

Etude de l'oxydation d'un colorant organique AO7, par H₂O₂, en présence d'un catalyseur de type dawson-Well

Oxidation study of an organic dye AO7 by H₂O₂, in the presence of a Dawson-Well type catalyst

Abir Tabai¹, Ouahiba Bechiri^{1*}, Hadria Ferdenache² & Mostefa Abbessi¹

¹Laboratoire de Recherche Génie de l'Environnement,
Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences de l'Ingénierat,
Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie.

²Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
Université 08 Mai 1945 Guelma, Algérie.

Soumis le 04/01/2016

Révisé le 16/11/2016

Accepté le 23/11/2016

ملخص

الهدف المحدد من هذه الدراسة هو اختبار المتعدد الأيونات المضاف إليها الحديد [H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁,22H₂O] في مجال أكسدة ملون عضوي من نوع أزويك حمض البرتقال 7 بوجود الماء الأوكسجيني. النتائج المتحصل عليها تؤكد فعالية هذه المركبات في مجال التحفيز. الشروط التجريبية التي تعزز أكسدة حمض برتقال 7 (من أجل تركيز ابتدائي يساوي 30 مغ/ل) هم: pH ابتدائي للمحلول يساوي 3، كتلة المحفز [H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁, 22H₂O] هي 0.006غ، تركيز H₂O₂ هو 0.05 ميليمول، الحرارة 25°م.

الكلمات المفتاحية: الأكسدة، متعددات الأيونات، حمض برتقال7، ملون عضوي نوع أزويك.

Résumé

Ce travail est consacré à l'application d'un hétéropolyanion de type Dawson, substitué au fer [H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁,22H₂O] dans la réaction d'oxydation d'un colorant azoïque (l'acide orange 7) en présence de H₂O₂. Les conditions opératoires favorisant la réaction d'oxydation de l'acide orange 7 (pour une concentration initiale égale à 30 mg/L) sont: pH initial de la solution: 3, masse du catalyseur [H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁,22H₂O]: 0,006g, concentration en H₂O₂: 0,05mmol, T=25°C.

Mots clés : Oxydation- hétéropolyanions- acide orange7- colorants azoïques.

Abstract

The main objective of this work was to study the degradation of Acid Orange 7 (AO7) dye in an aqueous solution by a homogeneous catalytic system based on hydrogen peroxide and a recyclable DAWSON type heteropolyanion [H_{1,5}Fe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁,22H₂O]. Effects of various experimental parameters of the oxidation reaction of the dye were investigated. The studied parameters were the initial pH, the initial H₂O₂ concentration, the catalyst mass, temperature and the dye concentration. The optimal conditions for a maximum discoloration efficiency are: pH: 3, Catalyst mass: 0.006g, [H₂O₂]₀: 0.05mmol, T=25°C.

Key words: oxidation, heteropolyanions, acid orange 7, azo dye.

* Auteur correspondant : bechirio@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

Le développement industriel s'accompagne le plus souvent par une demande en eau de plus en plus accrue. Une fois utilisée dans différentes opérations industrielles, l'eau est rejetée en charriant divers polluants tels que : les métaux lourds, les composés organiques et d'autres substances de toxicité plus ou moins avérée. L'industrie du textile, pour ses différents usages, rejette une eau le plus souvent chargée de colorants.

L'eau n'étant pas une source inépuisable, pour assurer une pérennité au développement industriel, il est indispensable de rationaliser cet élément vital en mettant un terme au gaspillage. Pour y parvenir, un recyclage des eaux utilisées via un traitement préalable, est devenu inévitable. En ce qui nous concerne, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux rejetées notamment par l'industrie textile et souillées par les colorants organiques.

Il existe différentes techniques d'élimination des polluants organiques, telles que les méthodes physiques de transfert de masse : décantation [1], adsorption des polluants sur le charbon actif [2], incinération [3] ou par voie biologique [4].

L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit une source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus, certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les pesticides, d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer des radicaux hydroxyles (OH^\cdot) qui sont de puissants oxydants capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2 et H_2O [5].

Les (POA)s incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.) ; des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , Photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV , etc.) ; des procédés électrochimiques directs (oxydation anodique) et indirects (électro-Fenton) des procédés électriques (sonolyse).

