



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTÉ : TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MÉMOIRE DE MASTER

Présenté par : GASSELAOUD Aicha & SENOUCI Alaa

Messaouda

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**ÉLABORATION DE MATÉRIAUX TUNGSTATES DES
MÉTAUX ALCALINO-TERREUX POUR LA
PHOTODÉGRADATION**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mme. BELHADJ Souraya	MCB	Présidente
Mr. BOUREZG Mohamed Tahar	MAA	Examineur
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

Année universitaire : 2024-2025

Dédicace

Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve

J'ai l'honneur de dédier cette mémoire :

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée.

Pour mon bonheur, à ma mère *FATIMA*

A mon père *BOU BAKER*, je vous remercie du fond du cœur Papa, pour votre amour et votre soutien indéfectible, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

À mes frères, la source de ma force : *Amine, Islam, Abdallah*

A ma sœur: *Nourhane* Pour ta présence toujours là, ton soutien inébranlable

À ma chérie binôme Aicha et sa famille.

À mon encadreur de mémoire *Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah*, je vous remercie de m'avoir permis de réaliser ce travail. Votre qualité professionnelle et votre rigueur sont pour moi des exemples à suivre.

A tous mes amis

À tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin, ce projet est le fruit de votre amour, de votre soutien et de vos encouragements. C'est avec une immense gratitude et une profonde reconnaissance que je dédie ce travail à vous. Merci d'avoir été une part essentielle de ce parcours et de m'avoir permis de mener à bien ce projet.

ALAA.SNC

Dédicace

Avec tout amour et respect je dédie ce modeste travail:

- Aux deux personnes qui me sont très cher, ceux qui ont fait que je sois aujourd'hui ma mère *Khadra* et mon papa *Moussa*

Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a jamais cessé de m'encourager. Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices accomplis depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. c'est grâce à vous que je sois ici, je veux juste dire (Merci pour tout jusqu'à aujourd'hui et tellement fière d'être votre fille)

- A Mes chères sœurs: *Maria* et *Leila* en témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Vous êtes toujours dans mon cœur, je vous remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter.

-A mon encadreur *Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah* pour ces conseils et son soutien dans mes études et dans mon projet

(Je suis très reconnaissant d'avoir l'honneur de traiter avec vous)

-À mon binôme *ALaa*, merci pour ton soutien moral, ta patience et ta précieuse compréhension tout au long de ce projet.

- A toute ma famille

-A tous mes amies

-A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études

Merci d'être toujours là

AICHA.GS

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

Nos remerciements s'adressent tout d'abord au Pr Mohamed Benabdallah TAOUTI qui a supervisé ce projet. Nous lui témoignons tout notre respect ainsi que notre sincère reconnaissance pour ses idées éclairées, ses précieux conseils et sa grande patience tout au long de cette période. Nous apprécions tout particulièrement ses encouragements, qui ont grandement contribué à la réussite de cette étude.

Nos vifs remerciements vont également :

- *Aux membres du jury, Dr. Mme BELHADJ Souraya et Dr. Mr BOUREZG Mohamed Tahar*

Pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre sujet en acceptant d'examiner notre travail, c'est toujours un grand plaisir de discuter avec vous.

- *Nous tenons à remercier l'ensemble du personnel pédagogique et administratif du Département de Génie des Procédés de l'Université de Laghouat pour leur aide précieuse et leur grande disponibilité.*

- *Ce mémoire nous a permis de collaborer avec de nombreuses personnes qui nous ont transmis un peu de leurs savoirs et de leurs expériences.*

Parmi eux,

- *Mademoiselle Hadjer CHATTA, doctorante au département des Sciences de la Matière à l'université de Laghouat, pour le test de la photocatalyse*

Sans oublier, tout le staff technique du laboratoire pédagogique du département de Génie des Procédés

Liste des abréviations	VII
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Introduction générale	1
Références bibliographiques de l'introduction	3

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1 Procèdes d'oxydation avancée (POA)	3
I. 1.1 Introduction	3
I.1.2 Classification des procèdes d'oxydations avancées	4
I.1.2.1 Procèdes d'oxydation avancée non photochimiques	5
A. Procédé d'ozonation	5
B. Procédé de peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	5
C. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	5
I.1.2.2 Procèdes d'oxydation Avancée Photochimiques	7
I.1.2.2.1 Procèdes d'oxydation avancée non catalysés	7
A. Photolyse directe (UV seule)	7
B. Photolyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	7
C. Photolyse O_3/UV	8
D. Photo-Peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	8
I.1.2.2.2 Procèdes d'oxydation Avancée Catalysés	9
A. Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	9
B. Photocatalyse hétérogène avec l'oxyde de titane TiO_2	9
I.2 Photocatalyse pour l'élimination des polluants dans l'eau	10
I.2.1 Définition	10
I.2.2 Photocatalyse hétérogène	10
I.2.3 Principe de photocatalyse hétérogène	11
I.2.4 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène	12
I.2.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	13
I.2.6 Avantage de la photocatalyse hétérogène	14
I.2.7 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse	14
I.3 Pollution des eaux par les colorants	15
I.3.1 Généralités	15

