à partir de la vitesse de leur réduction par H₂ et CO sur des composés organiques [35].

II-4-2 Propriétés acides- basique

En solution aqueuse, les HPA se comportent comme des acides forts. A l'état solide, les propriétés acido-basiques des hétéropolyanions dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de l'atome addenda, de l'hétéroatome et du contre-cation. il a été montré que les HPA tels que H₃PW₁₂O₄₀ ou H₃PMo₁₂O₄₀ sont des acides de Bronsted purs [36], lesquels sont des acides plus forts que les acides minéraux (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄...) [37,38].

L'acidité des POMs peut dériver non seulement des protons des sels d'acide, mais également des contre-cations métalliques, donc deux types de protons peuvent être distingués, les protons hydratés qui sont liés à l'anion, et les protons localisés qui sont principalement situés sur les atomes O des liaisons M-O-M

II-4-3 Propriétés photophysiques

Les POMs oxydés (contenant seulement des ions métalliques de configuration d⁰) sont incolores ou jaunes, alors que les POMs réduits (contenant des centres d¹ ou d²) ont une coloration très intense, le plus souvent bleu. Cette coloration bleu est d'ailleurs utilisée dans l'analyse du phosphate par le molybdate, qui consiste à réduire le molybdophosphate d'ammonium (NH₄)₃[PMo₁₂O₄₀] (Keggin molybdate) par le benzidinium H₂N-C₆H₄-C₆H₄-NH₃⁺ [39]. Le changement de couleur induit par un changement du degré d'oxydation est à la base des applications électrochromes [40]. La réduction et par conséquent la coloration bleue peut également être induite par une activation photochimique.

II-5 Applications catalytiques des POMs

II-5-1 En catalyse homogène

Ils présentent d'excellentes activités catalytiques pour la dégradation des impuretés des colorants organiques provenant des eaux usées [41]. Il a été montré que les POMs peuvent également être utilisés comme matériau d'électrode dans des batteries lithium-ion [42]. Les polyoxométallates sont aussi largement utilisés comme catalyseurs dans une variété de procédés chimiques importants sur le plan commercial, tels que l'hydrocraquage,

l'hydrogénation, l'isomérisation, la polymérisation. Les produits de réduction, les hétéropoly blues (HPB), sont utilisés dans la détermination colorimétrique de plusieurs éléments tels que P, Si, As, Ge en chimie analytique, et de l'acide urique en biochimie.

Leur capacité d'accepter et de libérer les électrons a trouvé une autre application comme un moyen d'élucider les différentes étapes de la photosynthèse [43].

De nombreuses études montrent que les POMs peuvent être employés dans des processus d'oxydation tels que :

- L'oxydation des alcanes et des composés aromatiques
- L'Oxydation des alcools, des diols et des phénols
- L'Oxydation des cétones

II-5-2-En catalyse hétérogène

En général, en catalyse hétérogène gaz-solide ou liquide-solide, les réactions ont lieu à la surface du solide et dans les pores. Des études ont montré que les hétéropolyacides à l'état solide sont des catalyseurs efficaces pour la polycondensation des alcools benzyliques et pour l'alkylation de type Friedel-Crafts, l'acylation et la sulfonation des composés aromatiques [44]. En présence des HPAs, on assiste à de nouvelles notions expliquant leur mode d'action. Selon Misono et al [45], il existe trois types de réactions :

- Surface-type : Les molécules des réactifs sont adsorbées à la surface du solide. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la surface
- Bulk-type I : La réaction se fait au cœur du catalyseur, les réactifs pénètrent à l'intérieur du réseau du catalyseur en se substituant aux molécules d'eau d'hydratation. Le système est ainsi appelé phase pseudo-liquide. Dans ce cas, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur. Tel que la déshydratation des alcools (propane-2ol, méthanol) et d'alkylation du benzène.
- Bulk-type II : Les molécules des réactifs restent à la surface et il y a migration des protons et des électrons dans le cœur du catalyseur. Pour ce genre de réaction, l'activité ne dépend plus de la surface spécifique du catalyseur mais de sa quantité [46].

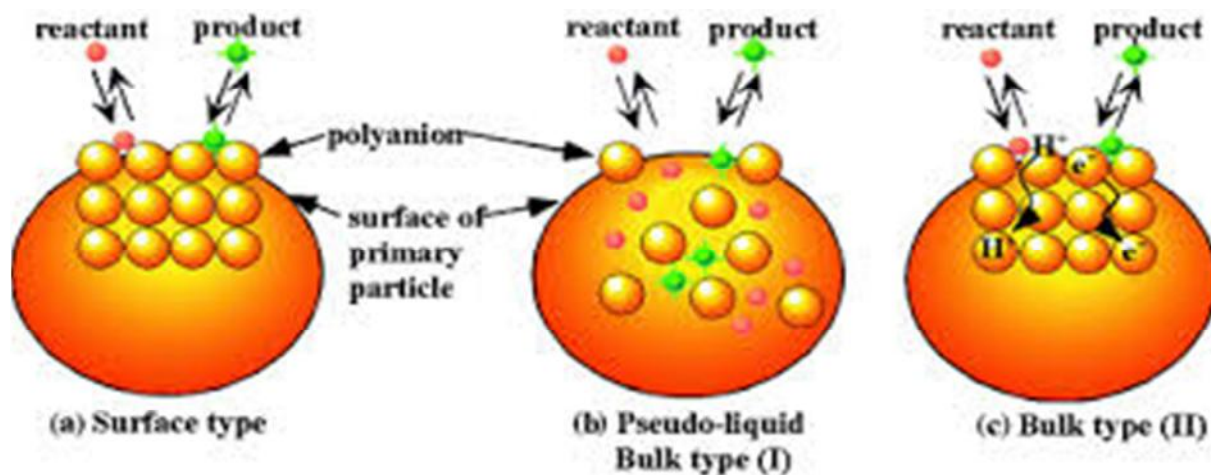


Figure I.4 : Trois types du procédé catalytique sur les heteropolyanions.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'établir un état d'art sur les phénols, les méthodes de traitement des eaux pouvant être utilisées pour dégrader ce type de polluants organiques. Ces données mettent en évidence la nécessité de traitement des eaux contenant des matières organiques toxiques.

Plusieurs procédés classiques peuvent dégrader les composés phénoliques contenus dans les rejets industriels. Toutefois, les procédés biologiques sont très coûteux et produisent beaucoup de boues après traitement. C'est pour cela qu'on a opté pour le procédé chimique.

Une définition est donnée aux hétéropolycomposés, leurs origines et structures et puis leurs multiples utilisations dans la catalyse acide et la catalyse redox.

Références bibliographiques

- [1]- Schaming D. (2010). Assemblages hybrides porphyrines - polyoxométallates : étude électrochimique, photochimique et photocatalytique. Thèse de doctorat, Université de Paris sud 11, France : 289p.
- [2]- Balaska A. (2015). Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON», Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université Badji Mokhtar de Annaba : 157 p.
- [3]- Moamer EHTASH. (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Rouen :197p
- [4]- Verschueren K. (1983). Handbook of environmental data on organic chemicals. 2^{ème} édition, VanNostrand Reinhold Company, New York: 983p.
- [5]- Dean J.A. (1985). Lange's handbook of chemistry».13^{ème} édition McGraw-Hill, INC, New York: 1291p.
- [6]- Blackman G.E., Parke M.H. et Garton G. (1955). The physiological activity of substituted phenols. I. Relationship between chemical structure and physiological activity. *Arch. Biochem. Biophys. Vol 54. Issue 1* : 45-54.
- [7] - Fiche toxicologique, institut national de recherche et de sécurité (2008).
- [8]- Ehtash M. (2011). Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France :197p.
- [9]- institut national de l'environnement industriel et des risques (2005). Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'Environnement Industriel et des risques INERIS–DRC01-25590-01DR021. N°2-1: 1-47.
- [10]- Horn C. (1989). Phénol, www2.gtz.de/uvp/publika/French/htm. Vol 13. 63p.
- [11] - Kesraoui-Abdeselem A. (2008). Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat, Paris-Est et Tunis El Manar :149p.
- [12]- G.Busc, S.Berardinelli, C. Resini, L. Arr.2008,«Technologies for the removal of Phenol from fluid streams: A short review of recent developments». *Journal of Hazardous Materials. Vol 160. 265p.*
- [13]- A. PICHARD.2005, « Phénol ». Fiche de données toxicologiques et environnementales des Substances chimiques. INERIS–DRC-01-25590-01DR021.
- [14]- R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, 1999, « Catalysts Today». 51p.

- [15]- Manole Creangă C. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants, organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [16]- C. Manole Creangă, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants, organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [17]- Berzélius, J. Pogg. Ann. 1826, vol6, 369p.
- [18]- Hill, L. C. (ed.) Chemical Reviews 1998, 98, 1.
- [19]- Marignac, C. Ann. Chim. 1864, 3, 5.
- [20]- Pope M.T. (1983). Heteropoly and Isopoly Oxometalates; Springer-Verlag.USA.201p
- [21]- Rosenheim, A., Liebckneck, O. Liebigs. Ann. 1899, 62. 208p.
- [22] - Souchay P. (1969). Ions minéraux condensés ; Masson et Cie : Paris
- [23]- Svanberg H., S. H. J. Prakt. Chem. 1848, 44, 291.
- [24]- Keggin, J. F. Nature (London, U. K.) 1933, 132, 351.
- [25]- Keggin, J. F. Proc. R. Soc. London, Ser. A 1934, 144, 75.
- [26]-Misono M. (1987). Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten, *Cataly. Rev.Sci. and Engin.* 29 (2-3) : 269-321.
- [27] - Bimbong R.N.B. (2011). Polyoxométallates et chimie verte : molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement. Thèse de doctorat, Université de Paris sud 11, France : 222p.
- [28] - Gregor D.M, Burton-Pye P.B., Howell R.C., Mbomekalle I.M., Lukens WW., Bian F., Mausolf E., Poineau F., Czerwinski K.R. et Francesconi L.C. (2011). Synthesis, structure elucidation, and redox properties of ⁹⁹Tc complexes of lacunary Wells-Dawson polyoxometalates: insights into molecular ⁹⁹Tc-metal oxide interactions. *Inorg. Chem.* 50 (5) : 1670-1681.

