



Élimination d'un polluant organique des eaux usées par un procédé d'oxydation chimique catalysée par un Nano-polyoxométallate de type Dawson

GRABSI Mohamed⁽¹⁾, ZABAT Nacéra⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratoire de Synthèse Organique; Modélisation et Optimisation des Procédés Chimiques, Faculté Des Sciences De L'ingénierat Département De Génie Des Procédés, Université de Annaba B.P 23000, Annaba ; Algérie.

E-Mail : zabatnassira@yahoo.fr

Résumé— Ce travail est une contribution à l'élimination d'un colorant très dangereux, issu des eaux de rejets industriels par application d'un procédé d'oxydation avancé modifié.

L'étude a consisté à la décoloration du rouge Congo (RC) en milieu aqueux par H₂O₂ comme oxydant en présence d'un catalyseur appelé polyoxométallate (POM) de type Dawson ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Fe}$) ; il s'agit du système modifié (H₂O₂/P₂W₁₇O₆₁Fe).

L'influence des paramètres contrôlant cette réaction d'oxydation tel que : pH initial de la solution à traiter; concentration de l'oxydant ; masse de catalyseur ; concentration initiale du colorant (RC) ; Effet de la température et la nature du catalyseur ont été étudiés. Dans les conditions optimales l'efficacité de décoloration du rouge Congo atteint 97,6%

Mots clés— pollution des eaux ; colorants; rejets industriels ; polyoxométallate de type Dawson ; procédés d'oxydation avancés.

I. INTRODUCTION

Les eaux usées rejetées par les industries minières, pétrochimiques, agro-alimentaires, textiles, causent beaucoup de nuisances à l'environnement et à la santé publique. Certains polluants présents dans ces eaux de rejet notamment les colorants, sont retrouvés dans les rejets liquides à destination des eaux souterraines, rivières, fleuves et mers [1]. Ces eaux doivent donc être traitées avant leur décharge finale, pour des raisons environnementales et légales [2]. Il devient donc nécessaire, voir indispensable de

développer des procédés efficaces et spécifiques en vue de leur élimination. Parmi ces procédés, l'oxydation avancée en phase homogène qui peut être une alternative prometteuse [3].

Cette étude s'intéresse à l'élimination d'un colorant très dangereux, le rouge Congo (R.C) en milieu aqueux par un procédé d'oxydation avancée modifié en utilisant un polyoxométallate (POM) synthétisé de type Dawson ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$)⁷⁻ qui possède des propriétés physicochimiques spécifiques comme catalyseur [4,5], en présence d'un oxydant le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), il s'agit du système modifié (H₂O₂/P₂W₁₇O₆₁Fe). L'avantage de ce système est que les sous-produits de réaction sont très peu toxiques.

L'optimisation des conditions opératoires pour l'élimination du rouge Congo a été menée en variant les paramètres suivants :

pH initial de la solution à traiter, concentration de l'oxydant (H₂O₂), masse de catalyseur (P₂W₁₇O₆₁Fe)⁷⁻, concentration initiale du colorant (R.C) , effet de la température, effet de la nature du catalyseur. Dans les conditions optimales l'efficacité de décoloration du rouge Congo est de 97,6.

II. METHODE EXPERIMENTALE

A. Synthèse du catalyseur (POM)

Le composé saturé ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$)⁶⁻ et le composé de lacunaire ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$)¹⁰⁻ ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature [6].

Polyoxométallate ($\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fe}$)⁷⁻ a été préparé par l'addition de nitrate de fer sur le

composé de lacunaire $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ [7]. (Figure1).

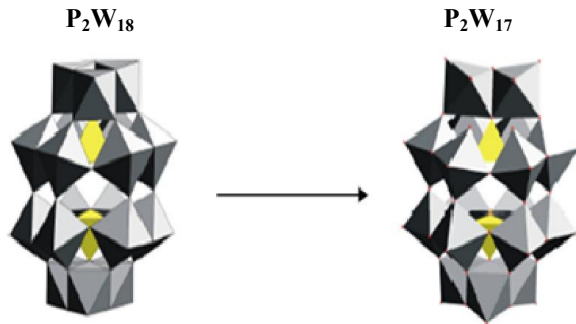


Fig. 1 – Structure des polyoxométallate

B. Procédure de l'oxydation du rouge Congo par H_2O_2 en présence de $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ comme catalyseur

Dans toutes les expériences, une solution de 100mL de RC contenant des quantités appropriées de catalyseur $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ et de l'oxydant H_2O_2 ont été agitées magnétiquement à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant $0,1N H_2SO_4$ ou NaOH en solution aqueuses.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