SOMMAIRE

I.3.2 Famille des colorants	16
A. Colorants naturels	16
B. Colorants synthétiques :	16
I.3.3 Classification des colorants	16
I.3.3.1 Classification chimique	16
I.3.3.2 Classification tinctoriale	17
I.4 Bleu de méthylène	19
I.4.1 Définition	19
I.4.2 Utilisations industrielles	19
I.4.3 Toxicité du bleu de méthylène	20
I.5 Tungstates métalliques	20
I.5.1 Généralités	20
I.5.2 Structure des tungstates	22
I.5.3 Tungstates et photocatalyse	22

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction	25
II.2 Produits chimiques et matériels utilisés	25
II.2.1 Produits chimiques	25
II.2.2 Matériels	25
II.3 Synthèse des composés tungstates de calcium et de strontium	26
II.4 Techniques de caractérisations	26
II.4.1 Diffraction des Rayons X « DRX »	26
II.4.1.1 Principe	26
II.4.1.2 Loi de Bragg	26
II.4.1.3 Appareillage	27
II.4.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites	28
II.4.2 Test photocatalytique	29
II.4.2.1 Introduction	29
II.4.2.2 Principe de la spectrophotométrie UV-visible	29
II.4.2.3 Etude photocatalytique. Cinétique de la photocatalyse par UV-visible	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	34
III.2 Caractérisations des photocatalyseurs	34
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	34
III.2.2 Evaluation photocatalytique des catalyseurs.....	35
III.2.2.1 Courbe d'étalonnage.....	35
III.2.2.2 Étude de la photodégradation du BM sous différentes irradiations.....	36
A. Exposition sous lumière artificielle	
B. Exposition sous lumière naturelle	
C. Effet du cation sur la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène	
D. Etude cinétique du processus de la photodégradation du bleu de méthylène	

LISTE DES ABREVIATIONS

BM	Bleu de méthylène
DRX	Diffraction des Rayons X
POA	Procédés d'oxydation avancée

Chapitre I

Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989	4
Figure I.2 : Principaux systèmes d'oxydation avancée.	4
Figure I.3 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 . Sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels	11
Figure I.4 : Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 .	12
Figure I.5 : Processus photocatalytique d'une particule de semi-conducteur.	12
Figure I.6 : Techniques utilisées pour la synthèse des tungstates métalliques.	21
Figure I.7: Structures cristallographiques des composés tungstates. A : Structure Scheelite. B : Structure wolframite	22

Chapitre II

Figure II.1 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	27
Figure II.2: Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN	28
Figure II.3 : Représentation schématisée d'une raie de diffraction	29
Figure II.4: Représentation schématisée de la cellule	30
Figure II.5 : Appareil UV-visible utilisé	31
Figure II.6 : Test photocatalytique A : Solution exposée à la lumière artificielle ; B : Solution du BM exposée au soleil	33

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogrammes de poudres des composés CaWO_4 et BaWO_4	34
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène	36
Figure III.3 : Test de décoration en absence et en présence de photocatalyseurs.	37
Figure III.4: Efficacité photocatalytique de CaWO_4 en fonction de la durée	38

LISTE DES FIGURES

Figure III.5: Efficacité photocatalytique de BaWO ₄ en fonction de la durée	39
Figure III.6 : Test de décoration en présence de photocatalyseurs	40
Figure III.7: Efficacités photocatalytiques de CaWO ₄ et BaWO ₄ en fonction de la durée d'exposition sous soleil peu intense.	41
Figure III.8: Efficacités photocatalytiques de CaWO ₄ et BaWO ₄ en fonction de la durée d'exposition sous soleil plus intense.	42
Figure III.9: Etude comparative entre les deux photocatalyseurs	43
Figure III.10 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs	44

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés optiques de quelques photocatalyseurs.	15
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.	17
Tableau I.3 : Propriété physico chimiques du bleu de méthylène.	19
Tableau I.4 : Températures de formation de quelques tungstates.	21

Chapitre III

Tableau III.1 : Résultats de la linéarisation des courbes cinétiques	44
Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse en présence des photocatalyseurs	45

Introduction générale

La pollution de l'eau se définit comme la dégradation de l'environnement aquatique par l'introduction de substances polluantes. Cette pollution provient de multiples sources, notamment domestiques, urbaines, industrielles et agricoles, affectant aussi bien les eaux de surface (rivières, lacs) que les eaux souterraines. [1] Pour éliminer les colorants présents dans l'eau, diverses techniques ont été développées, telles que l'adsorption, la coagulation floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire. Toutefois, ces procédés présentent des limites importantes, notamment leur incapacité à éliminer certains polluants récalcitrants et la génération de déchets secondaires nécessitant un traitement supplémentaire. [2]

Ces contraintes peuvent être surmontées grâce aux procédés d'oxydation avancée (POA), qui reposent sur la production d'espèces oxydantes très réactives, comme le radical hydroxyle, capables de dégrader efficacement les polluants organiques persistants. Parmi ces technologies, la photocatalyse hétérogène s'est particulièrement distinguée, notamment grâce aux progrès des technologies photoniques. Cette méthode s'est imposée comme une solution économique et respectueuse de l'environnement, utilisant une source d'énergie renouvelable et des matériaux semi-conducteurs peu coûteux, tels que le dioxyde de titane (TiO_2) [3]

Et cela nous pousse à poser la question centrale suivante :

Comment développer et améliorer la préparation de photocatalyseurs efficaces et économiques à base de tungstates de métaux alcalino-terreux, afin de dépasser les limites des techniques traditionnelles pour l'élimination des polluants organiques persistants dans l'eau et garantir un traitement environnemental durable ?