- [29] - Degrand H. (2005). Nouveaux catalyseurs d'oxydation sélective de l'isobutene et de l'isobutane préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France : 182p.
- [30] - Keggin J.F. (1934). The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid Keggin. *Procee. of the Roy. Soci. of Lond. A 144*: 75-100.
- [31] Housecroft, CE; Sharpe, AG (2004). Chimie Inorganique. 2^{ème} édition, Prentice Hall.
- [32]- Jones S. (2012). Design and Synthesis of Solid State Materials Constructed from Polyoxomolybdate Clusters. These de Doctorat, Syracuse University, U.S.A.: 152p.
- [33]- Pope M. (1983). Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Softcover reprint of the original 1^{er} édition. NewYork, Tokyo: 180p.
- [34] Kozhevnikov I., Sinnema A., Van Bekkum H., Catal. L. (1995), 34 : 213p.
- [35]- Semenovskaya E. N. (1986). Analysis Chemists. *USSR. Vol 41* : 1339p.
- [36] - M. Furuta et al., Chem. Lett, (1979) 31p.
- [37] - G. I. Kapustin et al., Kinet. Katal. (1990).31.1017p.
- [38] - Otake M., Onoda T., et Shokubai, Catalysts et Catalysis 7 (1975) 13.
- [39]- Jander G. et Blasius E. (1985). Lehrbuch der analytischen und preparative nanorganischen Chemie. 12^{ème} édition S. Hirzel Verlag: Stuttgart
- [40]- Yamase T. (1998). Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev. 98*: 307-325.
- [41]- Olgun A., Çolak A.T., Gübbük İ.H., Şahin O., Kanar E., (2017). *J. of Mol. Struct. 1134*: 78-84.
- [42]- Hartung S., Bucher N., Chen H.Y., Al-Oweini R., Sreejith S., Borah P., Yanli Z., Kortz U., Stimming U., Hoster H.E. et Srinivasan M. (2015). *J. of Pow. Sour. 288*: 270- 277.
- [43]- E. Papaconstantinou, Chemical Society Reviews 18 (1989) 1-31.
- [44]- Misono M. (1982). In *Procedés Climax 4th Int Conf Chemist Uses of Molybdenium*: 289p.
- [45]- Makoto Misono, *Catalysis Letters* (1992). 12. 63. 71.
- [46]- M. Misono, *Chemical Communications* 2001, 1141-1152; b) N. Mizuno and M. *Chemical reviews* 1998, 98, 199-218p.

Partie expérimentale

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des catalyseurs

II-1-Introduction

La synthèse des POMs nécessite des conditions de réaction précises (pH, concentration des réactifs, temps et température de chauffage). Dans ce chapitre nous présenterons les procédures de synthèse utilisées pour obtenir, au cours d'étapes successives, les différentes molécules de POMs.

L'atome de molybdène de l'unité de Keggin ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) a été substitué par les ions Fe^{3+} ou Cu^{2+} et une substitution de protons par un contre-ion, l'ammonium.

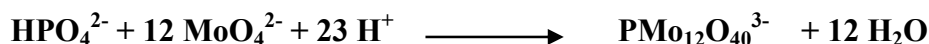
Les différents sels ainsi synthétisés sont aussitôt caractérisés par deux techniques d'analyse à savoir la spectroscopie infrarouge et l'UV-visible.

II-2. SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

II-2-1 Synthèse de l'hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$:

L'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, est préparé à partir du sel dissodique $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ synthétisé à partir du molybdate de sodium et de l'acide orthophosphorique selon les méthodes décrites dans la littérature [1, 2,3].

La synthèse de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ se déroule en deux étapes. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



Première étape: Synthèse du sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $x\text{H}_2\text{O}$

29,5 g de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont dissous dans 42 ml d'eau ; 0,68 ml d'acide phosphorique (H_3PO_4) concentré (85 %), puis 28,4 ml d'acide perchlorique (HClO_4) à 70 % sont ajoutés à la solution précédente. Le sel dissodique précipite. Après refroidissement à la température ambiante, le précipité est filtré puis séché à l'air libre.

Deuxième étape: Isolement de l'hétéropolyacide par extraction à l'éther.

25 g du sel acide obtenu ci-dessus sont dissous dans 30 ml d'eau acidifiée par 7,5 ml d'acide chlorhydrique concentré (2 M), 40 ml d'éther sont ajoutés à la solution obtenue. Après décantation, la phase lourde du complexe éther-acide-eau est récupérée, on lui ajoute la moitié de son volume en eau. L'éther est évaporé sous agitation à température ambiante. La solution est laissée à cristalliser à froid (4 °C). Les cristaux formés au bout de quelques jours sont recueillis par filtration. Les cristaux sont broyés et la poudre de couleur jaune comme le

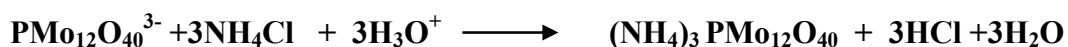
montre la figure (II-1) est séchée à l'air. L'hydrate à 13 molécules d'eau est finalement obtenu et conservé à sec et à froid.



Figure II.1: Poudre de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

II-2-2 Synthèse de l'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Le procédé utilisé est la synthèse par voie aqueuse [4]. Il y a un échange des protons par des ions ammonium.



La méthode consiste à précipiter l'hétéropolysel, à partir d'une solution de l'hétéropolyacide et d'un agent précipitant contenant le cation désiré. La réaction de précipitation suivante est applicable à tous les sels alcalins et les sels d'ammonium.

10g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont dissous dans 50 ml d'eau (solution 0,1M), on lui ajoute une solution aqueuse de NH_4Cl (5M) goutte à goutte dans les rapports stœchiométriques. Le précipité formé est lavé puis séché.



Figure II.2 : Poudre de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

II-2-3 Synthèses de L'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_{39}$

L'hétéropolysel de type $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_{39}$ (noté PMo_{11}Fe) a été préparé par la méthode décrite dans la littérature [5]. La synthèse de ce dernier est réalisée à 0°C afin d'éviter la formation du 6-molybdométalate qui est un composé de type Anderson. Cette méthode consiste à ajouter à une solution de molybdate d'ammonium un mélange de nitrates de fer $(\text{FeNO}_3)_3$, H_2SO_4 et H_3PO_4 . Le sel précipite immédiatement par l'ajout de nitrate d'ammonium.

a- Modes opératoires

Dissoudre sous agitation 24.37g de molybdates d'ammonium dans 125 ml d'eau distillée à 50°C et pour éviter la formation du 6-molybdoferate, on effectue la synthèse à 0°C .

Préparer, en suite, un mélange de trois solutions : de 12.5 ml d'acide phosphorique (1M), 25 ml d'acide sulfurique (0.5M) et de 12.5ml de nitrate de fer (1M).

Après dissolution totale de molybdate d'ammonium. On ajoute 12.5 ml d'eau distillée et le mélange des trois solutions préparé précédemment goutte à goutte à la première solution. On observe une solution de couleur jaune (figure II.3) à laquelle on ajoute du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) jusqu'à précipitation totale du sel.

Le précipité séché à l'air libre se conserve à l'abri de l'humidité.



Figure II.3 : Poudre de $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_{39}$

II-2-4 Synthèses de L'hétéropolysel $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{40}$

L'hétéropolysel de type $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{40}$ a été préparé par la méthode décrite dans la littérature [5]. Cette méthode consiste à préparer un mélange d'acide (H_3PO_4 et H_2SO_4) et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ce dernier est introduit dans une solution de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Le sel précipite immédiatement par l'ajout de nitrate d'ammonium.

a- Mode opératoire

- Introduire, dans un bécher, 24,37 gr de molybdate d'ammonium.
- Ajouter 125ml d'eau distillée.
- Mettre le mélange sous agitation et chauffé à 50°C.
- Après dissolution totale, maintenir la solution à 0°C.
- Ajouter 12,5 ml d'eau distillée à la solution précédente.
- Préparer une solution composée d'un mélange de :
 - 12,5ml de H_3PO_4 (1M)
 - 25ml de H_2SO_4 (0.5M)
 - 12,5ml de $Cu(NO_3)_2$ (1M)
- ajouter le mélange des trois solutions précédentes à la solution de molybdate d'ammonium goutte à goutte.
- La solution obtenue est de couleur jaune verdâtre, comme le montre la figure(II.4) ci-dessous.
- Ajouter du nitrate d'ammonium jusqu'à précipitation totale.
- Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché à l'air libre à l'abri de l'humidité.

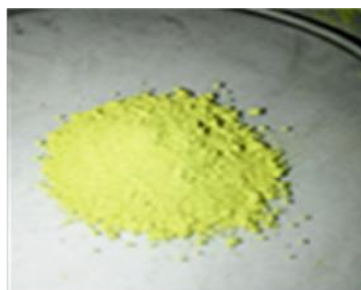


Figure II.4 : Poudre de $(NH_4)_4HPMo_{11}CuO_{40}$

II-3- Techniques de caractérisation des catalyseurs**II-3-1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques les plus employées pour la caractérisation des hétéropolyoxométalates révélant une séquence de pics caractéristiques de leur structure [6]. Cette technique est largement utilisée dans l'étude des hétéropolyanions. La structure de Keggin présente des bandes de vibration caractéristiques des différentes liaisons

phosphore – oxygène et métal – oxygène qui apparaissent dans la région spectrale 300 – 1200 cm^{-1} selon la littérature [7,8]. Les bandes de vibration caractéristiques du polyanion de Keggin sont :

- Vibration du squelette entre 334 à 600 cm^{-1}
- Vibration métal – oxygène :
 - P-O_a à 1060-1063 cm^{-1}
 - Mo-O_d oxygène terminaux à 960-965 cm^{-1}
 - Mo-O_b-Mo jonction par sommets à 860-880 cm^{-1} .
 - Mo-O_c-Mo jonction par arêtes à 776-780 cm^{-1}

Les mesures suivantes ont été effectuées en utilisant un accessoire de Réflexion totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (500 à 4000 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRAffinity – 1S. SHIMADZU).

