



## Traitement des effluents non dégradables dans les eaux usées par un catalyseur polyoxométalate

GRABSI Mohamed<sup>(1)</sup>, ZABAT Nacéra <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> 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**— Un composé de polyoxométalate de type Dawson ( $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Co$ )<sup>8-</sup>, a été synthétisé et caractérisé par diverses méthodes analytiques, spectroscopie UV-Vis, spectroscopie FT-IR. L'activité catalytique de ce matériau a été testée en traitement des eaux polluées par les colorants, notamment la dégradation de l'indigo carmine (IC), par oxydation en solution aqueuse selon un nouveau système homogène  $KMnO_4/\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Co$ .

La décoloration complète est atteinte pendant les premières minutes du processus d'oxydation par ce système. Les résultats expérimentaux ont montré que le catalyseur influence grandement l'efficacité de la dégradation de (IC). L'efficacité de dégradation maximale du colorant Indigo carmine atteinte est de 76% selon les conditions optimales suivantes : une concentration initiale de  $KMnO_4$   $0,02 \times 10^{-4}$  M, une masse de catalyseur de 0,15 g, un pH initial de 3 et une concentration initiale de CI égale à 5 mg/L sous température ambiante (25°C).

**Mots clés**— Polyoxométallates;  $KMnO_4$ ; décoloration; caractérisation; Catalyse; Indigo carmine;

### I. INTRODUCTION

Les eaux résiduaires urbaines, provenant majoritairement de rejets domestiques, sont traitées dans des stations d'épuration, Le fonctionnement de ces stations est aujourd'hui très performant et permet une élimination efficace de la pollution pour cette catégorie d'eaux usées[1].

Contrairement aux eaux résiduaires urbaines, les eaux résiduaires industrielles ont des origines très diverses et elles présentent donc des caractéristiques particulières qui varient selon leurs sources : type d'industrie, procédé de fabrication... Dans la majorité des cas, les eaux résiduaires industrielles ne sont pas traitables directement dans les stations d'épuration qui ne sont pas adaptées à ces rejets [2]. Pour éliminer ses polluants des eaux usées,

de nombreux chercheurs ont étudié différentes techniques telles que le procédé de biodégradation [3], le processus d'oxydation avancée [4], l'adsorption [5], la dégradation photocatalytique [6].... L'emploi de procédés spécifiques permet aujourd'hui d'éliminer la majorité des polluants de façon satisfaisante. Cependant, ces procédés représentent souvent un coût important. De plus, la réglementation sur la qualité des rejets au milieu naturel se durcit régulièrement pour éviter d'aggraver la dégradation de l'environnement [1]. Ces deux éléments entraînent un besoin général d'innovation dans les procédés afin de disposer de traitements plus efficaces et/ou moins coûteux.

Les polyoxométallates (POM) ayant des applications dans les domaines de la catalyse, de la biologie, de la science des matériaux [7-9]. La propriété importante des polyoxométalates et leur capacité à se modifier en remplaçant ou en introduisant un ou plusieurs éléments métallique dans leur structure lacunaire, ce qui les rend des matériaux doués de propriétés catalytiques très intéressantes. Ainsi, ils peuvent être utilisés en catalyse [10].

Afin de contribuer au traitement des eaux usées polluées par les composés organiques, nous avons synthétisé un nouveau matériau ( $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Co$ )<sup>8-</sup>, par l'incorporation d'ion métallique le cobalt Co(II) dans un polyoxométalate lacunaire ( $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}$ )<sup>10-</sup>, dont l'objectif d'étudier son efficacité catalytique à la dégradation d'un colorant dangereux et toxique l'Indigo carmin en présence du permanganate de potassium en solution aqueuse. Une étude bibliographique détaillée a révélé qu'aucun rapport n'était disponible concernant l'utilisation de ce nouveau système  $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}Co/KMnO_4$  pour la dégradation de l'indigo carmin en solution aqueuse.

### II. MATERIALS AND METHODS

#### A. Synthesis of Polyoxometalates

Le composé lacunaire ( $\alpha_2P_2W_{17}O_{61}$ )<sup>10-</sup> a été préparé à partir du composé saturé ( $P_2W_{18}O_{62}$ )<sup>6-</sup> selon les

procédures publiées [9,11]. Le polyoxométalate monovacant ( $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ )<sup>10-</sup> abrégé en  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  pa été obtenu par élimination du site  $\text{WO}_4^{2-}$  (Fig.1).