Dans ce cadre, notre étude se concentre sur la synthèse et la caractérisation de tungstates métalliques sous forme de poudre, préparés par une méthode de précipitation simple et économique. Nous avons choisi d'étudier les tungstates de calcium et de baryum, reconnus pour leurs propriétés physiques intéressantes et leurs multiples applications dans des domaines variés, notamment la photoluminescence, les micro-ondes, les fibres optiques et la catalyse. Bien que l'anhydride tungstique (WO_3) soit le photocatalyseur le plus étudié, notre travail vise à explorer ces alternatives synthétisées par des méthodes plus accessibles. Nous évaluons leur efficacité via la photodégradation d'un polluant organique modèle, le bleu de méthylène, présent dans les milieux aqueux. Ce mécanisme d'oxydation, facilité par la présence d'oxydes

Introduction générale

mixtes photocatalytiques, modifie la structure du colorant, le rendant plus biodégradable et contribuant ainsi à la dépollution de l'eau.

Ce mémoire se compose de deux parties principales, l'une théorique et l'autre expérimentale, réparties en trois chapitres :

- Le premier chapitre propose une revue bibliographique abordant, d'une part, le phénomène de pollution des eaux par les colorants, et d'autre part, le POA et la photocatalyse en tant que méthode de dépollution.
- Le second chapitre décrit en détail les méthodes expérimentales employées pour la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs, ainsi que le protocole suivi pour étudier la dégradation du bleu de méthylène.
- Le troisième et dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus, incluant la synthèse, la caractérisation des tungstates métalliques et l'évaluation de leur efficacité photocatalytique.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et certaines perspectives

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1] : S. Bouberra, F.Ben Sadia ; Mémoire de master ; Université OUARGLA (2023).
- [2] : MB.TAOUTI, K. DJEKIDEL ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ;(2024).
- [3] : M.ISMAIL; Thèse de doctorat ; Institut National Des Sciences Appliquees Et De Technologie (Tunisie) ;(2011).

Rappels bibliographiques

I.1 Procédés d'oxydation avancée (POA)

I. 1.1 Introduction

Les procédés d'oxydation avancés « POA » ont été définis pour la première fois par Glaze et al. , comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$). Ces procédés peuvent aussi inclure les procédés électrochimiques basés sur la production des $\text{OH}^\bullet$ hétérogènes à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de H_2O_2 (OA- H_2O_2) [1].

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que leur oxydation conduit à la formation d'intermédiaires stables et plus toxiques que la molécule initiale [1].

Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courants basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes. Les procédés d'oxydation avancés les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire, (O_3/UV) , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) , ainsi que les procédés Fenton. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes [1]:

- La diversité de technologies utilisées
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur.

La figure I.1 illustre le nombre de travaux de recherche, dans la période 1989-2008, focalisés sur les procédés d'oxydation avancés.

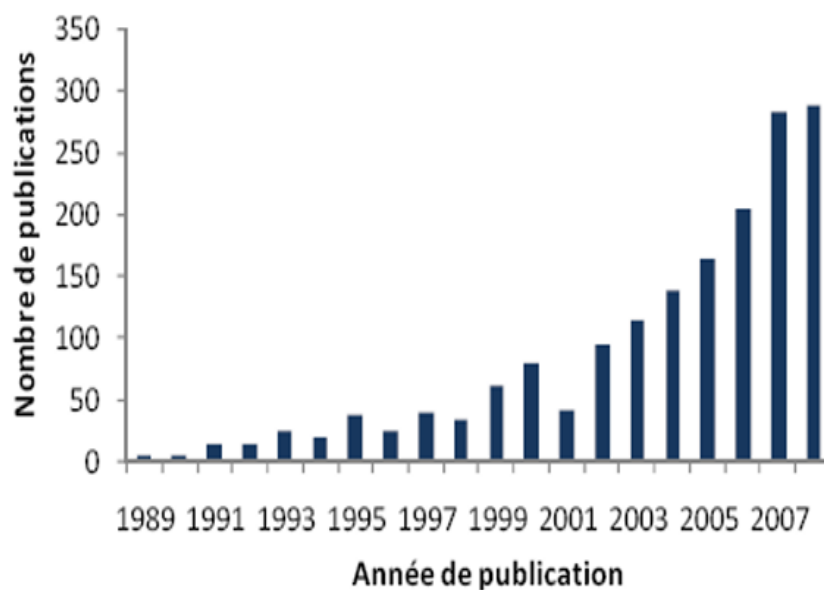


Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989 [1].

I.1.2 Classification des procédés d'oxydations avancées

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. La figure I.2 regroupe ces principaux procédés.