Les figures (II.5, II.6, II.7 et II.8) présentent les spectres IR des sels PMo_{11}Fe , PMo_{11}Cu et $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ainsi que celui de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les résultats de l'analyse par spectroscopie IR montrent que les bandes de vibration caractéristiques de la structure de Keggin sont observées pour l'ensemble des sels avec des variations dans les valeurs de fréquence liées à la présence de l'élément M dans la structure de Keggin et la substitution des protons par l'ammonium.

La comparaison des fréquences des bandes de vibration IR des sels PMo_{11}Fe et PMo_{11}Cu et $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ avec celles de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ montre que :

Le spectre de l'hétéropolyacide et le $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont très proches.

Avec les deux autres sels on observe :

Une diminution dans le cas de $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$ de

- 1056 à 1049 cm^{-1} pour PMo_{11}Fe .
- 1056 à 1041 cm^{-1} pour PMo_{11}Cu .

Dans le cas de $\nu_{\text{as}}(\text{M-O}_d)$ de :

- 956 à 939 cm^{-1} pour le PMo_{11}Fe .
- 956 à 931 cm^{-1} pour le PMo_{11}Cu .

Dans le cas de $\nu_{as}(M-O_b-M)$, on relève :

- 883 à 864 cm^{-1} pour PMo_{11}Fe .
- 883 à 856 cm^{-1} pour PMo_{11}Cu .

Et en ce qui concerne le $\nu_{as}(Mo-O_c-Mo)$, on passe de :

- 759 à 775 cm^{-1} pour PMo_{11}Fe .
- 759 à 714 cm^{-1} pour PMo_{11}Cu

Par ailleurs, un épaulement apparaît vers 1012 cm^{-1} en présence du sel à base de cuivre. Ces différences de fréquence sont liées à la présence de l'élément M (Fe, Cu) dans l'anion de Keggin.

La bande de vibration observée à 1400 cm^{-1} est attribuée aux ions ammonium.

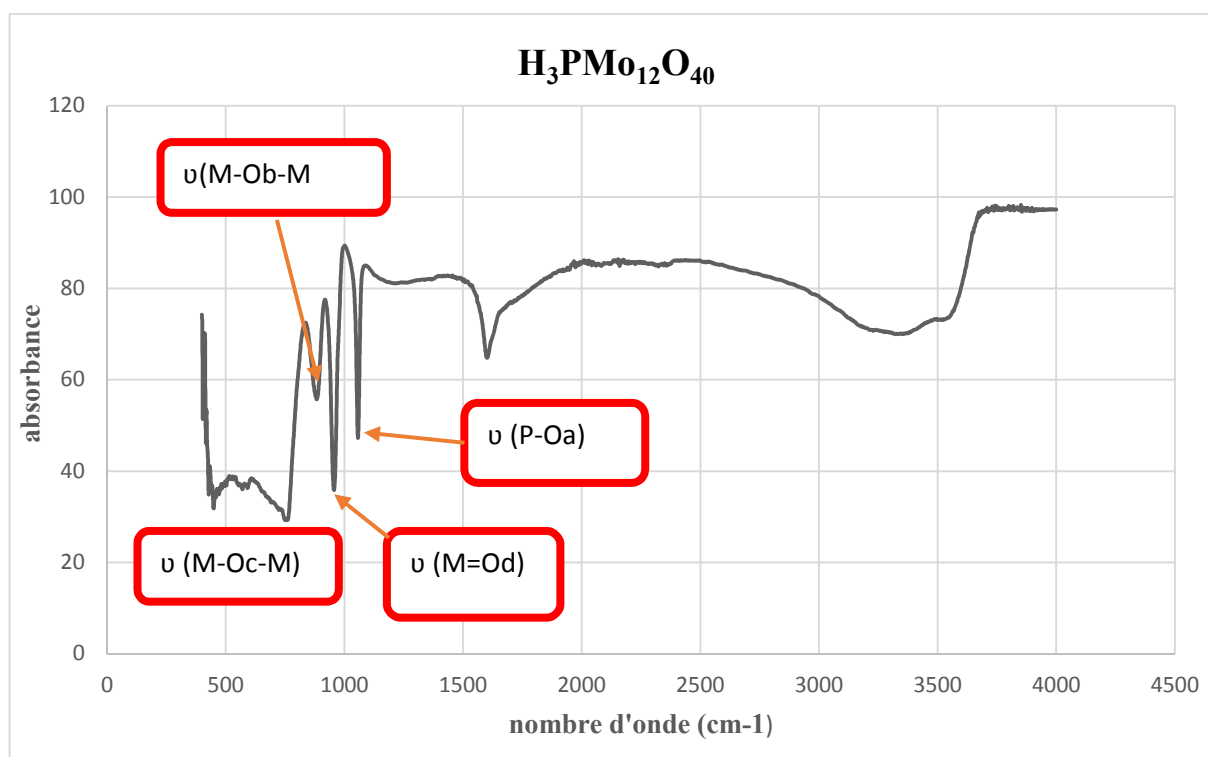


Figure II.5: Spectre infra rouge de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

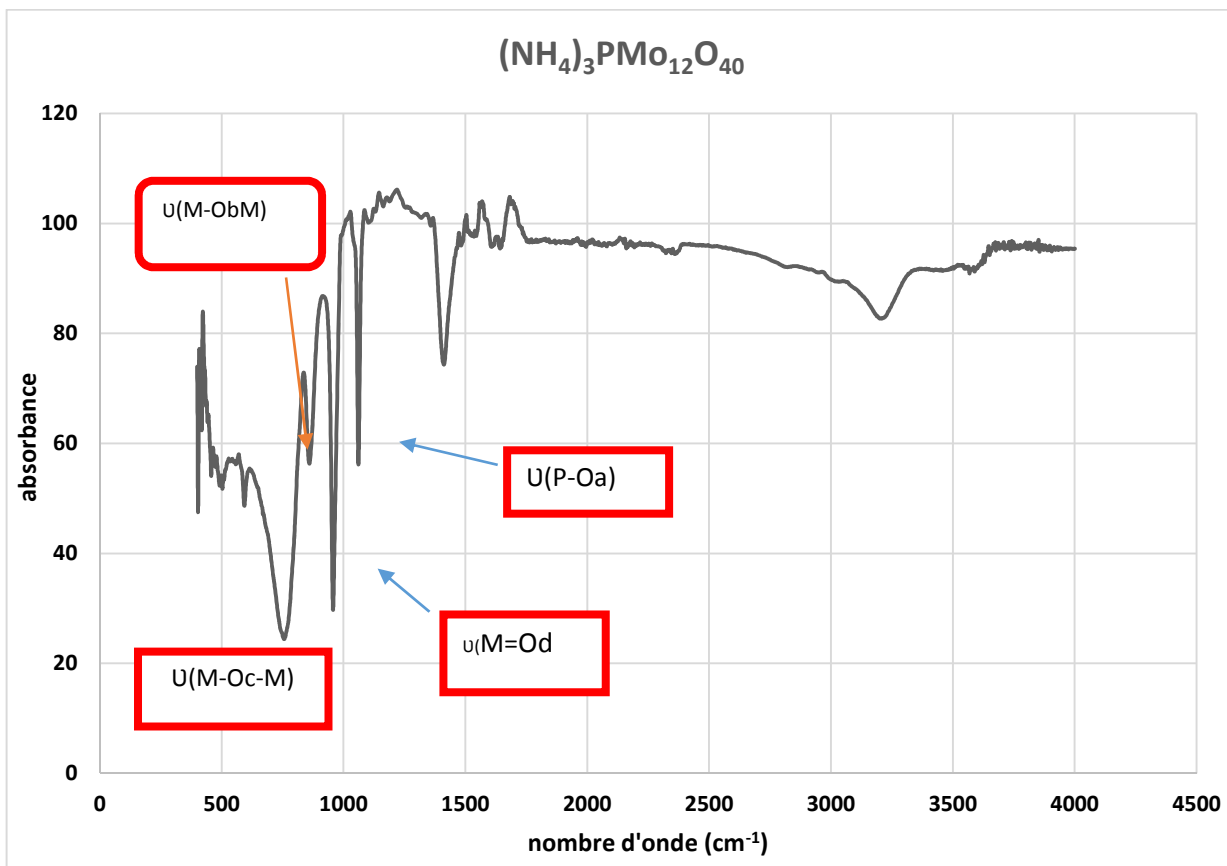


Figure II.6 : Spectre infra rouge de $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