Toutes ces techniques sont basées sur l'attaque de la matière organique par des entités radicalaires oxydantes et non sélectives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis de la matière organique. Ces radicaux sont générés par le réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), qui a fait l'objet de nombreuses études, dans la dépollution de la matière organique [6].

Cependant, l'inconvénient du procédé fenton réside dans le rejet d'une quantité importante de boues de Fe^{2+} et Fe^{3+} [7-9], ce qui exige la séparation ou l'élimination, augmentant ainsi le coût opérationnel. Pour contourner ce problème, de nombreuses études se sont penchées sur l'utilisation du procédé fenton modifié (fenton like) pour traiter la matière organique. Ce procédé repose sur l'utilisation du fer incorporé dans un solide recyclable [10].

En s'appuyant sur ces études, nous avons opté pour l'incorporation de l'élément actif (Fe^{3+}), dans des parties polyanioniques de type Dawson (figure.1).

Durant ces dernières décennies les hétéropolyanions de type Dawson ont trouvé une large application dans divers domaines, comme la catalyse [11], l'analyse chimique [12] et l'environnement [13-15]. A cet effet, la présence du fer dans une matrice polytungstomolybdique s'est avérée très performante dans ce type d'application [10]. Pour cette raison, le choix du catalyseur a porté sur les composés substitués au fer [$\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}$].



Figure.1: Structure de $\alpha\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{62}$

L'objectif de ce travail est l'étude de l'oxydation d'un colorant toxique (Acide orange7) par H_2O_2 en utilisant un hétéropolyanion substitué au fer [$H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O$] comme catalyseur. Le choix de l'acide orange 7 (AO7) est dicté par le fait qu'il s'agit d'un colorant azoïque qui présente une grande toxicité pour l'environnement [16]. La structure moléculaire du colorant en question est présentée dans la figure.2.

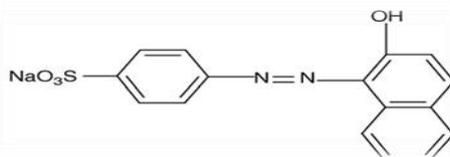


Figure.2: Structure moléculaire du l'acide orange7 (AO7)

Les influences des facteurs tels que : pH initial de la solution, nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH, masse du catalyseur, concentration en H_2O_2 et concentration initiale du colorant, seront abordées.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2. 1 Synthèse du catalyseur [$H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O$]

Notre catalyseur a été préparé à partir de l'addition de ($FeCl_3, 6H_2O$) sur la forme acide ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},20H_2O$) selon le mode opératoire suivant [17] :

5g (1,2 mmol) de ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},18H_2O$) sont agités énergiquement dans 20mL d'eau puis on ajoute 5,41g de ($FeCl_3, 6H_2O$) (3,56mmol). Des cristaux jaunes ont été obtenus après cinq jours, par évaporation lente.

La forme acide ($H_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},20H_2O$) a été préparée à partir de la forme sel ($K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},nH_2O$). Le composé ($K_6P_2W_{12}Mo_6O_{62},nH_2O$) est obtenu, par une chaîne de réactions, à partir de la substance mère ($\alpha K_6P_2W_{18}O_{62},14H_2O$) selon le mode décrit par R. Contant et J.P. Ciabrini [18].

2. 2 Etude de l'oxydation de AO7 par H_2O_2 en présence de [$H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O$]

2.2.1. Procédure expérimentale de l'oxydation de l'AO7

L'oxydation du colorant (AO7) est réalisée dans un réacteur discontinu, de volume 1000mL. Le volume de la solution étudié est fixé à 520mL pour toutes les expériences. On introduit d'abord la solution mère de l'AO7 (100mg/L) et l'eau distillée. On mélange le tout pendant quelques minutes, à la température ambiante, afin d'obtenir une solution homogène. Le pH de la solution ajustée à l'aide d'une solution de H_2SO_4 (0,1M) pour le milieu acide et une solution de NaOH (0,1M) pour le milieu basique.

Une fois la solution devenue homogène, on introduit une masse de catalyseur puis un volume de peroxyde d'oxygène.

La réaction est réalisée à température ambiante (intervalle 20-25°C) et sous une agitation modérée. Pour suivre la cinétique de l'oxydation de l'AO7, on procède à un prélèvement d'échantillon à différents temps. La concentration de l'AO7 est déterminée à partir de la mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre 6705 UV-visible (JENWAY).