Pour la préparation de polyanion substitué par du cobalt, le  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  pur est dissous dans de l'eau et une solution de nitrate de cobalt est ajoutée sous vive agitation à température ambiante, conformément au protocole [12].

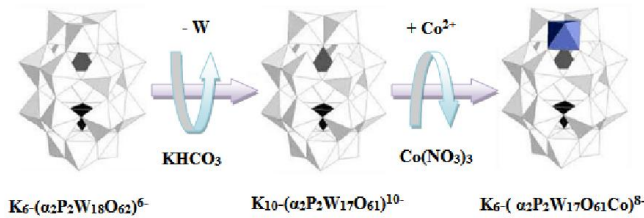


Fig.1. Structures des polyoxométallates

## B. Procédure d'oxydation d'Indigo carmine

Dans un réacteur discontinu une masse de catalyseur  $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$  a été ajoutée à 100 ml de solution de colorant de concentration de 10ppm. Un volume d'oxydant  $\text{KMnO}_4$  de concentration connue a été ajouté à cette solution. La suspension est uniformisée à l'aide d'un agitateur magnétique sous température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,1 M) ou  $\text{NaOH}$ (0,1M).

Les concentrations de solution d'indigo carmine(CI) ont été analysées à différents intervalles de temps à une longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}=611$  nm) avec un spectrophotomètre UV-Vis type Jeneway. Ce colorant est très stable en milieu aqueux, c'est-à-dire que sa couleur ne varie quel que soit le pH du milieu [13].

L'efficacité de décoloration (%) de la (CI) a été calculée comme suit:

$$ED = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100$$

Où: ED (%): efficacité de la décoloration;

$C_i$  (mg / L) est la concentration initiale ;

$C_f$  (mg / L) est la concentration finale de colorant ;

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

### A. Caractérisation des polyoxométallates

#### A.1. Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis permet de caractériser les trois polyoxométallates grâce aux bandes d'absorption observées (Fig.2). Les spectres UV- visibles des

bandes d'absorption très intenses entre 200 et 300 nm sont les longueurs d'onde maximum sont 217, 210 et 220 nm pour les polyoxométallates  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  et  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$  correspondant à une transition électronique  $\pi$ -d de la bande (Od $\rightarrow$ M).

Les bandes larges observées à environ 263 nm, sont assignées aux transitions électroniques  $\pi$ -d de la bande (M/O $\rightarrow$ M) (M= W, Co). [12].

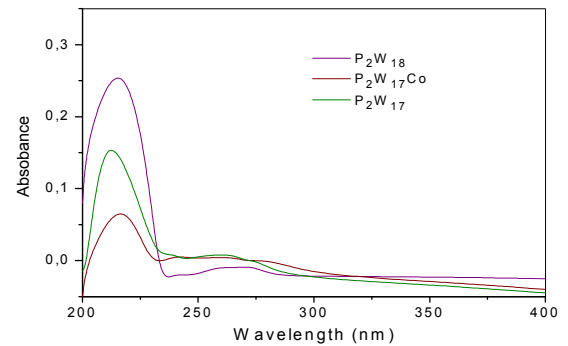


Fig.2. Spectre UV-visible des polyoxométallates

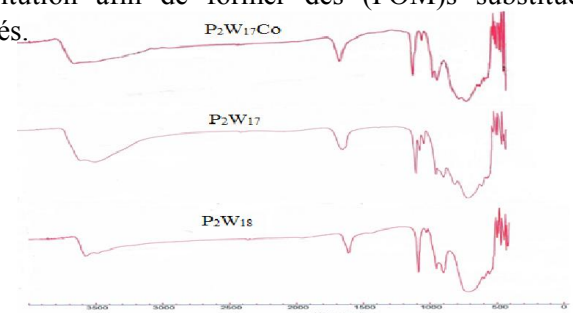
#### A.2. FT-IR spectroscopy

La (Fig.3) représente les spectres IR pour les trois Polyoxometalates  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}$ ,  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$  et  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ . Les fréquences de vibration sont selon l'ordre décroissant suivant :

vas(POa)>vas(M-Od)>vas(M-Ob-M)>vas(M-Oc-M), (M = W, Co).