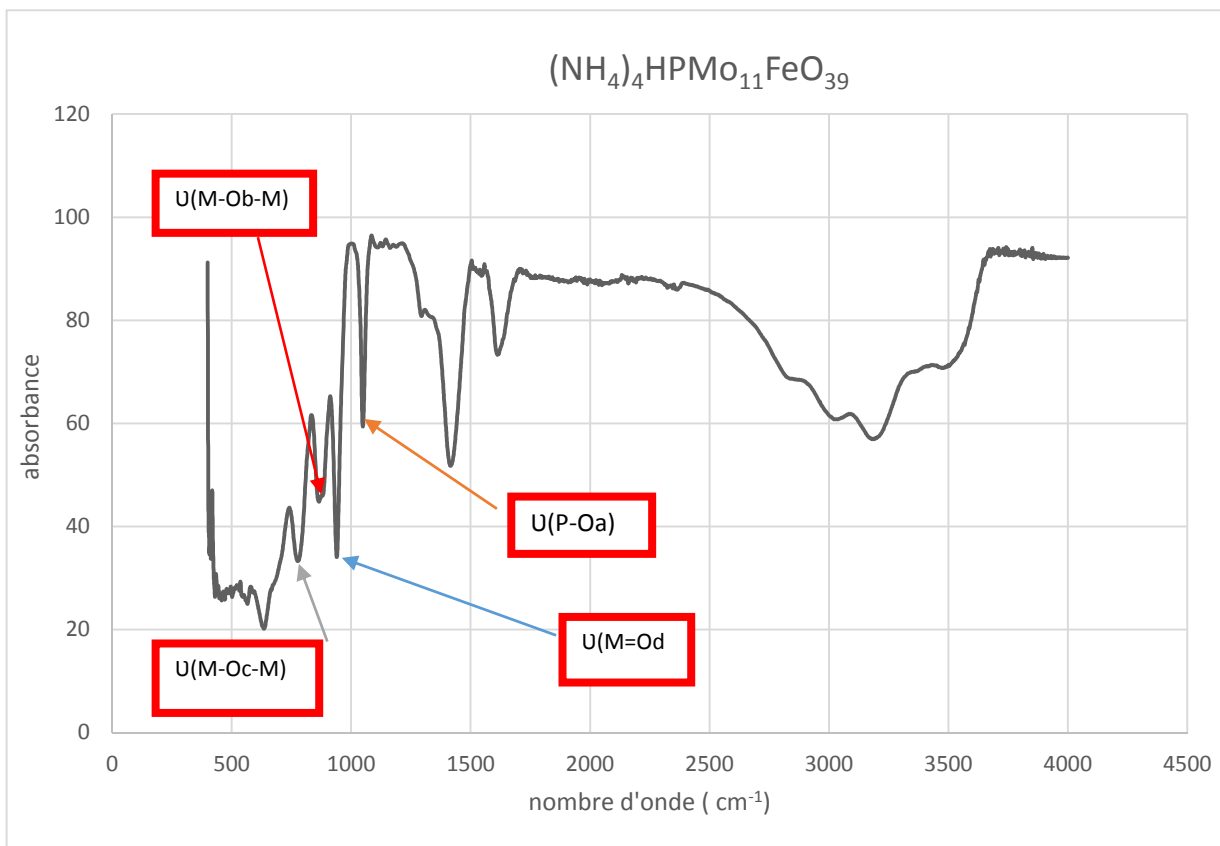


Figure II.7 : Spectre infra rouge de $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_{39}$

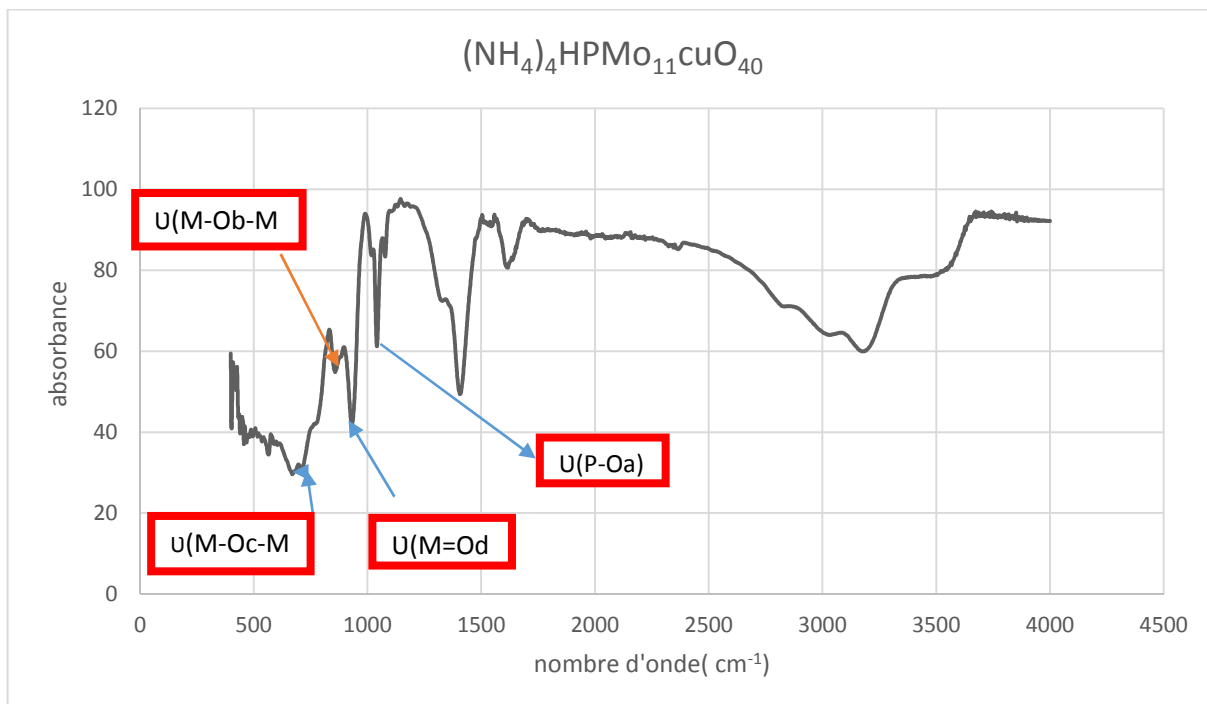


Figure II.8 : Spectre infra rouge de PMo_{11}Cu

Tableau II.1: Fréquences (cm^{-1}) des bandes de vibration IR des sels PMo_{11}Fe , PMo_{11}Cu , $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Solides	(P-O _a)	(M-O _d)	(M-O _b -M)	(M-O _c -M)
PMo_{11}Fe	1049	939	864	779
PMo_{11}Cu	1041	932	856	714
$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1061	957	858	756
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	1061	957	858	756

II-3-2 Spectroscopie UV--visible :

L'analyse de nos échantillons a été réalisée également à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1601PC-SHIMADZU.

Dans la région du proche UV, les hétéropolyanions de type Keggin présentent deux bandes d'absorption caractéristiques, aux alentours de 200 et 280 nm. Selon la littérature [9], ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons $\text{Mo} = \text{O}_d$ et $\text{Mo}-\text{O}_b/\text{O}_c$. A titre comparatif, nous avons aussi analysé le spectre UV de l'acide phosphomolybdique.