L'acide orange 7 absorbe dans le visible à une longueur d'onde de 486 nm [19].

Les concentrations sont déduites en utilisant la loi de Beer Lambert à partir de l'équation 1

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot C \cdot L \cdot d \quad (1)$$

A : Absorbance ou densité optique (sans unité),

I et **I₀** représentent respectivement, l'intensité lumineuse émise par la lampe ayant traversé l'échantillon et l'intensité initiale,

L : trajet optique (dans notre cas L=10mm),

ε: Coefficient d'extinction molaire du composé,

d : Facteur de dilution.

2.2.2. Etude de l'influence des principaux paramètres contrôlant la réaction d'oxydation de l'AO7

Sachant que les principaux facteurs influençant la réaction de l'oxydation de l'AO7 sont les suivants: pH initial de la solution, nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH, masse du catalyseur, concentration en H₂O₂ et concentration initiale du colorant, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de ces derniers.

Pour y parvenir, nous avons maintenu tous les paramètres constants à l'exception du paramètre à optimiser.

L'étude porte sur la détermination de l'efficacité de décoloration de l'acide orange 7 et qui est donnée par l'équation 2 [20].

$$ED = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (2)$$

ED : efficacité de décoloration,

C_i : concentration initiale d'AO7,

C_f : concentration finale d'AO7 .

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Effet du pH de la solution

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration de l'AO7, une série d'expériences a été réalisée à partir d'une valeur de pH=3 jusqu'à pH=8.

Pour des pH plus acides (pH<3), il y a un risque de dimérisation du catalyseur, tandis que pour des pH supérieurs à 8, le catalyseur est susceptible de se dégrader [21].

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure.3.

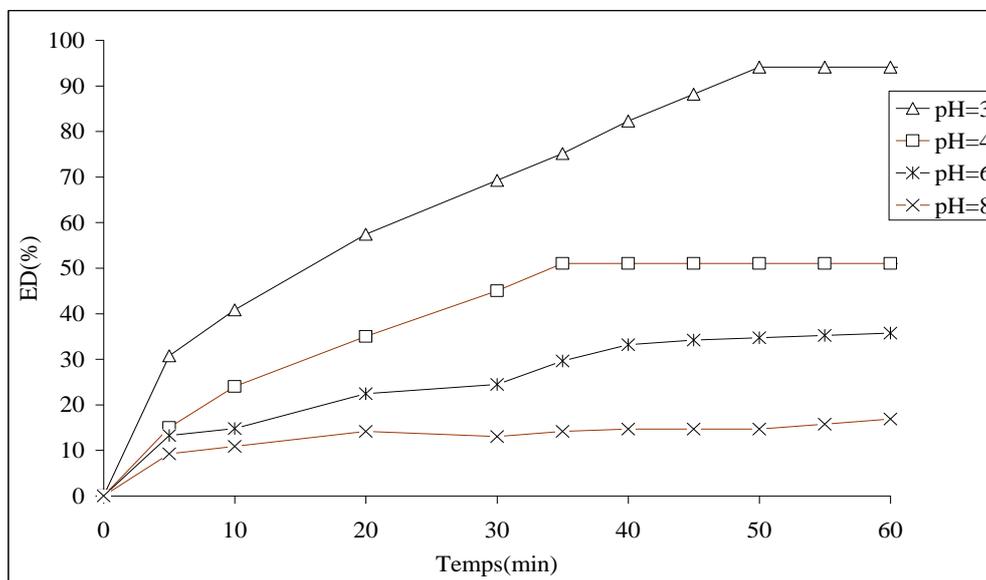


Figure .3 : Efficacités de décoloration de l'AO7, en fonction du temps, à différents pH ($C_0=30\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,05\text{mmol}$, $m [\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61}, 22\text{H}_2\text{O}] = 0,01\text{g}$).

L'examen de la figure.3 montre que la réaction d'oxydation est favorisée à pH=3. Ce résultat est conforme à ce qui a été observé dans l'étude de l'oxydation d'un colorant organique (Naphtol Bleu Black) par le système Fe(III)P₂W₁₂Mo₅/H₂O₂, où la réaction est favorisée à pH égal à 3 [22]. Le même résultat a été constaté par *Bechiri et al.* [12] lors de l'oxydation de methyl violet par H₂O₂ en utilisant des hétéropolyanions substitués de fer HFe_{1,5}P₂W₁₈O₆₁23H₂O et HFe_{1,5}P₂W₁₂Mo₆O₆₁22H₂O. Ceci est

dû à la stabilité du catalyseur à ce pH. Aussi, il a été montré que l'efficacité catalytique du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, vis à vis à l'oxydation de colorants organiques, est meilleure à $\text{pH}=3$ [23].