Au niveau du spectre IR du composé monolacunaire  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ , on remarque la présence d'une bande P-O supplémentaire, située à  $1046\text{ cm}^{-1}$ , l'existence de cette bande correspondait à une perturbation importante dans une direction du tétraèdre  $\text{PO}_4$  [11].

Cette bande disparaît pour le composé monosubstitué  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$  après l'ajout de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  au polyoxométallates  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{17}$ . Enfin on obtient un spectre similaire à celui de  $\alpha_2\text{P}_2\text{W}_{18}$ . Ceci montre que la création de nouveau composé lacunaire ayant tendance à combler leur lacune par des élément de substitution afin de former des (POM)s substitués.



**Fig. 3:** Spectre Infra-Rouge des (POM)s

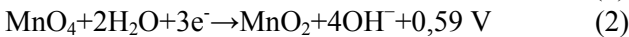
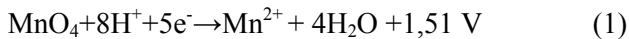
## B. Oxydation d'indigo carmin (IC)

### B.1. Effet du pH initial

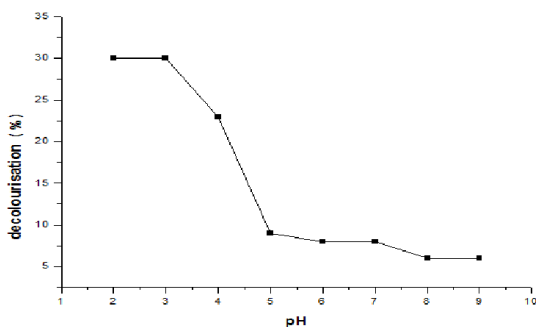
Dans l'oxydation par le permanganate, le pH est considéré comme important parce qu'il influence fortement le potentiel redox dans un système [14].

Pour la dégradation de l' (IC) par  $\text{KMnO}_4$ , une gamme de pH entre 2 et 9 a été choisie (voir Fig4).

De nombreux chercheurs ont montré que, lors de l'oxydation par le permanganate, le Mn (VII) dans le permanganate est réduit à différents états, à savoir Mn (VI), Mn (V), Mn (IV), Mn (III) et Mn (II) en milieu acide, en milieu alcalin et neutre. La réactivité de ces états intermédiaires dépend de la nature des réactifs et du pH du milieu [8] selon les réactions suivantes :



Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Azmat et al. [15] Aleboye et al [16], et le potentiel d'oxydation ( $E_o$ ) augmente avec la diminution du pH, et le ( $E_o$ ) dans une solution acide est beaucoup plus élevé que dans une solution alcaline et neutre. Ainsi, plus la solution est acide, plus la capacité d'oxydation du permanganate de potassium est grande. De plus, le pH joue un rôle important dans la stabilité des (POM)s dans une solution aqueuse, parce que la majorité des (POM)s de type Dawson sont seulement stables dans les milieux acides [10].

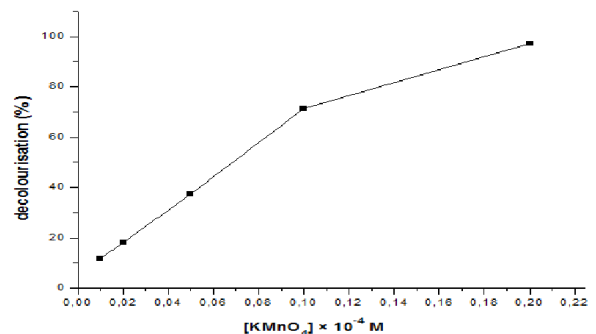


**Fig.4.** Efficacité de décoloration d'(IC) en fonction du pH ( $[\text{IC}]_0=10 \text{ mg/L}$ ,  $m_{\text{cat}}=0.1 \text{ g}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{KMnO}_4]=0.01 \times 10^{-4}\text{M}$ )

### B.2. Effet de la concentration initiale de $\text{KMnO}_4$

L'étude de l'effet de la concentration de l'oxydant sur la réaction d'oxydation catalytique du colorant en fonction de la concentration initiale (10 mg/L) a été vérifiée en faisant varier la concentration initiale en  $\text{KMnO}_4$  de 0,005 à 0,2 mM. Les résultats sont représentés sur la (Fig.5).