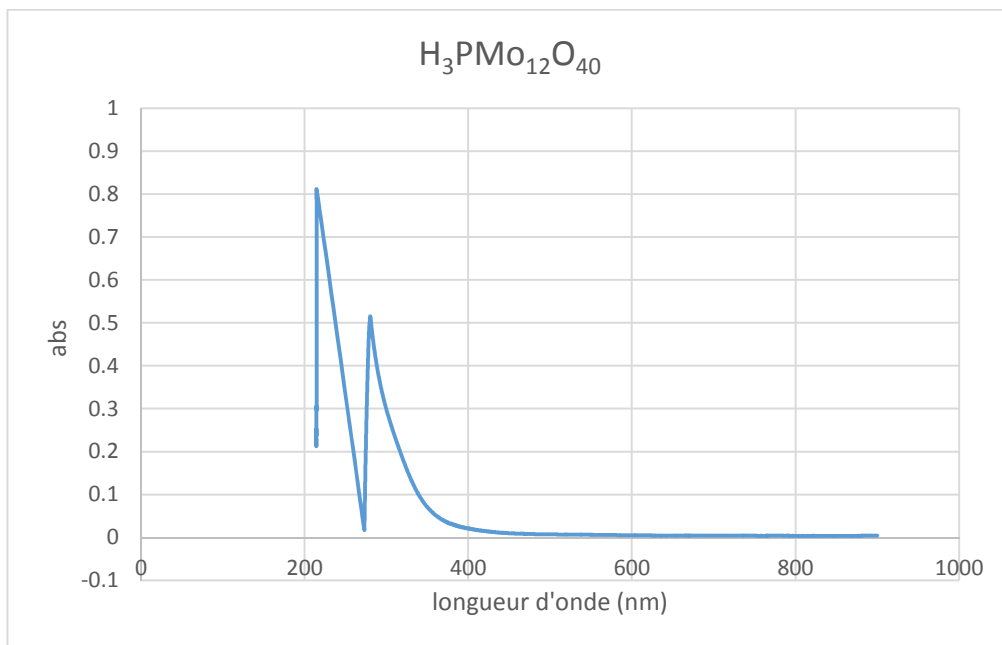


Figure II.9 : Spectre UV de $H_3PMo_{12}O_{40}$

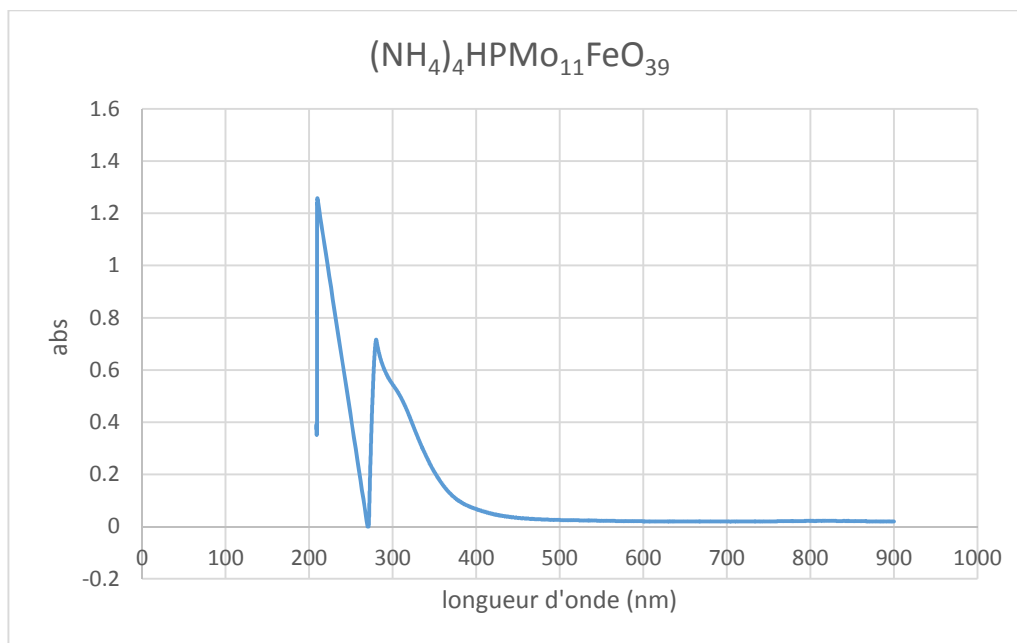


Figure II.10 : Spectre UV de $(NH_4)_4HPMo_{11}FeO_{39}$

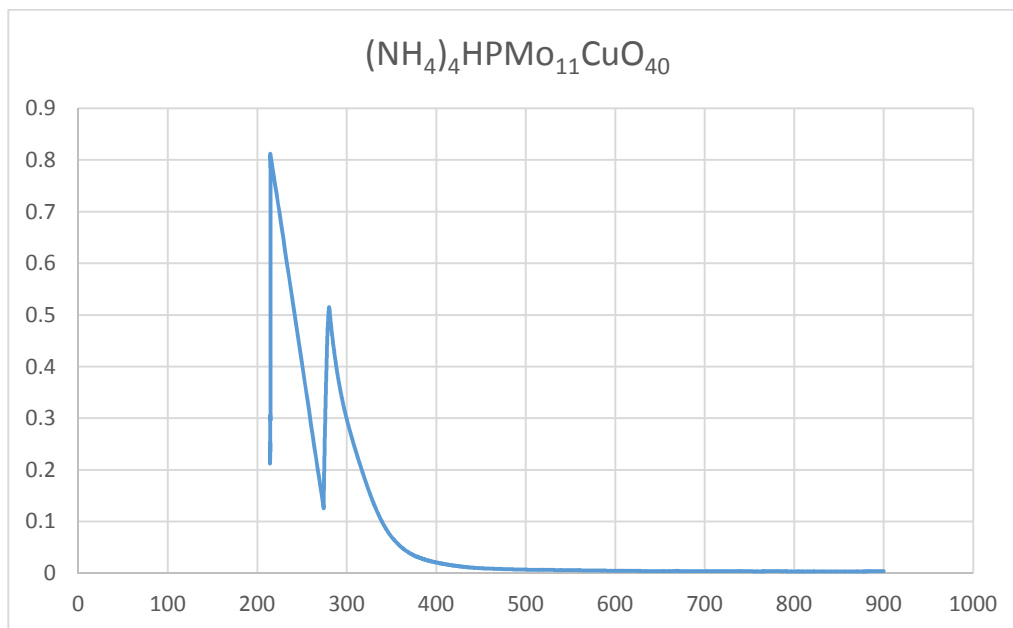


Figure II.11 : Spectre UV de $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{40}$

II-4-Conclusion

La synthèse des polyoxometallates acide et sels de structure de keggin a été effectuée d'après les méthodes décrites dans la littérature. Leur caractérisation ont été entreprises par infrarouge et UV visible.

La structure des HPA a été identifiée et confirmé par spectroscopie infrarouge et UV définissant ainsi les bandes caractéristiques des différents types de liaisons formant la structure de l'anion de Keggin.

Références bibliographiques

- [1] E. Blouet 1994, Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille
- [2] B. Chelighem 1997, Thèse doctorat de l'université de Paris 6
- [3] I. Andrieli 1997, Thèse Doctorat de l'université des Sciences et Technologie de Lille
- [4] EM. Mccarron, J. Chem. Soc, Chem. Commun, (1986) vol11. 336p.
- [5] C. Marchal – Roch, N. Laronze, R. Villaneau, N. Guillou, G. Hervé, J. Catal, (2000).
- [6] J.B. Moffat 2002. Metal-Oxygen Clusters, Fundamental and Applied Catalysis (Boston: Kluwer Academic Publishers, 14. 283p.
- [7] G. B. Mc Garvey, N.J. Taylor, J.B. Moffat, J. Mol. Catal, (1993) 80.59-73p.
- [8] C. Rocchicigli-Deltchef, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochim. Acta, (1976) 32 A. 587p.
- [9] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, Adv. Catal. (1996). 41. 120p.

CHAPITRE III

Oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène

III-1-Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à valoriser l'activité catalytique des différents HPA synthétisés et caractérisés dans le chapitre précédent. Les HPA préparés seront utilisés comme catalyseurs pour dégrader le phénol en milieu aqueux.

Le phénol a été choisi comme polluant organique non pas pour l'intérêt propre de sa dégradation catalytique (car cette molécule a été largement étudiée dans la littérature) mais pour sa large utilisation comme matière première dans l'industrie. Il représente l'une des matières organiques la plus toxique contenue dans les eaux de rejets industriels [1].

En effet, L'objectif de la réaction d'oxydation du phénol est sa minéralisation totale en CO_2 et H_2O et la comparaison des performances des catalyseurs qui ont été synthétisés. Comme dans tous les procédés catalytiques, on tient compte de l'aspect cinétique du processus de dégradation pour élaborer un nouveau système catalytique. Par conséquent, nous avons étudié la cinétique d'oxydation afin de mettre en évidence la performance de nos catalyseurs, d'une part et nous avons recherché les conditions permettant l'oxydation maximale de ce contaminant dans des solutions aqueuses, d'une autre part.

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est choisi pour son important pouvoir oxydant. Sa décomposition entraîne la formation des radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$ qui ont un potentiel d'oxydation plus élevé. Le choix de cet oxydant écologique nous permet également de travailler dans des réacteurs simples et dans des conditions douces de pression et de température.

III-2-Oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur les polyoxometallates**III-2-1 Montage :**

La réaction est mise en œuvre dans un ballon tricol en pyrex d'un volume de 250 ml, équipé d'une électrode de pH, d'un agitateur magnétique et d'une seringue de prélèvement. Ce réacteur est maintenu sous flux d'air à pression atmosphérique et à une température ambiante. La régulation du pH est réalisée par ajout d'acide (H_2SO_4 0.1M) ou de base (NaOH 0.1M).

Les caractéristiques de fonctionnement de ce réacteur sont reproduites à la Figure.III.1

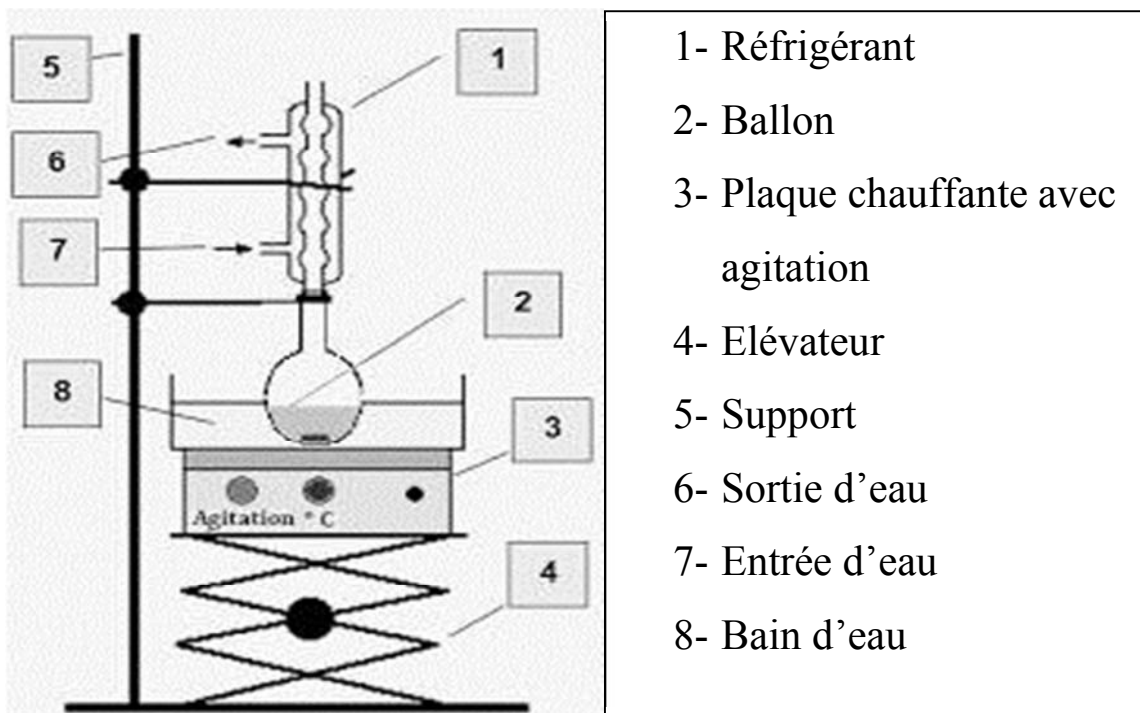
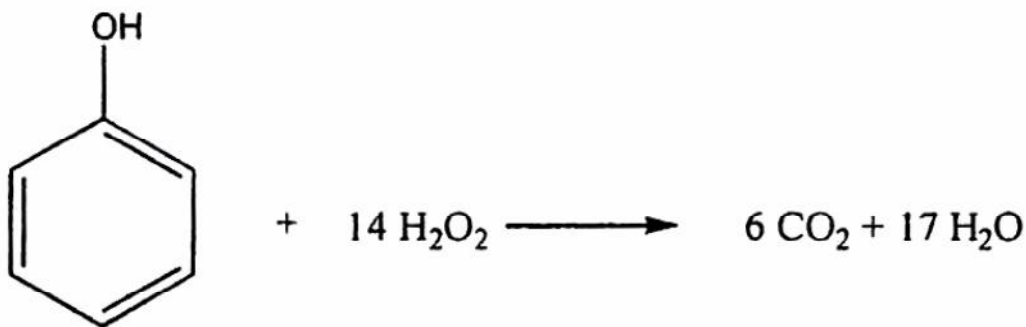


Figure III. 1 : Dispositif expérimental du montage du test catalytique utilisé dans la Réaction d'oxydation du phénol.

III-2-2 Mode opératoire

Le mélange réactionnel, constitué de catalyseur (0.02g) dans la solution phénolique (100ml, $2 \cdot 10^{-3}M$), est mis sous agitation sous flux d'air. Le pH de la solution est mesuré puis un premier ajustement est effectué avec la solution d'acide afin de stabiliser le pH à une valeur proche de 3,4. En définitive, on procède à l'ajout du peroxyde d'hydrogène (0.1M). Le temps zéro de la réaction coïncide avec l'addition de H_2O_2 dans le réacteur. Pendant la durée totale de la réaction (4 h), on veillera à assurer un contrôle strict du pH. Dans nos conditions de réaction, nous ajoutons 3,4 ml de peroxyde d'hydrogène de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui correspond à un excès stœchiométrique par rapport au phénol. En effet, il faut 14 moles d' H_2O_2 pour oxyder totalement 1 mole de phénol. Selon l'équation suivante [2] :



Des prises d'échantillons sont effectuées chaque 30 min jusqu'à 4 heures de réaction, après séparation des phases liquide/solide par filtration et leur analyse par UV-vis pour déterminer la concentration du phénol dans la solution et ce par le suivi de l'intensité de la bande à $\lambda = 270 \text{ nm}$.