3.2. Influence de la nature de l'acide utilisé pour ajuster le pH

Pour étudier l'influence de la nature de l'acide, utilisé pour ajuster le pH sur l'efficacité de la décoloration, des expériences ont été réalisées en utilisant les acides suivants: acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide nitrique et acide phosphorique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.

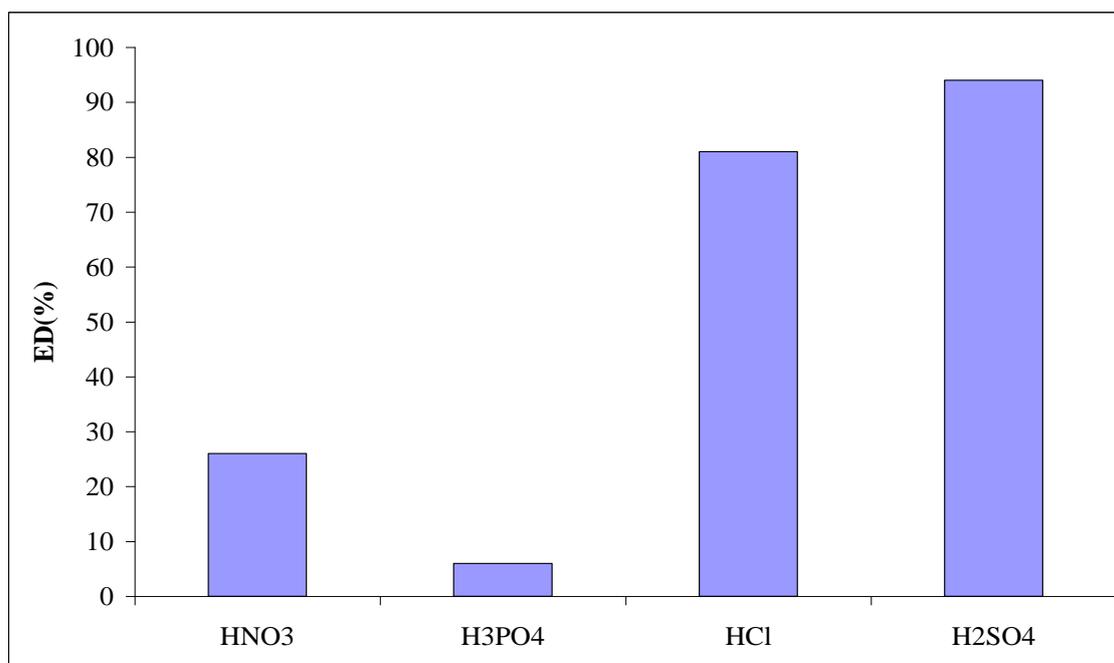


Figure.4 : Efficacités de décoloration de l'AO7 à différents milieux acides ($\text{pH}=3$, $C_0=30\text{mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,05\text{mmol}$, $m[\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61},22\text{H}_2\text{O}]=0,01\text{g}$).

D'après la figure 4, on constate que la meilleure efficacité de décoloration est obtenue avec l'utilisation de l'acide sulfurique pour ajuster le pH ($\text{ED}=100\%$).

L'ordre de l'efficacité de décoloration en fonction de l'action des radicaux est le suivant : $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4$. La présence des ions chlorure entraîne une légère diminution de l'efficacité de décoloration ($\text{ED}=81\%$).

Il semble que la présence des ions phosphate inhibe la réaction d'oxydation. Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été observé dans la littérature [24, 25]. L'effet inhibiteur des ions phosphates peut être dû à la capture des radicaux OH^\bullet selon les équations 3 et 4 suivantes :



La présence des ions nitrates et phosphates gêne la réaction de l'oxydation de l'AO7 par l'eau oxygénée en utilisant $[\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61},22\text{H}_2\text{O}]$ comme catalyseur.