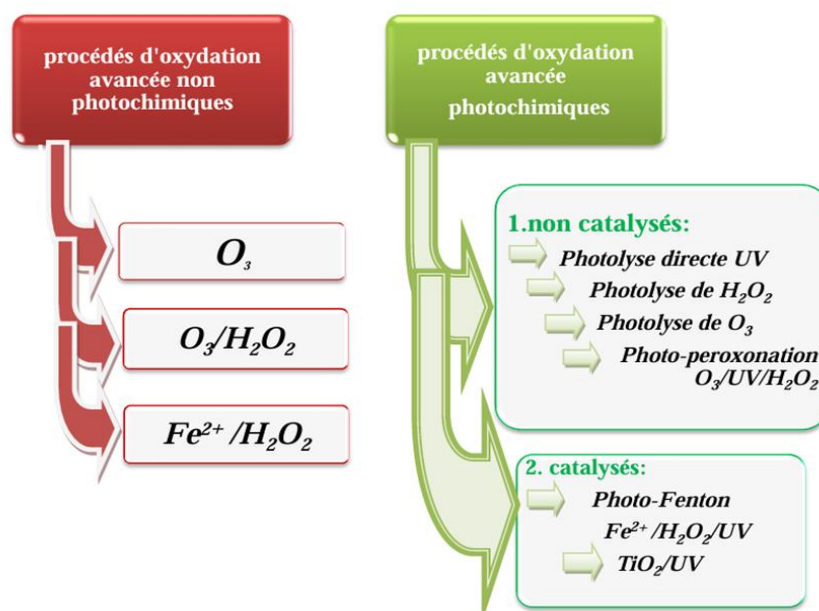


Figure I.2 : Principaux systèmes d'oxydation avancée [2].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1.2.1 Procédés d'oxydation avancée non photochimiques

A. Procédé d'ozonation

L'ozone moléculaire (O_3) est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [2] :

- Une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou des composés aromatiques,
- Une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [2].

B. Procédé de peroxonation (H_2O_2/O_3)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène selon la réaction suivante:



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation des radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir, la faible solubilité de O_3 , les réactions parasites consommant les $HO^\bullet$, le type de polluant, le pH et la température. En revanche, le système O_3/H_2O_2 présente l'avantage par rapport au système UV/ O_3 de fonctionner dans une eau de forte turbidité ou sombre, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

C. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

L'oxydation par le procédé Fenton des composés organiques miscibles ou solubles dans l'eau est l'une des réactions les plus connues parmi les réactions d'oxydations catalytiques. En raison de rendement élevé de réaction, elle offre une source rentable de radicaux hydroxyles et il est facile à utiliser et à entretenir. Le réactif de Fenton peut être utilisé pour le traitement de

Chapitre I : Rappels bibliographiques

la micropollution causée par les produits pharmaceutiques résiduels dans les eaux de surface, ainsi que des effluents industriels. D'autre part, les réactifs utilisés (le fer et le peroxyde d'hydrogène) sont très abondants et non toxiques et facile à manipuler et sans danger pour l'environnement. Le mélange de Fe_2SO_4 ou d'autre complexe ferreux (le réactif de Fenton) et H_2O_2 à faible pH, favorisant la décomposition de H_2O_2 via une série des réactions catalytiques par l'ion Fe^{2+} qui produisent des radicaux hydroxyles, généralement connus par leur capacité d'oxydation très élevée et peuvent oxyder les composés organiques récalcitrantes dans un temps plus au moins court [3].

La réaction globale de ce procédé est :



Les radicaux hydroxyles générés sont capables d'attaquer rapidement les substrats organiques (RH) et ainsi provoquer la décomposition chimique de ces composés par addition sur la liaison insaturée $\text{C}=\text{C}$ [3].



De nombreuses réactions concurrentes, peuvent être impliquées. Les radicaux hydroxyles peuvent être aussi consommés avec le Fe^{2+} ou le peroxyde d'hydrogène selon les réactions suivantes [3] :



Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1.2.2 Procèdes d'oxydation Avancée Photochimiques

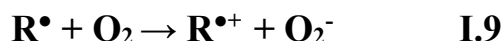
I.1.2.2.1 Procédés d'oxydation avancée non catalysés

A. Photolyse directe (UV seule)

La photolyse directe consiste à irradier le milieu par des rayonnements UV avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, l'énergie des photons est absorbée dans le milieu particulièrement par les polluants à dégrader. En fonction de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules organiques peuvent être détruites directement par photolyse ou être activées par les photons. Il est possible d'utiliser un procédé photolytique direct pour le traitement des eaux et des effluents aqueux, sans ajout de réactif chimique. Il est utile de garder à l'esprit que, par exemple, un photon 254 nm représente 4,89 eV, l'énergie suffisante pour produire des ruptures homolytiques ou hétérolytiques des liaisons d'une molécule organique R.



En présence d'oxygène dissous dans l'eau, des réactions supplémentaires générant le radical super oxyde [3] :



Ce procédé peut présenter quelques inconvénients à savoir :

- Une faible efficacité.
- Son application limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm.
- Un seul composé cible peut être traité avec des résultats assez bons.

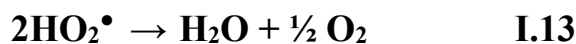
B. Photolyse H₂O₂/UV

Le procédé de photo-peroxydation consiste en une amélioration de la photolyse directe avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel. En effet, la photolyse du peroxyde d'hydrogène donne lieu à la formation des radicaux hydroxyles. Bien que la longueur d'onde d'absorption maximale soit 260 nm, des longueurs d'ondes de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂ en générant des radicaux hydroxyles [3] :



Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :





Dans la plupart des dégradations effectuées par UV/H₂O₂, il a été constaté que le taux est très dépendant de la concentration de H₂O₂, passant à une valeur optimale, au-delà duquel un effet inhibiteur a lieu. À hautes concentrations de H₂O₂, des réactions compétitives se produisent, ce qui conduit à la régénération de H₂O₂ [3].