III-2-3 Expressions de résultats

Les résultats expérimentaux figurant ultérieurement seront exprimés à l'aide de formulations qui nous permettront de suivre la dégradation du phénol et d'étudier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le déroulement des expériences d'oxydation. L'efficacité du procédé du traitement est un facteur de comparaison et d'optimisation. En combinaison avec l'étude cinétique, elle nous donne un diagnostic complet du procédé de dégradation. Pour calculer l'efficacité de dégradation, on utilise la relation suivante :

$$\text{Efficacité de dégradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C_0 : la concentration initiale du phénol exprimée en M.

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

III-2-4 Protocoles des essais

Dans un premier temps, on commence par l'établissement de la droite d'étalonnage $A = f(C)$ à partir de solutions de concentrations en phénol connues. La droite d'étalonnage obtenue est présentée dans la figure (III.1). A partir de cette droite on détermine la concentration résiduelle du phénol des échantillons prélevés.

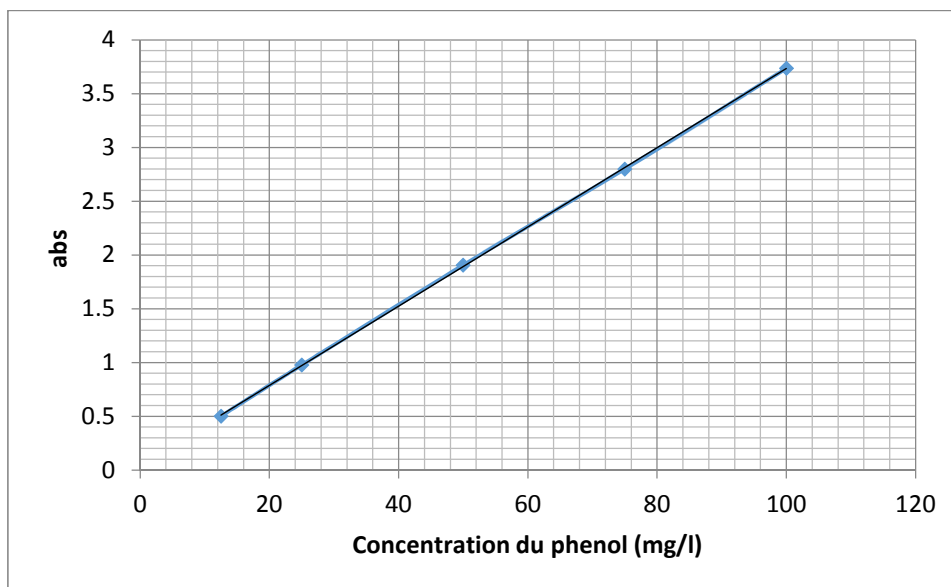


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage.

III-3 Etude de la mise en régime stationnaire des catalyseurs

Nous avons suivi l'évolution de la réaction au cours du temps. Les figures III.3, III.4 III.5, III.6 montrent l'évolution de l'activité catalytique des polyoxometallates au cours du temps.

Les quatre catalyseurs présentent une mise en régime stationnaire comportant une croissance de l'activité initiale puis une stabilisation de cette dernière. Le régime stationnaire est atteint au bout de 2 h de travail pour les quatre catalyseurs PMo_{11}Fe , PMo_{11}Cu , $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (Figure III.3, III. 4, III.5, III.6). A cette température ($20\text{ }^\circ\text{C}$) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont plus actifs et présentent une conversion de (87% et 75%) respectivement, ils sont capable de convertir rapidement le phénol en CO_2 et H_2O . Le faible taux de conversion du phénol en présence des catalyseurs PMo_{11}Fe et PMo_{11}Cu (46% et 41%) contrairement aux catalyseurs $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est expliqué par l'existence de deux voies différentes de décomposition de H_2O_2 .

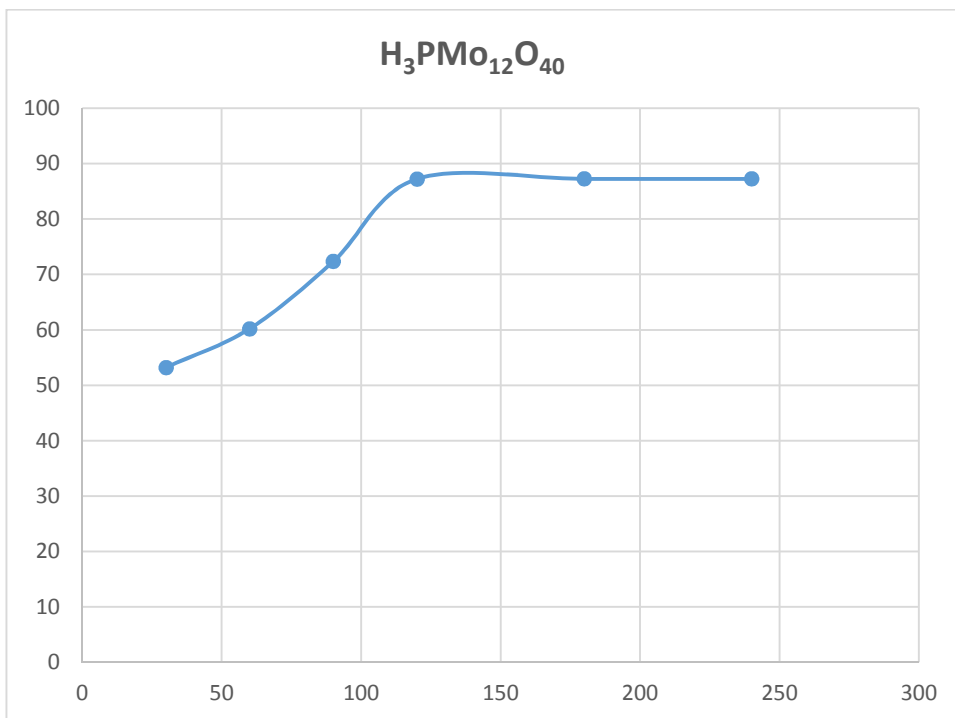


Figure III.3 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps
à $T_r = 20\text{ °C}$, $pH = 3.4$, $m=0.02\text{gr}$ de $H_3PMo_{12}O_{40}$

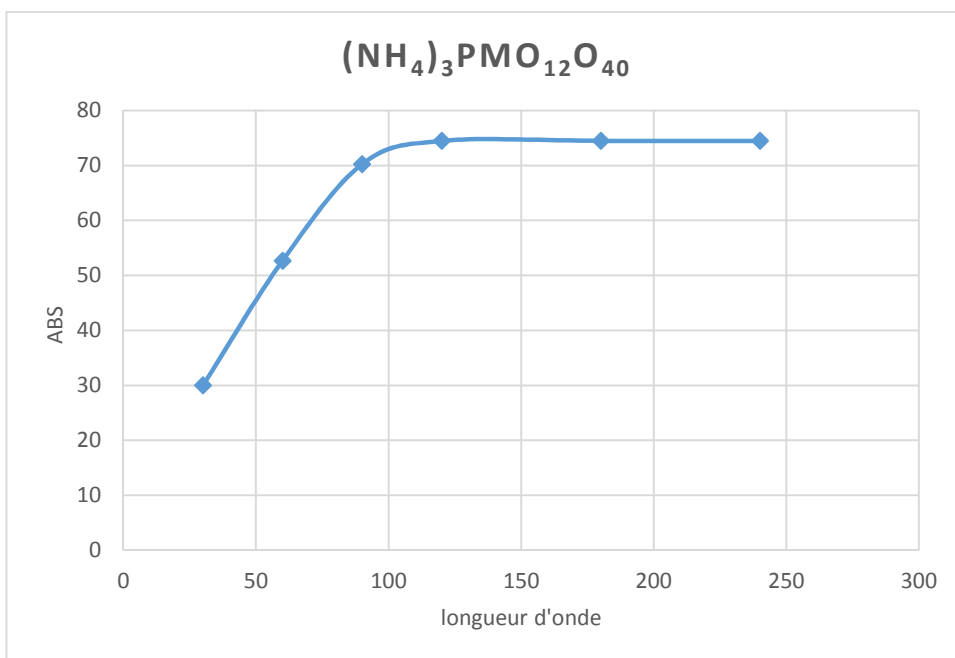


Figure III.4 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps
à $T_r = 20\text{ °C}$, $pH = 3.4$, $m=0.02\text{gr}$ de $(NH_4)_3PMO_{12}O_{40}$

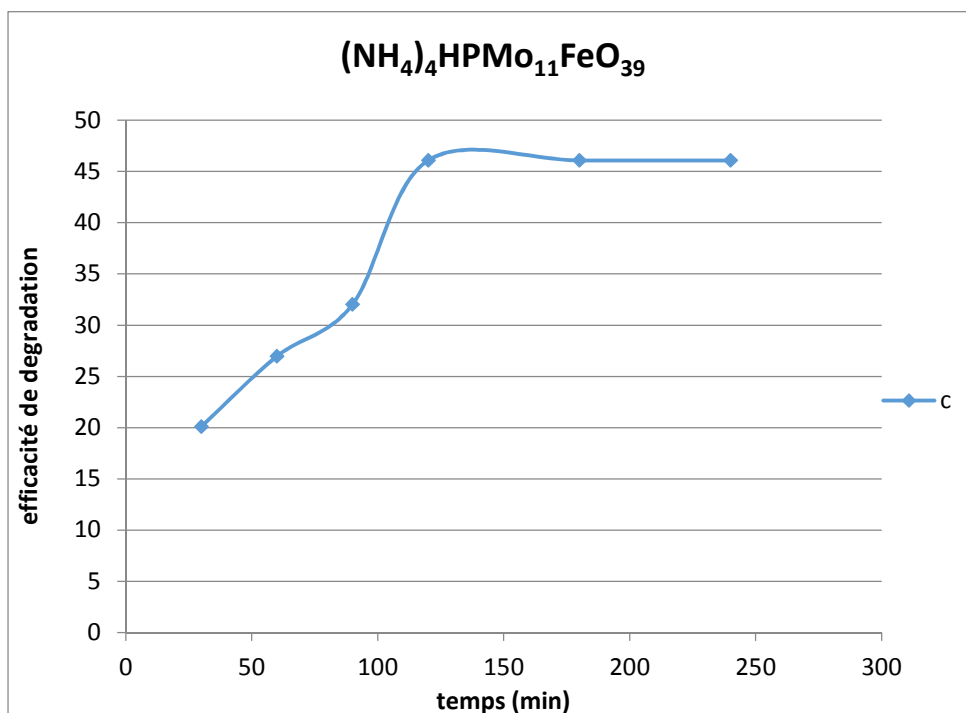


Figure III.5 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à Tr = 20 °C, pH = 3.4, m=0.02gr de (NH₄)₄HPMo₁₁FeO₃₉.