3.3. Effet de la masse du catalyseur $[\text{H}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{P}_2\text{W}_{12}\text{Mo}_6\text{O}_{61},22\text{H}_2\text{O}]$

Pour trouver la masse optimale du catalyseur donnant une meilleure efficacité de décoloration, une série d'expériences a été réalisée à différentes masses du catalyseur (0,002g-0,06g). Les résultats sont représentés sur la figure 5.

D'après la figure 5, on constate que l'augmentation de la masse du catalyseur entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du AO7 jusqu'à une valeur égale à 0,006 g.

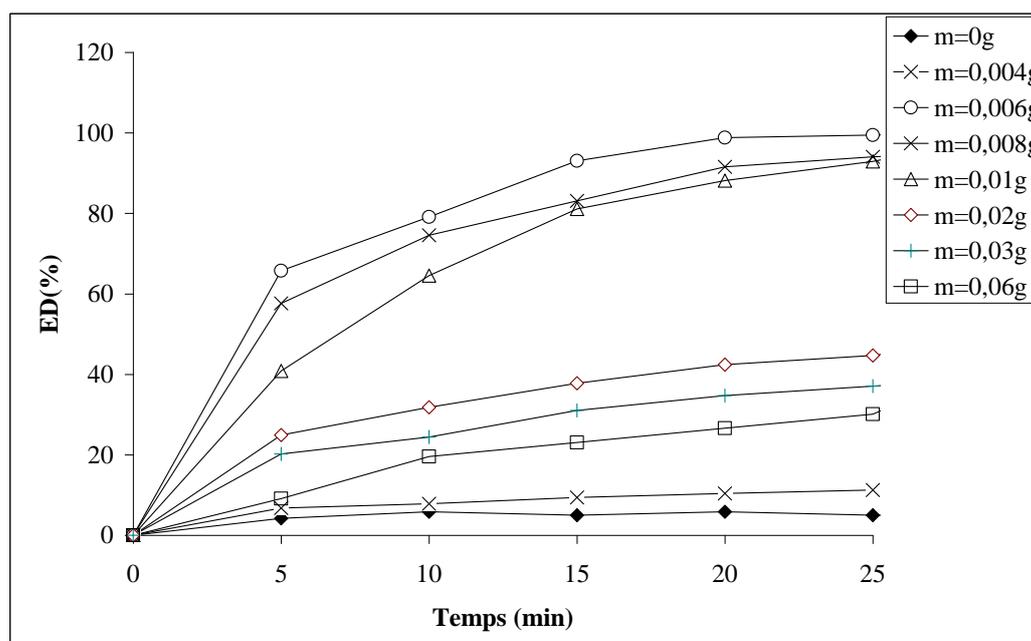


Figure.5: Efficacités de décoloration de l'AO7 en fonction du temps, à différentes masses du catalyseur $[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}, 22H_2O]$ ($pH=3$, $[H_2O_2]=0,05mmol$, $C_0=30mg/L$).

L'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le processus de dégradation de l'AO7, en utilisant le système $(H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}, 22H_2O)/H_2O_2$.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'excès de catalyseur provoque des réactions secondaires consommant les radicaux hydroxyles [26].

3.4. Effet de la concentration en H_2O_2

Pour étudier l'efficacité de la décoloration du colorant l'AO7 en fonction de la concentration de H_2O_2 , une série de solutions à différentes concentrations en H_2O_2 a été réalisée. Les résultats sont représentés dans la figure 6.