C. Photolyse O₃/UV

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus.

L'ozone absorbe les photons et se décompose en O₂ et oxygène moléculaire. En solution aqueuse, ce procédé conduit à la formation des radicaux hydroxyles [3].



D. Photo-Peroxonation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles et offre de ce fait de plus larges applications. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'irradiation par UV en radicaux HO[•] :



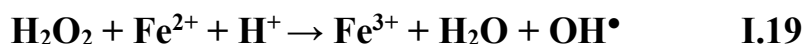
Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques [3].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1.2.2.2 Procédés d'oxydation Avancée Catalysés

A. Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

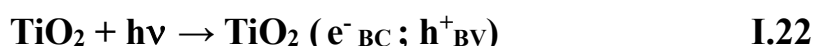
Le procédé Photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseurs) couplée à l'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH. Par réaction de Fenton d'une part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations. Les radicaux $\text{OH}^\bullet$ peuvent être formés suivants différentes voies réactionnelles.



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [2].

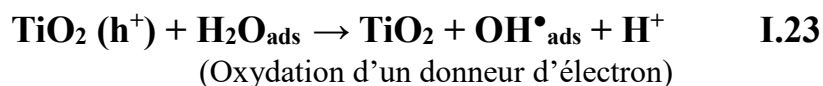
B. Photocatalyse hétérogène avec l'oxyde de titane TiO_2

Le principe de la photocatalyse hétérogène TiO_2/UV repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur, généralement une particule de dioxyde de titane, par la lumière UV à des longueurs d'ondes inférieures à 400nm à la surface du catalyseur. Un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence et un site de réduction (électron) au niveau de la bande de conduction.



Les indices BC et BV symbolisent la bande de conduction et la bande de valence respectivement. Le semi-conducteur acquiert alors le pouvoir d'échanger des électrons et des trous positifs avec le milieu. Trois types de transfert d'électrons auront lieu, les deux premiers impliquant une réaction avec des donneurs d'électrons et le dernier impliquant une réaction avec des accepteurs d'électrons.

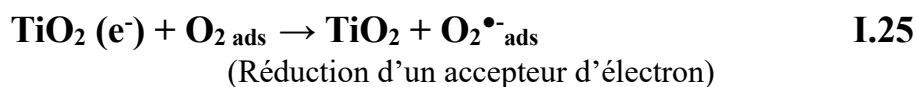
- Entre une lacune de semi-conducteur et une molécule d'eau ou un ion hydroxyde :



- Entre la lacune du semi-conducteur et une molécule organique adsorbée :



- Entre l'électron libère et une molécule d'oxygène adsorbée :



- Une fois formé, les intermédiaires, principalement les radicaux hydroxyles, réagissent avec le colorant suivant les différents modes d'action [2].

I.2 Photocatalyse pour l'élimination des polluants dans l'eau

I.2.1 Définition

La photocatalyse est un processus qui utilise des matériaux photocatalytiques pour accélérer les réactions chimiques à l'aide de la lumière. Ces matériaux, souvent des semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) ou des matériaux à base de nitrures de métaux, absorbent la lumière et génèrent des paires d'électrons et de trous. Ces charges excitées peuvent ensuite participer à des réactions redox avec des substrats réactifs adsorbés à la surface du matériau [4].

On distingue deux modes de photocatalyse : homogène et hétérogène. En photocatalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase alors que dans la photocatalyse hétérogène, il forme deux phases le photocatalyseur sous forme solide, les réactifs et les produits sous forme liquide [5].

I.2.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande. La photocatalyse hétérogène a été intensément étudiée depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photoactivée utilisant du dioxyde de titane (TiO_2) comme électrode. Diverses études ont été menées pour rechercher un photocatalyseur semi-conducteur idéal, mais le dioxyde de titane (TiO_2) reste comme une référence parmi d'autres semi-conducteurs CdS , SnO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Nb_2O_3 , Fe_2O_3 , SrTiO_3 ... etc. [3].

I.2.3 Principe de photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (figure I.3).

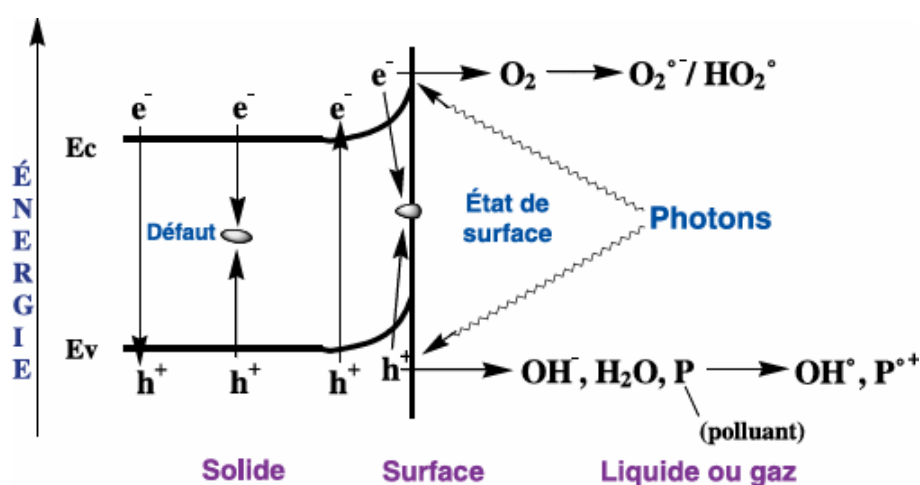


Figure I.3 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 . Sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées.