La concentration de  $\text{KMnO}_4$  a un effet significatif sur l'efficacité de la décoloration. L'élimination de la couleur du colorant augmente avec l'accroissement de la concentration de  $\text{KMnO}_4$  dans le mélange réactionnel. Plus de 97% d'efficacité de décoloration a été atteints lorsque la concentration de  $\text{KMnO}_4$  était de  $0,2 \times 10^{-4}\text{M}$ . Ces résultats s'expliquent par le fait que plus la concentration en  $\text{KMnO}_4$  est augmentée, plus d'ions permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ) sont disponibles pour oxyder l'(IC) [10]. Cependant, une augmentation excessive des concentrations en  $\text{KMnO}_4$  diminue d'efficacité de décoloration d'IC, à cause de l'effet toxique dû à la présence de l'intermédiaire ( $\text{Mn}^{2+}$ ) produit pendant l'oxydation du colorant.



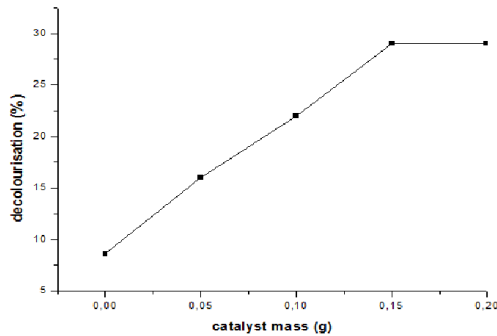
**Fig.5.** Efficacité de décoloration d'(IC) en fonction de concentrations en  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{pH}=3$ ,  $m_{\text{cat}}=0.1 \text{ g}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ).

### B.3. Effet de la masse de catalyseur

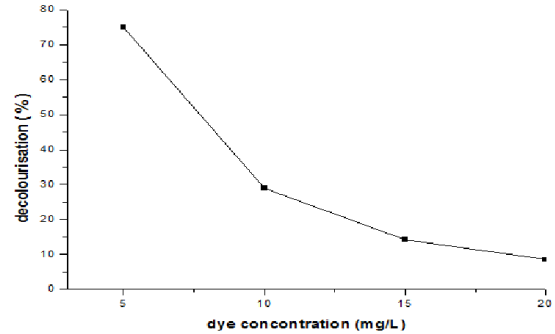
L'étude de l'efficacité de l'oxydation catalytique est effectuée pour différentes masse de catalyseurs allant de 0 à 0,2 g, pour une concentration en colorant de 10 ppm à la valeur optimale du pH ( $\text{pH}=3$ ). Les résultats de la décoloration sont représentés dans la (Fig.6).

D'après la (Fig.6), l'efficacité de la décoloration est directement proportionnelle à la masse, jusqu'à ce que la masse soit égale à 0,1 g, au-delà de cette masse,

l'efficacité de la décoloration diminue où le sur dosage du catalyseur est inutile [8].



**Fig.6.** Efficacité de décoloration d'(IC) en fonction de la masse du catalyseur (pH=3,  $[IC]_0=10$  mg/L,  $[KMnO_4]=0.02 \times 10^{-4}$  M, T= 25°C).



**Fig.7.** Efficacité de décoloration d'(IC) en fonction de la concentration initiale de colorant (pH=3, mcat= 0.15 g,  $[KMnO_4]=0.02 \times 10^{-4}$  M, T=25°C).

#### B.4. Effet de la concentration initiale de colorant

Dans le traitement des eaux usées, la concentration du polluant organique est un paramètre très important. C'est pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale sur le procédé de décoloration. La décoloration a été étudiée dans une gamme de concentration de IC comprise entre 5 et 20 mg/L, en gardant les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (Fig.7).

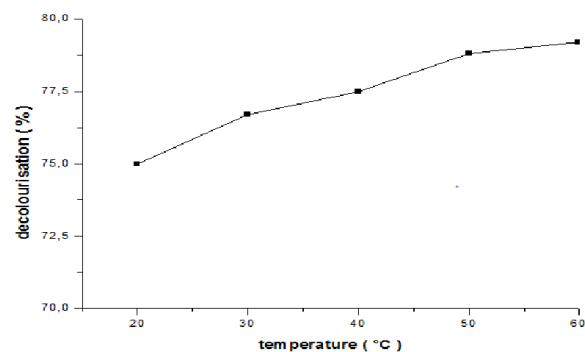
Ce résultat est en accord par ce qui a été déclaré dans plusieurs littérature [17,18], qui ont expliqué cette diminution observée par l'augmentation de concentration en colorant conduisant logiquement une augmentation des molécules des colorant qui conduit forcément à une étape limitante à cause de l'insuffisance d'ions  $MnO_4^-$  pour oxyder tous les molécules de colorant.