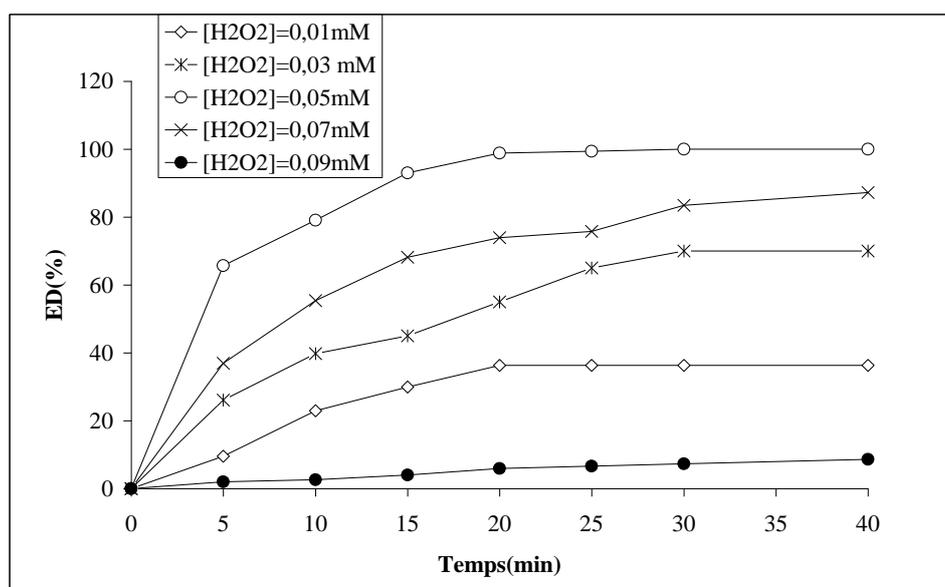


Figure.6: Efficacités de décoloration de l'AO7 en fonction du temps à différentes concentrations en H_2O_2 ($pH=3$, $C_0=30mg/L$, $m [H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61}, 22H_2O]=0,006g$).

Les résultats présentés dans la figure 6, indiquent que la réaction de l'oxydation de l'AO7 dépend de la concentration en H_2O_2 .

En effet, l'augmentation de la concentration en H_2O_2 provoque un accroissement de l'efficacité de décoloration jusqu'à une valeur de H_2O_2 égale à 0,01mmol. Au-delà de cette concentration, on constate une diminution de l'efficacité de décoloration. Ceci est dû à l'excès de H_2O_2 qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles d'un coté et la réaction entre les radicaux hydroxyles et H_2O_2 d'un autre coté selon les réactions 5 et 6 suivantes [27, 28].



La concentration optimale en H_2O_2 est égale à 0,05mmol.

3.6. Effet de la concentration initiale de l'AO7 :

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de l'AO7 sur la cinétique d'oxydation de ce dernier, une série d'expériences a été réalisée à différentes concentrations (10mg/L - 50mg/L). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure.7.

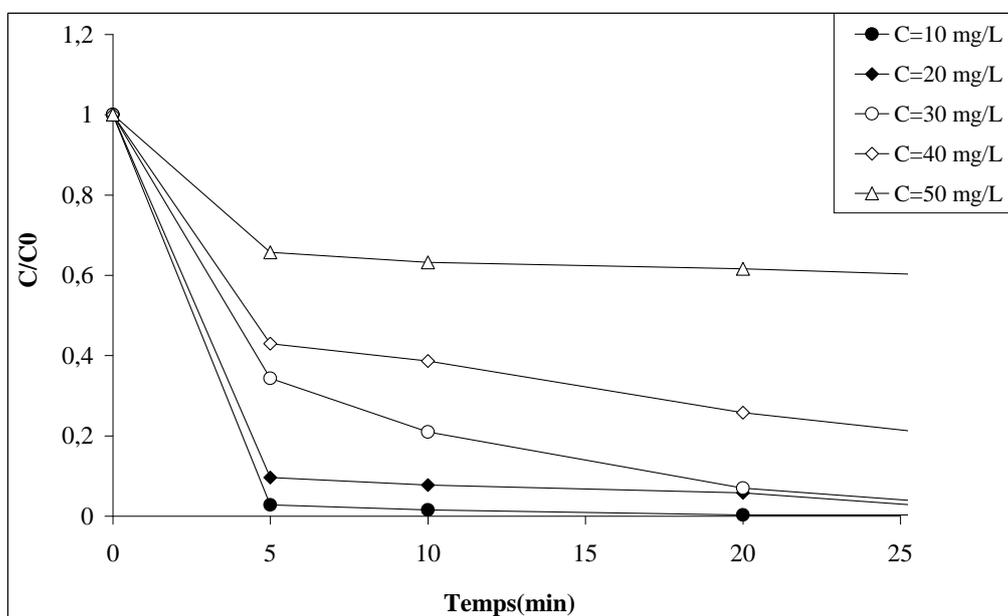


Figure.7 : Effet de la concentration AO7 sur la cinétique ($pH=3$, $[H_2O_2]=0,05mmol$, $C_0=30mg/L$, $m[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]=0,006g$).