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde $HO_2^{\bullet}$ ($pK_a = 4,7$). Ces radicaux sont moins réactifs que le radical $HO^{\bullet}$ vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$ par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical $HO^{\bullet}$ est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés. Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2 . En outre, les composés organiques, P , qui ont un potentiel d'oxydoréduction supérieur à E_v , peuvent se comporter en donneurs d'électron, ce qui conduit généralement à la formation d'un radical cation $P^{\bullet+}$ (Figure

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.4). Ce dernier est susceptible de réagir ensuite, par exemple avec H_2O , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et O_2 . Enfin, des cations (solution aqueuse) et quelques composés organiques peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à EC. Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des composés et microorganismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur. Dans la plupart des applications relatives à la dépollution, l'objectif final idéal est la minéralisation des polluants [6].

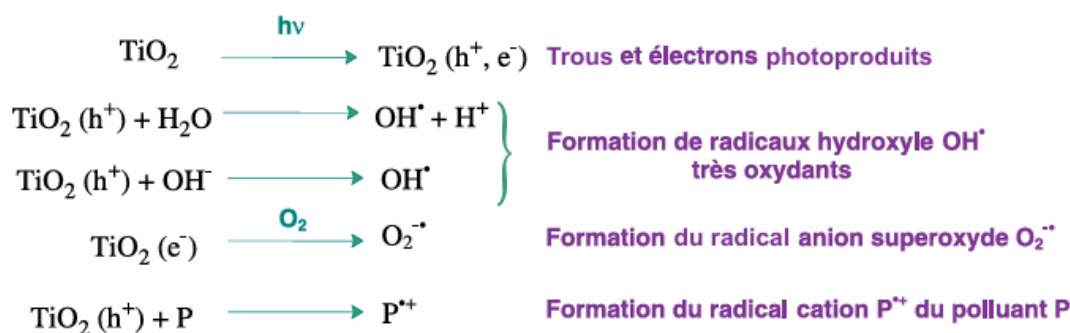


Figure I.4 : Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 [6].

I.2.4 Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Pendant les trois dernières décennies, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple TiO_2 , le processus photocatalytique est présenté sur la figure I.5

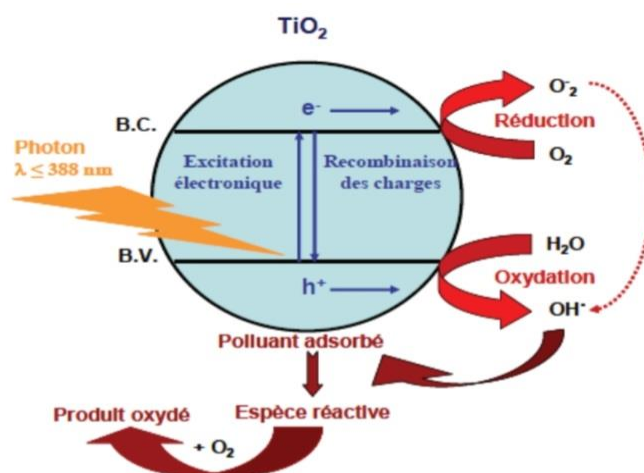


Figure I.5 : Processus photocatalytique d'une particule de semi-conducteur [7].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur.

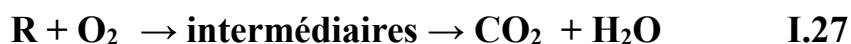
Les électrons e^- quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [7].

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison e^-/h^+ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode [8].

En résumé, la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



I.2.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit [8]

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.2.6 Avantage de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [8].

I.2.7 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler.

Afin d'être efficace comme photocatalyseur, un semi-conducteur doit respecter certaines conditions, il doit :

- Etre capable d'utiliser la lumière visible et/ou la lumière proche du domaine de l'UV,
- Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- Etre photostable,
- Etre peu coûteux,
- Etre non toxique.

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent Le dioxyde de titane TiO_2 comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique [9], et cela grâce à une grande stabilité chimique dans une solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce. Beaucoup d'études ont été faites afin de prouver l'efficacité de TiO_2 . Dans l'étude, sur la décomposition du dichloro-3phénol, il a été constaté

Chapitre I : Rappels bibliographiques

la supériorité de l'activité du dioxyde de titane par rapport aux photocatalyseurs ZrO_2 et MoO_3 , tous ayant des caractéristiques physiques similaires (Largeur de la Bande interdite, longueur d'onde maximale absorbée) (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Propriétés optiques de quelques photocatalyseurs [9].

Semi conducteur	Energie de gap (eV)	Longueur d'onde maximale absorbée (nm)
TiO_2	3,1	390
ZrO_2	3,0	387
MoO_3	2,1	496

En outre, il a été trouvé que le photocatalyseur TiO_2 a une activité supérieure à celle de ZnO , CdS , SnO_2 et Fe_2O_3 , pour la dégradation photocatalytique du colorant azoïque « réactive orange 4 » (RO4). Des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : $\text{SnO}_2 < \text{WO}_3 < \text{CdS} < \text{ZnO} < \text{TiO}_2$ [9].