A. EFFET DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR L'OXYDATION DU RC

L'étude de la décoloration de RC par H_2O_2 en utilisant $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ comme catalyseur est influencée par les paramètres suivants:

- ✓ pH initial de la solution
- ✓ concentration de l'oxydant
- ✓ masse du catalyseur
- ✓ concentration initiale du colorant
- ✓ effet de température
- ✓ effet de type du catalyseur

Tous les paramètres ont été maintenus constants sauf le paramètre à optimiser. L'efficacité de décoloration est déterminée par le rapport suivant:

$$ED = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (1)$$

Où ED, C_i , C_f sont respectivement l'efficacité de décoloration, la concentration initiale et la concentration finale de RC.

B. Effet de pH initial

La figure2 montre que la réaction d'oxydation de RC par H_2O_2 en présence de $(\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Fe)^{7-}$ est moins réalisable en milieu acide, par contre le milieu naturel et basique est plus favorable à la réalisation de cette réaction. Mais on préfère travailler en milieu Naturel (pH=6,86) où ED=78,4%. Des résultats similaires ont été trouvés par la littérature [8,9].

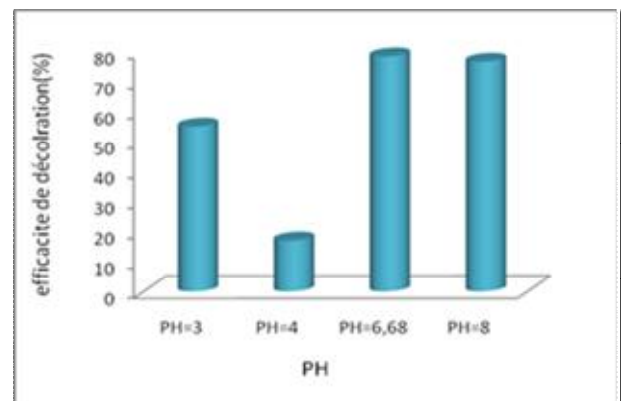


Fig. 2 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction du pH ($C_0=10ppm$; $CH_2O_2=12,4mM$; $m_{cat}=0,01g$; $T=25^\circ C$).

C. Effet de la concentration de H_2O_2

D'après la figure3, on constate que la meilleure efficacité de décoloration (78,4%) est pour une concentration de H_2O_2 égale à 12,4mM, au-dessous de cette valeur l'efficacité diminue à (7,8%) et au-delà de cette valeur l'efficacité diminue aussi jusqu'à (59,4%). Ceci peut être expliqué par le fait qu'une concentration minimale de l'oxydant est insuffisante pour oxyder le colorant. De même un excès de cet oxydant (H_2O_2) peut conduire à la désactivation du catalyseur [10].

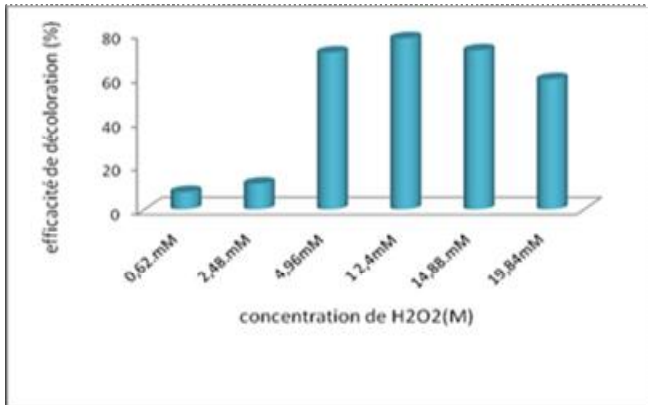


Fig. 3 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction de la concentration de H₂O₂ (pH= 6,86 ; C₀=10ppm ; m_{cat}=0,01 g; T=25°C).

D. Effet de la concentration initiale du R.C

La figure4 montre que, plus on augmente la concentration du RC plus la cinétique de cette réaction est défavorisée par une diminution de l'efficacité de décoloration [8].

Ceci est probablement dû à la fixation de l'excès dû colorant sur la surface de catalyseur provoquant ainsi sa désactivation.

Alors la meilleure concentration du RC donnant une meilleure efficacité (97.6%) est de 5ppm.