D'après la figure.7, on constate que la cinétique de dégradation de l'AO7 est lente lorsqu'on augmente la concentration initiale du colorant.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du colorant (AO7) conduit à une augmentation du nombre de molécules de l'AO7, alors que le nombre des radicaux hydroxyles reste constant (la concentration en H_2O_2 et la masse du catalyseur sont maintenues constantes), provoquant ainsi une diminution de la cinétique de la réaction de dégradation ainsi que de l'efficacité de décoloration [29, 30].

4. CONCLUSION

A l'issu de ce travail consacré à l'étude de la décoloration des colorants azoïques à savoir ; l'AO7 par H_2O_2 en présence d'un catalyseur phosphomolybdotungstique substitué au fer $[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]$. Les conditions opératoires favorisant la réaction d'oxydation de l'AO7. (pour une concentration initiale égale à 30mg/L) sont :

- pH initial de la solution : $pH=3$;
- Nature de l'acide pour ajuster le pH: Acide Sulfurique ;

- Masse du catalyseur $[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]$: 0,006g
- Concentration en H_2O_2 : 0,05mmol.

La réaction est favorisée à faible concentration initiale du colorant.

Ce système constitue une méthode simple et efficace par rapport à ceux précédemment rapportés pour l'oxydation de l'acide orange 7 [31, 32]

Enfin, on peut dire que compte tenu des rendements de dégradation du colorant utilisé, l'oxydation de l'AO7, par H_2O_2 , en présence de $[H_{1,5}Fe_{1,5}P_2W_{12}Mo_6O_{61},22H_2O]$ peut être sérieusement envisagée.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar de Annaba.

Une reconnaissance particulière à feu Monsieur Le Professeur Mostefa Abbessi, ancien enseignant chercheur à l'Université Badji Mokhtar d'Annaba qui nous a quitté depuis le mois de Décembre 2015. Que dieu l'accueille dans son vaste paradis .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Allegre C., Maisseu M., Charbit F. et Moulin P., 2004. Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.116, 57–64.
- [2] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., 1997. Dye removal using low cost adsorbents, *WaterSci. Technol*, Vol.36, 189-196.
- [3] Ahling B, Wiberger K., 1979. Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. *J. Environ.Qual*, Vol.8, 12-13.
- [4] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., 2000. Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color Technol.*, Vol.116, 352-358.
- [5] Benatti C.T, Granhen Tavares C.R, Guedes T.A, 2006. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology, *Journal of Environmental Management*, Vol.80, 66-74.
- [6] Bouasla C, Samar M.E.H., Fadhel I., 2010. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process, *Desalination*, Vol.254, 35–41
- [7] Ji F., Li C., Zhang J., Deng L., 2011. Efficient decolorization of dye pollutants with $LiFe(WO_4)_2$ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst, *Desalination*, Vol.269, 284–290.
- [8] Zhang Y., He C., Deng J., Tu Y., Liu J., Xiong Y., 2009. Photo-Fenton-like catalytic activity of nano-lamellar $Fe_2V_4O_{13}$ in the degradation of organic pollutants, *Res. Chem. Intermed*, Vol.35, 727–737.
- [9] Wang C., Hua Y., Tong Y., 2010. A novel Electro-Fenton-Like system using $PW_{11}O_{39}Fe(III)(H_2O)^{4-}$ as an electrocatalyst for wastewater treatment, *Electrochimica Acta*, Vol.55, 6755-6760.
- [10] Lee C., Sedlak D.L., 2009. A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol.311, 1–6.
- [11] Bechiri O., Abbessi M., Ouahab L., 2012. “The oxidation study of methyl orange dye by hydrogen peroxide using Dawson-type heteropolyanions as catalysts”. *Research on Chemical Intermediates*, Vol.39, 2945-2954.
- [12] Zougar S., Bechiri O., Baali S., Kherrat R., Abbessi M., Jaffrezic-Renault N., Fertikh N., 2011. Development of an Impedimetric Sensor Based on Heteropolyanions with Additional Nafion Membrane, *sensor letters*, Vol.9, 1–4.
- [13] Koraichi S., Belghiche R., Bechiri O., Abbessi M., 2012. Synthèse de $HCS_5P_2W_{18}O_{62},16H_2O$ et application à l'adsorption de la matière organique: bleu du méthylène, *Rev. Sci. Technol. Synthèse*, Vol.25, 17-23.
- [14] Zabat N., Abbessi M., 2010. Complexation de l'aluminium par des hétéropolyanions lacunaires: récupération par membrane liquide émulsionnée, *Synthèse*, Vol.21, 75-85.
- [15] Bechiri O., Ismail F., Abbessi M., Samar M.E.H., 2008. Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, 895–902.
- [16] Djaneye-boundjou G., Amouzou E., Kodom T., Tchakala I., Anodi K., Moctarbawa L., 2012. Photocatalytic degradation of orange II using mesoporous TiO_2 (P25) and fenton reactive (Fe/H_2O_2), *International Journal of Environmental Science, Management and Engineering Research*, Vol.1, 91-96.
- [17] Bechiri, O., Abbessi M., Belghiche R., Ouahab L., 2014. Wells-Dawson Polyoxometalates $[HP_2W_{18-n}Mo_nO_{62}]Fe_{2,5},xH_2O$; n=0,6: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic application for dyes oxidation, *Comptes Rendus Chimie*, Vol.17, 135–140.
- [18] Ciabrini J.P., Contant R., Fruchart M., 1983. Heteropolyblues: Relationship between metal-oxygen-metal bridges and reduction behaviour of octadeca (molybdotungsto) diphosphate anions, *Polyhedron*, Vol.2, 1229-1233.