I.3 Pollution des eaux par les colorants

I.3.1 Généralités

Le colorant est largement utilisé dans l'impression, l'alimentation, les cosmétiques et les produits cliniques en raison de sa stabilité chimique, de sa synthèse facile et de son changement de couleur, mais surtout dans l'industrie textile. La production mondiale de colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes, les colorants azoïques représentent la majorité de 60 à 70%. Compte tenu de l'hétérogénéité de ces composants, leur dégradation conduit souvent à la conception de chaînes de traitement physico-chimiques et biologiques qui assurent l'élimination de différents polluants à des stades successifs. Des études ont montré que plusieurs colorants sont toxiques et mutagènes. Le traitement biologique de ces colorants semble avoir une grande signification scientifique [10].

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique [11]. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales ou même animales. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. La coloration d'une molécule est due à la présence de groupements fonctionnels appelés : « groupements chromophores », absorbe certaines radiations composantes la lumière [11].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.3.2 Famille des colorants

A. Colorants naturels : les colorants naturels sont les premiers utilisés depuis l'antiquité. Ils sont souvent extraits de végétaux comme (la garance, le noyer, la lichens et le pastel), d'animaux comme (le murex ou la cochenille), de minéraux (le lapis-lazuli et la turquoise) ou de fruits tel que les mures. Ils étaient utilisés généralement pour la confection de pièces d'art il y a plus de 4000 ans de cela. Parmi les premiers colorants à être utilisé l'indigo issu d'une plante nommée (l'indigo des indes) [12].

B. Colorants synthétiques : apparu il y a quelques siècles (depuis l'évolution considérable de la chimie dans le monde) ils représentent un marché très important de nos jours de part leur demande qui ne cesse d'augmenter. Les colorants synthétiques, par la très grande richesse de leurs nuances, leur résistance, leur adaptation à différents types de fibres, vont se multiplier, gagnant inexorablement du terrain sur les colorants naturels [12].

I.3.3 Classification des colorants

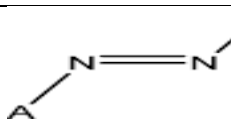
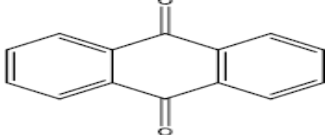
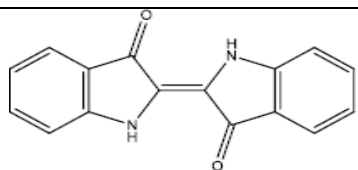
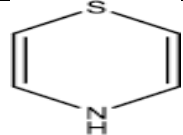
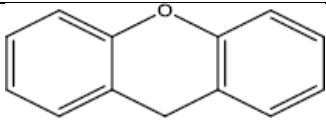
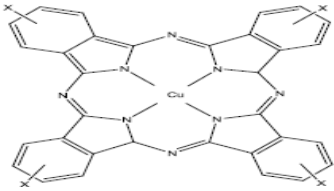
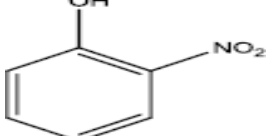
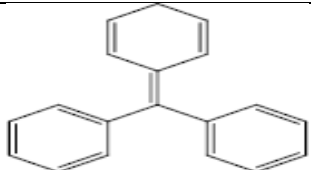
Le principe de classification est généralement appliqué aux industries de textiles, cela est basé sur leurs structures chimiques et sur leurs méthodes et domaines d'utilisations (textile, papeterie, bois ou matières plastiques) [12].

I.3.3.1 Classification chimique

Cette classification se repose sur la nature de la structure et des groupements chromophores. Le tableau I.2 regroupe les différentes classes des colorants.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [13].

Colorant	Structure
Azoïques : Les colorants "Azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non Azoïques (symétrique et dissymétrique).	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel	
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.	
Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule C ₁₃ H ₁₀ O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques	
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).	
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).	
Triphénylméthanes : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.	

I.3.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification se base sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles et sur la nature de fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [14].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

A. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [14].

B. Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides [14].

C. Colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage [14].

D. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline, ensuite la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales [14].

E. Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Ces colorants sont utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides [14].

F. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consiste à faire précipiter dans les fibres textiles des sels de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co) [14].

G. Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par de faibles liaisons, ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton [14].

Chapitre I : Rappels bibliographiques

H. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [14].

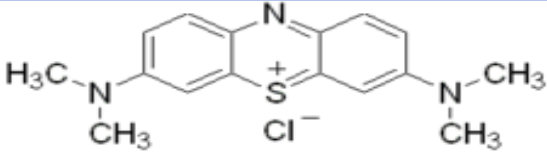
I.4 Bleu de méthylène

I.4.1 Définition

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Le bleu de méthylène existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés (monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté) et le plus courant utilisé est le trihydraté

Ce colorant est couramment utilisé en adsorption comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Dans la réaction de réduction, le bleu de méthyle se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène. Le tableau I.3 résume certaines propriétés physico chimiques du bleu de méthylène. [15].