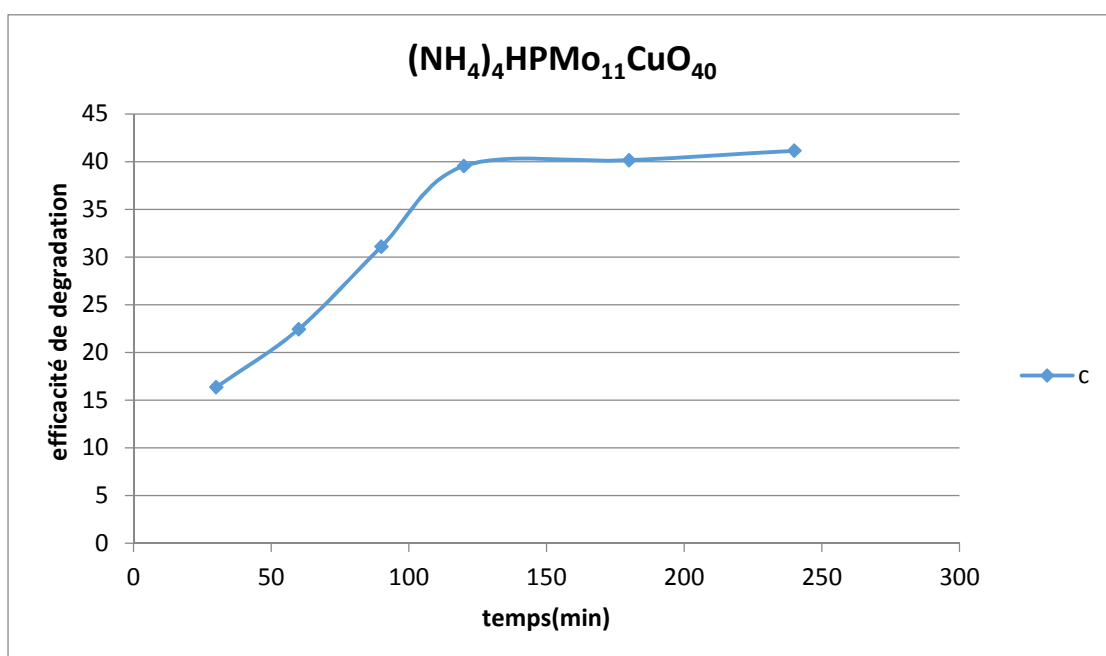


Figure III.6 : Evolution de la conversion du phénol en fonction du temps à Tr = 20 °C, pH = 3.4, m=0.02gr de (NH₄)₄HPMo₁₁CuO₄₀.

III-4 Etude de l'influence des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous avons essayé de déterminer l'effet des paramètres sur l'efficacité de dégradation du phénol. Parmi ces paramètres on peut citer l'effet de la quantité du catalyseur, la température. Nos expériences sont basées beaucoup plus sur les suivies de l'évolution de l'efficacité du processus de dégradation ainsi que la cinétique de dégradation du phénol en présence des HPA.

III-4-1 Effet de la quantité du catalyseur

La dose optimale du catalyseur est un paramètre important à étudier pour éviter l'excès pouvant rendre le procédé moins rentable. Dans cette étude, l'influence de la quantité des HPA a été étudiée dans la dégradation du phénol en solution à $\text{pH} = 3.4$, en variant les masses des HPA de 0.02g à 0.1g et en gardant les mêmes conditions expérimentales précédentes. En effet, les évolutions des efficacités de dégradation en fonction de la concentration du catalyseur sont illustrées dans les figures suivantes :

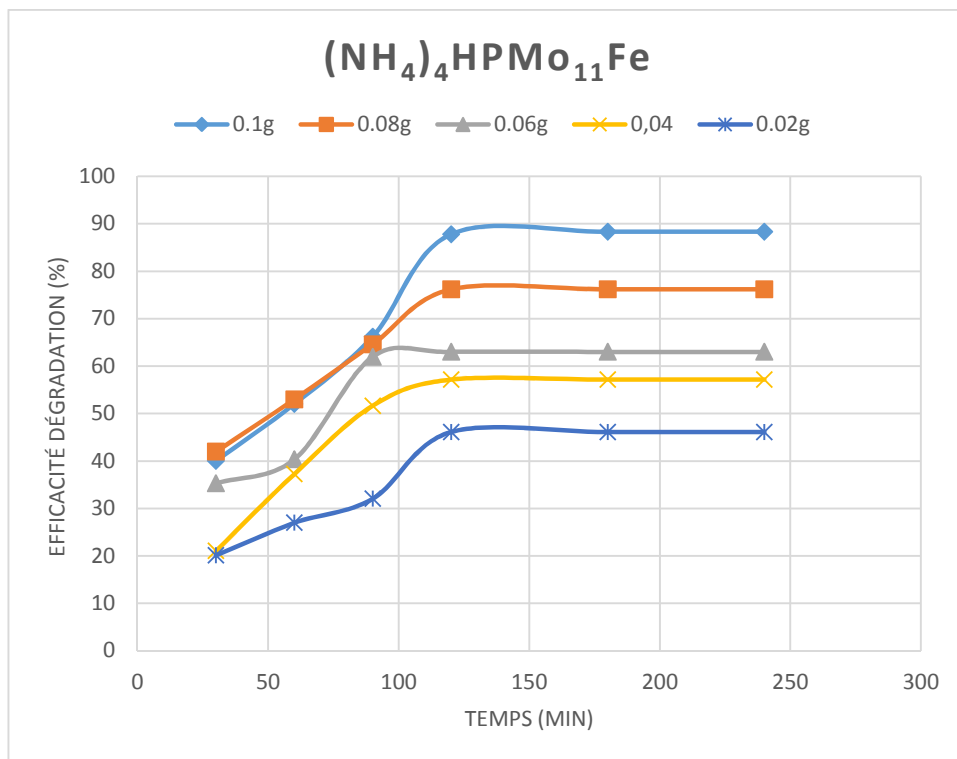


Figure III.7 : Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_3$, $\text{pH}=3.4$ et $T=20^\circ\text{C}$

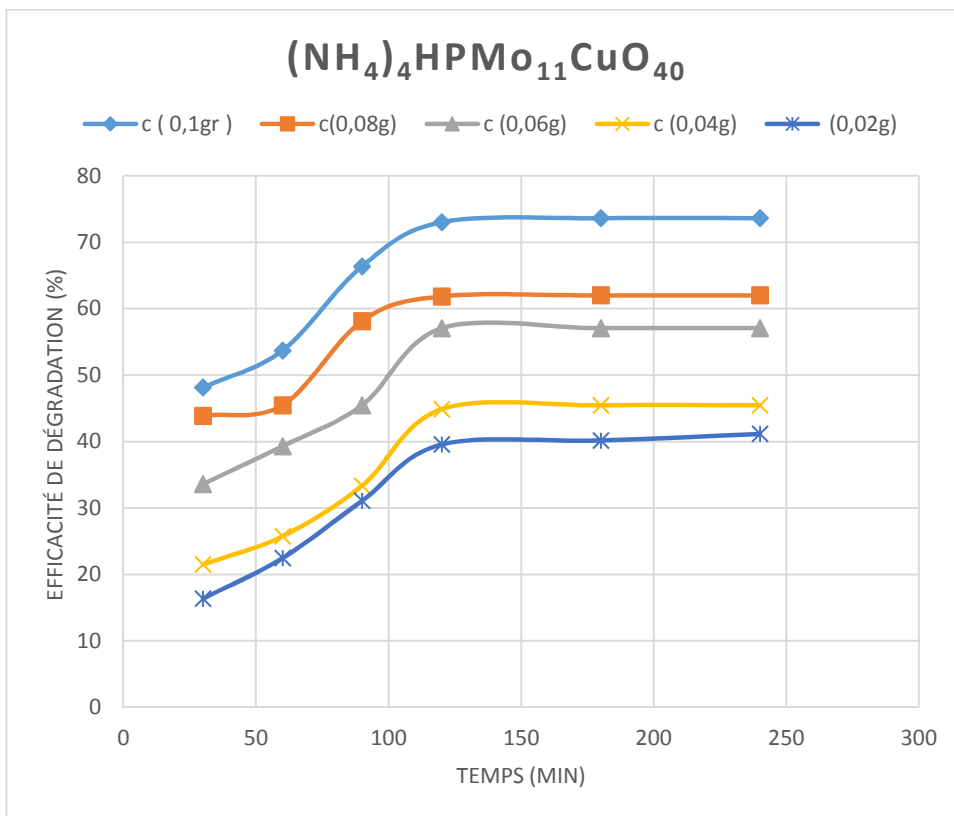


Figure III.8: Evolution de l'efficacité de dégradation du phénol en fonction de la dose du catalyseur : $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{39}$, pH=3.4 et T=20°C

D'après Les résultats on constate que l'efficacité de la dégradation augmente en fonction de la masse des HPA selon l'ordre suivant (0.1 0.08 0.06 0.04 0.02 g). Ce qui est en accord avec les travaux d'A.R.Silva [3].