Cette augmentation aussi réduit l'activité catalytique à cause de la couverture des sites actifs du catalyseur  $P_2W_{17}Co$  par les molécules des colorants accumulés. Par conséquent, il est conclu que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de la quantité du catalyseur nécessaire pour que la dégradation augmente aussi [19]; dont leur optimisation est nécessaire

#### B. 5. Effet de la température

L'effet de la température sur la décoloration d'une solution de 5ppm de l'indigo carmin a été effectué à une gamme de température variante entre 25°C et 60°C. D'après la (Fig.8) nous avons remarqué que l'augmentation de la température de 25°C à 60°C n'a pas un effet significatif sur l'efficacité de décoloration, qui passe de 75.4% à 79.2 %. Cette observation a été remarquée par plusieurs auteurs [15,18] qui confirment que la température n'est pas un paramètre important dans les procédés d'oxydation par  $KMnO_4$ .

Comme l'effet de l'augmentation de la température n'était pas significatif, 75% du rendement de décoloration peut être obtenu à la température ambiante (25°C), le choix de température ambiante (25°C) nous permet de diminuer les coûts d'investissement opérationnel dans les processus de traitement réel des eaux usées [18].

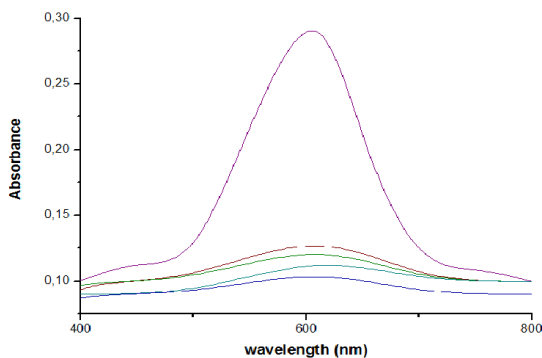


**Fig.8.** Efficacité de décoloration d'(IC) en fonction de la température (pH=3, [IC]<sub>0</sub>=10 mg/L, m<sub>cat</sub>=0.15 g, [KMnO<sub>4</sub>]=0.02×10<sup>-4</sup> M).

### B.6. Spectre d'absorbance UV-Vis du colorant avant et après oxydation

De point de vue cinétique, l'oxydation catalytique de l'indigo carmine se produit en deux étapes : une première étape très rapide et une seconde plus lente. Nous pouvons noter que plus de 90 % de la décoloration a été effectuée dans la première étape où la majorité du KMnO<sub>4</sub> introduit a été consommée. Au-delà de cette étape nous avons remarqué que la variation de consommation en KMnO<sub>4</sub> devient plus ou moins faible, la vitesse d'oxydation devient plus lente et s'arrête totalement après 60 minutes de contact.

La décoloration a été suivi en enregistrant la réduction de la bande d'absorption de l'indigo carmine à 611 nm ( Fig9), qui correspond à la double liaison C=C et qui est l'origine de la couleur, c'est la liaison qui est sensible en premier de conduire à l'oxydation par l'agent MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Cette observation et en accord avec la littérature [8,20], et qui confirme que le KMnO<sub>4</sub> a la propriété d'oxyder facilement la double liaison C=C dans les composés aromatiques, en remarquant leur potentiel d'oxydation vis-à-vis l'indigo carmine.



**Fig.9.** Spectre d'absorption UV-visible d' Indigo Carmine avant et après oxydation.

## IV. CONCLUSION

Cette étude présente un nouveau système catalytique homogène (KMnO<sub>4</sub>/α<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>O<sub>61</sub>Co) pour la dégradation d'un polluant indigoïde.

L'hétéropolyanion mono-substitué préparé de type

Dawson (α<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>17</sub>Co)<sup>8-</sup> a été caractérisé par diverses méthodes (UV-Vis, FT-IR) et employé avec succès comme catalyseur pour l'oxydation de l'indigo carmine par KMnO<sub>4</sub> dans une solution aqueuse.

L'efficacité de décoloration de l'indigo carmine obtenue est 75% dans une solution initiale à pH=3, à une masse de catalyseur de 0,15 g, une concentration de KMnO<sub>4</sub> de 0,02×10<sup>-4</sup>M, à la température ambiante (25°C) et à une concentration initiale en indigo carmin de 5 ppm.