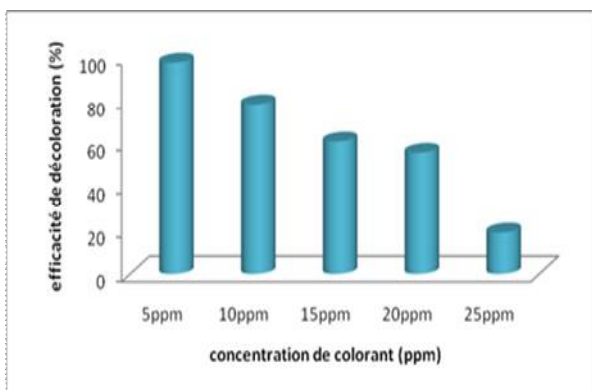


Fig. 4 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction de la concentration de RC (pH= 6,86 ; C₀=12,4 mM; m_{cat}=0,01 g; T=25°C).

E. Effet de la masse de catalyseur

Selon la figure 5, on remarque que la meilleure efficacité de décoloration est (97,6%) pour une masse de 0,01g, au dissous de cette masse l'efficacité diminue, au-delà de cette masse l'efficacité diminue aussi. On peut dire que qu'un déficit en quantité de masse de catalyseur crée une insuffisance pour l'oxydation du RC. Le même comportement du RC a été observé dans la référence [10].

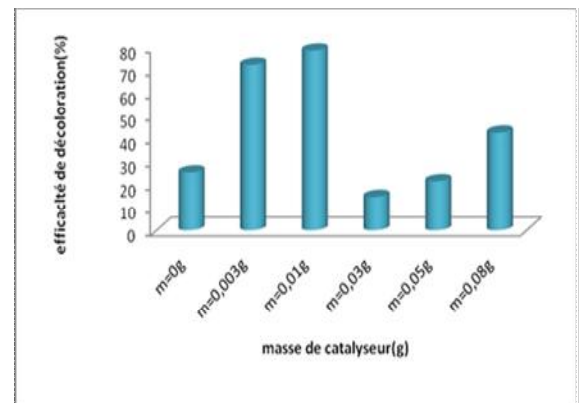


Fig. 5 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction de la masse du catalyseur. (PH= 6,86; C₀=5ppm; CH₂O₂= 12,4mM ; T=25°C).

F. Effet de la température

D'après la figure6, on déduit que, l'augmentation de la température fait augmenter considérablement l'efficacité de décoloration du R.C jusqu'à atteindre 100%. Ceci est logique puisque la température est connue comme étant un facteur promoteur pour accélérer la vitesse de la réaction chimique. [11,12].

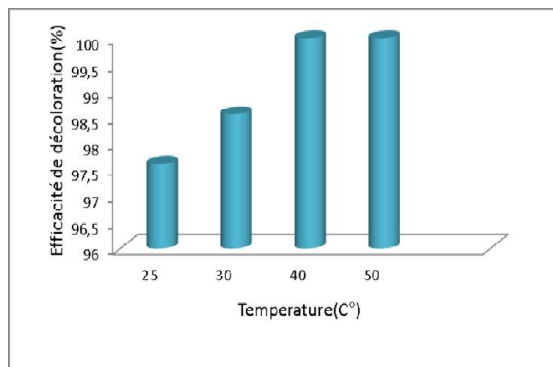


Fig. 6 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction de la température (pH=6,86; $C_0=5$ ppm; $CH_2O_2=12,4$ mM; $m_{cat}=0,01$ g).

G. Effet de la nature de catalyseur

La figure 7 révèle que tous les catalyseurs de type (POM)s utilisés ont un effet positif sur cette réaction d'oxydation mais les meilleures efficacités sont obtenus pour le catalyseur $\alpha_2P_2W_{17}Fe$ (97,6%) et le catalyseur $\alpha_2P_2W_{17}Ni$ (91,6%). Donc on peut déduire que nous avons fait le bon choix de l'HPA ($\alpha_2P_2W_{17}Fe$) pour la réaction d'oxydation de rouge Congo. [13,14].

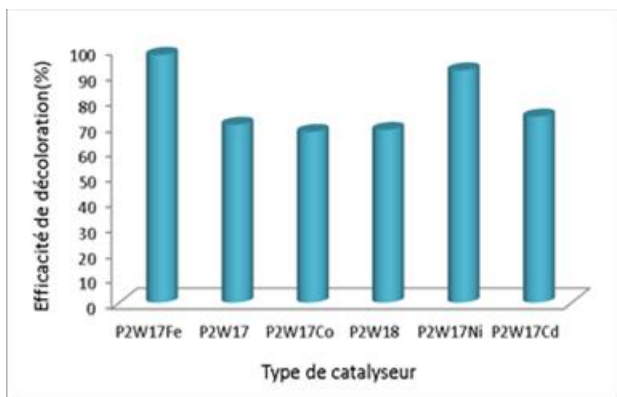


Fig. 7 – Variation de l'efficacité de décoloration en fonction de la nature du catalyseur. (PH=6,86; $C_0=5$ ppm; $CH_2O_2=12,4$ mM; $m_{cat}=0,01$ g; $T=25^\circ C$).