En effet en utilisant 0,1g de catalyseur la dégradation du phénol est meilleure et rapide en présence de PMo_{11}Fe par rapport à PMo_{11}Cu (une conversion de 90% contre 75%) ce qui est due probablement au fait que la substitution d'un atome de molybdène par un atome de fer comme atome de coordination dans la structure primaire $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ donne lieu à un catalyseur ayant un caractère plus oxydant que lors de la substitution d'un atome de molybdène par un atome de cuivre .

III-4-2-Effet de la température

En présence des catalyseurs PMo_{11}M , les conditions de réaction qui affectent l'activité catalytique de HPA ont été optimisées afin d'améliorer encore l'efficacité du processus de

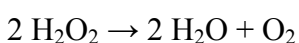
dégradation en variant la température de la réaction. Notant que la température joue un rôle important.

Le tableau III-3 représente les performances catalytiques des catalyseurs PMo_{11}Fe et PMo_{11}Cu après 4h de réaction en variant la température de réaction de 20°C , 50°C et 100°C . La masse du catalyseur utilisé est de 0.02gr.

Température ($^\circ\text{C}$)	20°C	50°C	100°C
Conversion du phénol (%) (PMo_{11}Fe)	46.09	63.4	54
Conversion du phénol (%) (PMo_{11}Cu)	41.15	53.3	48.6

Le Tableau III .3: Effet de la température sur la conversion du phénol sur les catalyseurs PMo_{11}Fe et PMo_{11}Cu à $\text{pH} = 3.4$

D'après les résultats obtenus nous avons constaté que le catalyseur PMo_{11}Fe ($m=0.02\text{g}$) présente une conversion de 46.09% à 20°C . La conversion augmente jusqu'à 63.4% à 50°C ceci est dû à la formation des radicaux hydroxyles libres. Et diminue en augmentant la température à 100°C ce qui due probablement à la diminution de l'efficacité de l'agent oxydant H_2O_2 . Le passage à 100°C conduit à la décomposition de ce dernier en un mélange de H_2O et O_2 [4] selon la réaction suivante:



Même observation pour le PMo_{11}Cu ou la conversion passe de (41.15% à 20°C) à (53.3% à 50°C) et diminue jusqu'à 48.6% en augmentant la température à 100°C ces résultats sont en accord avec ceux de littérature [5.6].

III-5 Etude des catalyseurs après test catalytique

Dans cette étude nous avons utilisé le même mode opératoire que précédemment. 0.02g de catalyseurs PMo_{11}M , 100ml de phénol, maintenir la solution à $\text{PH} = 3.4$ et ajouter ensuite

3.4ml de peroxyde d'hydrogène. Pour mettre en évidence que les bandes caractéristiques du catalyseur, on a utilisé comme référence solution de (phenol+H₂O₂+H₂SO₄) dans les mêmes rapports que dans les tests catalytiques.

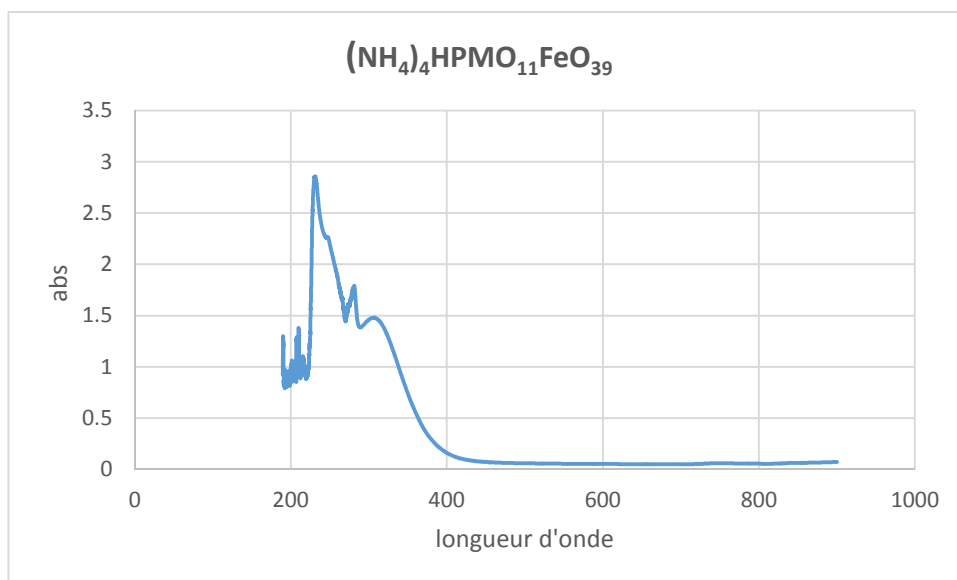


Figure III.9 : Spectre UV de $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{FeO}_{39}$

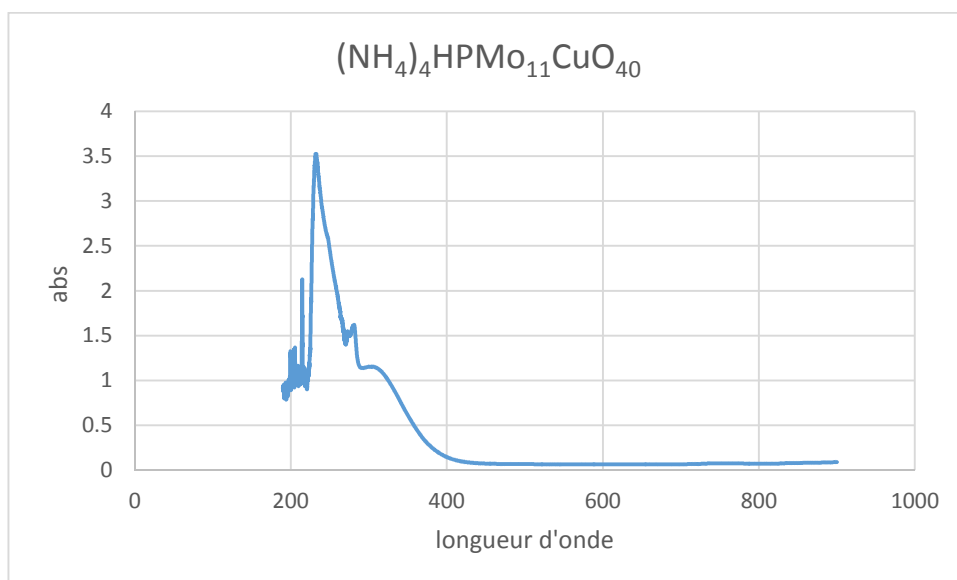


Figure III.10 : Spectre UV de $(\text{NH}_4)_4\text{HPMo}_{11}\text{CuO}_{40}$

En général lorsque la concentration décroît, les bandes caractéristiques de l'hétéropolyanions (200 et 280nm) disparaissent progressivement ce qui indique la décomposition

du polyanion avec dilution [7]. Dans notre cas on observe la présence de la bande de keggin à 280 nm ce qui indique que notre polyanion ne s'est pas totalement décomposé, rendant-compte de la stabilité partielle de la structure de Keggin. Et l'apparition de deux nouvelles bandes l'une à 231nm et l'autre à 309 nm qui peuvent être attribuées aux formes réduites du polyanion.

Les principales bandes UV des catalyseurs étudiés sont regroupées dans le **tableau II.2** suivant :

	λ max (nm)		
	PMo ₁₁ Fe	231.5	280
PMo ₁₁ Cu	230.9	280	305

III-6 Conclusion

Les HPA ont été utilisés pour activer le processus d'oxydation du phénol et améliorer l'efficacité du traitement.

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

La détermination de l'efficacité et l'étude de la cinétique de dégradation nous a permis d'évaluer l'effet de chaque paramètre influençant

Les résultats obtenus ont permis de montrer que :

L'augmentation de la masse des HPA accélère les cinétiques de dégradation, mais le surdosage est inutile au de-là de la dose optimale de l'HPA.

La température de 50°C nous a donné une meilleure conversion.

Références bibliographiques

- [1]- Y.Wang, K.Otsuka (2001), Journal of catalysts. 47.256p.
- [2]- Liao Q., Sun J., Gao L (2009), “, Journal of Colloid Surface A: Physico chemical Engineering Aspects. 345. 95-100p.
- [3]- K.Otsuka, Y.Wang (2001). «Application catalysis» 190.145p.
- [4]- A. Dubey, A, V. Rives, S. Kannan, J. Mol. Catalysts. (2002). 181. 151p.
- [5]- A.R.Silva, K.Wilson,J.clark (2006).«Micropor misopor mater». 91. 128p.
- [6] - Tang W. Z. et Huang Z. (1996). Effect of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton sreagent. *Chemosph. vol 33, issue 8*: 1621-1635.
- [7]- W. Feng, J. Wang, Q. Wu (2005). «Materials Chemistry and Physics».93. 189p.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux de rejets industriels riches en composés organiques toxiques. Il a pour but d'étudier et d'évaluer la performance des catalyseurs synthétisés pour la dégradation des polluants organiques. Pour cette étude, le phénol a été choisi comme polluant organique modèle. Nous avons préparé et caractérisé la structure des hétéropolyanions de type Keggin. Leurs propriétés catalytiques ont été testées dans la réaction d'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène.

Dans un premier temps, nous avons pu maîtriser la méthode de synthèse de l'hétéropolyacide $H_3PMo_{12}O_{40}$, des hétéropolysels $(NH_4)_5PMo_{11}FeO_{40}$, $(NH_4)_5PMo_{11}CuO_{40}$ et $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ ainsi que leurs caractéristiques à l'aide des données décrites dans la littérature.

La présence de l'entité de Keggin PMo_{12} a été confirmée pour tous les catalyseurs par la spectroscopie infrarouge et UV.

L'étude des principaux paramètres nous a permis de déterminer l'influence de la température de réaction et de la masse et de la composition du catalyseur sur la réaction d'oxydation totale du phénol en CO_2 et H_2O .

Les tests catalytiques ont montré que l'hétéropolyacide nous a conduits à une conversion plus élevée (87%) par rapport à celle des hétéropolysels qui est de 74% pour $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ et de 46% et 41% respectivement pour $PMo_{11}Fe$ et $PMo_{11}Cu$ pour une faible masse du catalyseur (0.02g). ce qui nous amène à conclure que l'hétéropolyacide est le meilleur catalyseur dans cette étude.