L'évolution spectrale pendant le temps a montré une disparition progressive de la bande de C=C responsable de la couleur.

## REFERENCES

- [1] Rodier J., Bazin C., Broutin J.P., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. (2005). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ième édition. Dunod, Paris.
- [2] Lefebvre O., Moletta R. (2006). Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review. Water research, 40, 3671-3682.
- [3] Ramya M., Anusha B., Kalavathy S. (2008). Decolorization and biodegradation of Indigo carmine by a textile soil isolate Paenibacillus larvae. Biodegradation, 19,283–291.
- [4] Ortiz E., Gómez-Chávez V., Cortés-Romero M., Solís H., Ruiz-Ramos R., Loera-Serna S. (2016). Degradation of Indigo Carmine Using Advanced Oxidation Processes: Synergy Effects and Toxicological Study. J. Env. Prot, 7, 1693-1706.
- [5] Shu H., Li D., Scala A., Ma Y. (1997). Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials. Sep Pur Tech, 11, 27-36.
- [6] Gómez-Solis C., Juárez-Ramírez, I., Moctezuma E., Torres-Martínez L.M. (2012). Photodegradation of Indigo Carmine and Methylene Blue Dyes in Aqueous Solution by SiC-TiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Sol-Gel. J. Hazard Mater., 217-218, 194-199.
- [7] Zabat N., Djaghri B., Abbessi M. (2014) Effect of Heteropolyanions of Dawson Type on the Development of the Bacteria (Staphylococcus Aureus and Echerichia Coli), Sensors & Transducers, 27, 354-360.
- [8] Zabat N. (2018) Comparative study of discoloration of mono-azo dye by catalytic



## Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement

12 - 14 Mars 2019, Ouargla (Algérie)



- oxidation based on wells-dawson Polyoxometalate catalyst. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 10–16.
- [9] Li L., Pengtao M., Jingping W., Jingyang N. (2013) A new inorganic 2D network polyoxometalate constructed from Wells–Dawson phosphomolybdate linked through Cu(II) ions, *Inorg. Chem. Commun.*, 34 23–26.
- [10] Zabat N., Abbess 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, *Res Chem Intermed*, 41, 1691–1702
- [11] Contant R., Ciabrini J.P. (1977). Préparation et propriétés des solutions de quelques hétéropolyanions lacunaires dérivés des 18-tungsto-2-phosphates (isomères  $\alpha$  et  $\beta$ ), *J. Chem. Res*, 2601–2609.
- [12] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R. (1979). Vibrational studies of Polyoxometalates related to  $\alpha$ -[P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub>]<sup>6-</sup>. *Spectrosc. Lett.* 12, 127–138.
- [13] Shrivastava S., Vinod R. (2011). Removal of Indigo Carmine dye by using nanosized Semiconducting Photocatalyst in aqueous media. *Pelagia Research Library - Advances in Applied Science Research*. 2, 280-286.
- [14] Azmat R., Vali F., Ahmed T., tanwir Q-I-A. (2011). Pre-oxidative catalytic treatment of toluidine blue with potassium permanganate in acidic solution. *Front. Chem. China*, 6, 84–90
- [15] Aleboyeh A., Olya M.E., Aleboyeh H. (2009). Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate. *J. Hazard Mater.* 162, 1530–1535
- [16] Razi Khan S., Ashfaq M. Mubashir, Masood S. (2016). Oxidation Kinetics of Crystal Violet by Potassium Permanganate in Acidic Medium. *Russian J. Phy Chem: A*, 90, 955–961.
- [17] Devi G.L., Kumar S.G., Reddy, K.M. (2009). Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *J. Hazard. Mater.* 164, 459.
- [18] Abou-Gamra, Z.M. (2014). Kinetic and Thermodynamic Study for Fenton-Like Oxidation of Amaranth Red Dye, *adv. Chem. Eng. Sci.* 4, 285-291.
- [19] Reza, K.M., Kurny, A., Gulshan, F. (2016). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Magnetite+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV Process *Int. J. Environ. Sci. Dev.* 7, 325-329.
- [20] Neppolian B., Choi C., Sakthivel S., Arabindoo B. (2002). Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *J. Hazard. Mater* 89, 303-. 893–898.