IV. CONCLUSION

L'élimination du rouge Congo en milieu aqueux par un procédé d'oxydation avancé utilisant H_2O_2 comme oxydant et catalysé par un matériau synthétisé ($\alpha_2P_2W_{17}Fe$) a été réalisée avec succès. Les conditions optimales favorisant cette réaction a conduit aux résultats suivants :

- ✓ pH de la solution initiale = 6,86
- ✓ masse de catalyseur = 0,01g
- ✓ concentration de $H_2O_2 = 12,4$ mM
- ✓ concentration du colorant (RC) = 5ppm

Dans ces conditions l'efficacité de décoloration du RC atteint (97,60%).

L'effet de la température augmente clairement l'efficacité de décoloration de la réaction. D'où l'efficacité de décoloration du R.C atteint (100%). Les tests de l'activité catalytique des polyoxométallate de type Dawson ($\alpha_2P_2W_{18}$, $\alpha_2P_2W_{17}$, $\alpha_2P_2W_{17}Fe$, $\alpha_2P_2W_{17}Co$, $\alpha_2P_2W_{17}Ni$) sur cette réaction d'oxydation ont montré que polyoxométallate ferrique ($\alpha_2P_2W_{17}Fe$) est le plus actif par rapport aux autres catalyseurs (ED=97,6 %).

REFERENCES

- [1] Dopar .M, Kusic .H, Koprivanac .N, (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE), Chem. Eng. Journal. 173, 267–279.
- [2] Arsalan I, IA Balcioglu, T Tuhkanen, (1999). Advanced Oxidation of Synthetic Dyehouse Effluent by O_3 , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/UV Processes. Environmental Technology 20, 921-931
- [3] Khan H, Ahmad N, Yasar A, Shahid R, (2010). Advanced oxidative decolorization of red Cl-5B: Effects of dye concentration, process optimization and reaction kinetics. Journal Environ Stud, 19, 83-92.
- [4] Arendt .E, McEvoy .K.M, Gaigneaux .E.M, Structural, 2009. rearrangement and catalytic properties of the Wells Dawson $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62}$ heteropolycompound in the



Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement

12 - 14 Mars 2019, Ouargla (Algérie)



- 2-butanol reaction Appl. Catal. A: Gen, 357, 115–124
- [5] Sman. H, Rabia. C, Fournier. M, Mohammed M. Bettahar, 2007. Etudes cinétique et mécanistique de la déshydrogénation oxydante du cyclohexane sur $Cs_{2,5}Fe_{0,08}H_{0,26}PMo_{12}O_{40}$, Comptes Rendus Chimie, 10, 637-643
- [6] Zabat. N, Abbessi M, (2015) Elimination of the methyl blue from wastewater by advanced oxidation process in the presence of an heteropolyanion of dawson type as a catalyst, Research on Chemical Intermediates, 41, 1691-1702
- [7] Keita. B, Abdeldjalil. E, Nadjo. L, B. Avisse, Contant. R, Canny. J, (2000). Ligand and electrolyte effects in the electroreduction of copper-substituted heteropolyanions, Electrochem. Commun, 2, 45-149.
- [8] Abo-Farha .S.A, (2010). Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like, Journal of American Science, 6, 128-142.
- [9] Prato-Garcia. D, Buitro'n. G, (solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes, Water Science & Technology, 59, 65- 972
- [10] Shanthi. M, Kuzhalosai. V, (2012). Photocatalytic, degradation of an azo dye, Acid Red 27, in aqueous solution using nano ZnO, Indian Journal of Chemistry, 51A, 428-434
- [11] Deli .W, Ong. F, Luming. M (2013). Oxidation of Azo Dyes by H_2O_2 in Presence of Natural Pyrite, Water Air Soil Pollut, 224, 1407-
- [12] Aleboyeh .M, Olya.E, Aleboyeh. H, (2009). Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate, J. Hazard. Mater, 162, 1530–1535.
- [13] Hsueh .C.L, Huang .Y.H, Wang .C.C, Chen. C.Y, (2005). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, Chemosphere, 58, 1409–1414.
- [14] Zabat. N, (2018); Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic oxidation based on wells-dawson heteropolyanion catalyst, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 10, 10–16