- [19] Ramirez H. J., Costa C. A., Madeira L., Mata G., Vicente M.A., Rojas-Cervantes M.L., Lopez-Peinado A.J., Martin-Aranda R.M., 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay, *Appl. Catal. B*, Vol.71, 44-56.
- [20] Şaşmaz S., Gedikli S., Aytar P., G. Güngörmedi A. Ç. Evrim, H. A. Ünal, N. Kolankaya, 2011. Decolorization Potential of Some Reactive Dyes with Crude Laccase and Laccase-Mediated System, *Appl. Biochem. Biotechnol* Vol.163, 346–361.
- [21] Pope M. T., 1983. *Heteropolyand IsopolyOxometalate*, Springer, New York.
- [22] Bechiri O., Abbessi M., Samar M.E.H., 2013, Decolorization of organic dye (NBB) using Fe(III)P₂W₁₂Mo₅/H₂O₂ system, *Desalination and water treatment*, Vol. 51, 31-33.
- [23] Medien H.A.A., Khalil S.M.E., 2010. Kinetics of the oxidative decolorization of some organic dyes utilizing Fenton-like reaction in water, *Journal of King Saud University*, Vol.22, 147-153.
- [24] Dalhatou S., Pétrier C., Laminsi S., Baup S., 2015. Sonochemical removal of naphtol blue black azo dye : influence of parameters and effect of mineral ions, *Int. J. Environ. Sci. Technol*, Vol.12, 35–44.
- [25] Bouasla C., Fadhel I. Samar M. E., 2012. Effects of operator parameters, anions and cations on the degradation of AY99 in an aqueous solution using Fenton's reagent. Optimization and kinetics study, *Int. J. Ind. Chem.*, Vol.3, 2228-5547
- [26] Hammami S., 2008. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, Université Paris-Est (France) et Tunis El Manar (Tunisie).
- [27] Fanb H.J., Huang S. T., Chungc W.H., Janb J.L., Linc W. Y., Chena C.C., 2009. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.171, 1032–1044.
- [28] David M. Gould, Michael Spiro, William P. Griffith, 2005. Mechanism of bleaching by peroxides Part7. The pH dependence of the oxometalatecatalysed bleaching of methyl orange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 242, 176–181.
- [29] Modirshahla N., Behnajady M.A., Ghanbary F., 2007. Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes Pigments.*, Vol.73, 305-310.
- [30] Tian S.H., Tu Y.T., Chen D.S., Chen X., Xiong Y., 2011. Degradation of Acid Orange II at neutral pH using Fe₂(MoO₄)₃ as a heterogeneous Fenton-like catalyst, *Chemical Engineering Journal*, Vol.169, 31-37.
- [31] Zhang F., Feng C., Li W., Cui J., 2014. Indirect Electrochemical Oxidation of Dye Wastewater Containing Acid Orange 7 Using Ti/RuO₂-Pt Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 9, 943 – 954.
- [32] Wang J., Liu G., Lu H., Jin R., Zhou J., 2012. Biodegradation of Acid Orange 7 and its auto-oxidative decolorization product in membrane-aerated biofilm reactor, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol.67, 73-77.