Tableau I.3 : Propriété physico chimiques du bleu de méthylène [15-16].

Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8
λ _{max} (nm)	665
Structure	

I.4.2 Utilisations industrielles

Sa polyvalence s'étend sur plusieurs secteurs industriels, avec des applications importantes dans la fabrication et le traitement. Les plus importants sont :

- Industries textiles et papier
- Fabrication pharmaceutique

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- Secteur médical

I.4.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [13].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [13].

I.5 Tungstates métalliques

I.5.1 Généralités

Les tungstates constituent une famille très importante de matériaux inorganiques ayant de larges applications dans de nombreux domaines, tels que la photoluminescence, les applications micro-ondes, les fibres optiques, les matériaux scintillateurs, les capteurs d'humidité, la catalyse, la photocatalyse etc.... Ils sont divisés en plusieurs familles : les tungstates doubles ou binaires, les tri-tungstates etc... Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides) [17].

Les chimistes, grâce aux techniques modernes, ont pu développer certains chapitres de la chimie des tungstates en leur donnant un aspect nouveau. Ils se classent comme suit : les monotungstates, les paratungstates, les métatungstates et les pertungstates alcalins. Les tungstates NiWO_4 , MnWO_4 et ZnWO_4 montrent entre 600°C et 1100°C une structure d'oxydes doubles. Les tungstates alcalino terreux, par contre, dans le même intervalle de température possèdent une structure ionique. Le tableau I.4 montre les températures de formation de quelques tungstates.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Tableau I.4 : Températures de formation de quelques tungstates [9].

Mélange réactionnel	Température de formation (°C)	Produit de la réaction
$\text{CuO} + \text{WO}_3$	600-800	CuWO_4
$\text{MgO} + \text{WO}_3$	300-600	MgWO_4
$\text{CaO} + \text{WO}_3$	580-950	CaWO_4
$\text{BaO} + \text{WO}_3$	300-550	BaWO_4
$\text{PbO} + \text{WO}_3$	480-700	PbWO_4
$\text{FeO} + \text{WO}_3$	300-380	FeWO_4

Lorsque les applications technologiques des tungstates dépendent de manière significative sur leur qualité, différentes techniques sont largement appliquées pour l'obtention de ces composés sous la forme de poudre amorphe, polycristalline ou monocristalline. L'organigramme suivant indique les techniques les plus utilisées pour la synthèse des composés à base de tungstates [9].

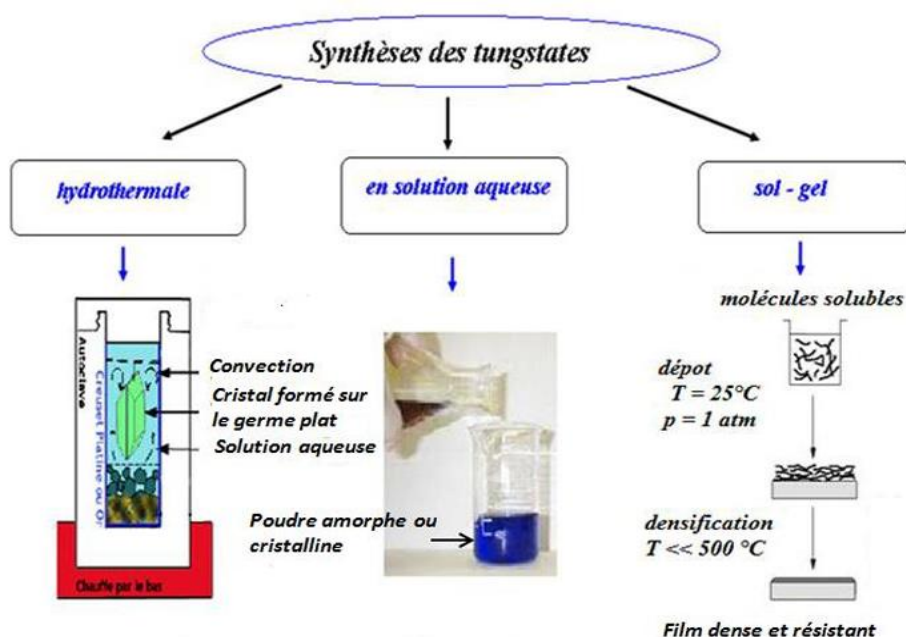


Figure I.6 : Techniques utilisées pour la synthèse des tungstates métalliques [9].

Dans la littérature, la méthode la plus utilisée pour la synthèse des tungstates de strontium et les tungstates doubles est la réaction solide-solide. Or, cette méthode nécessite une haute température pour obtenir des structures bien cristallisées et monophasées.

Chapitre I : Rappels bibliographiques

Dans le but de contrôler la morphologie, les tailles des particules et la structure cristalline de ces tungstates, d'autres méthodes chimiques de synthèse par voie humide peuvent être utilisées telles que la méthode hydrothermale, la coprécipitation et la méthode sol-gel.

I.5.2 Structure des tungstates

La structure des monotungstates dépend du métal. Les composés sont quadratiques pour les grands rayons cationiques et monocliniques pour les petits. On distingue ainsi, suivant la structure, deux groupes de tungstates isomorphes: Type scheelite (exemple : SrWO_4) et Type wolframite (exemple : ZnWO_4). La figure I.7 représente la structure générale des composés type scheelite et wolframite.

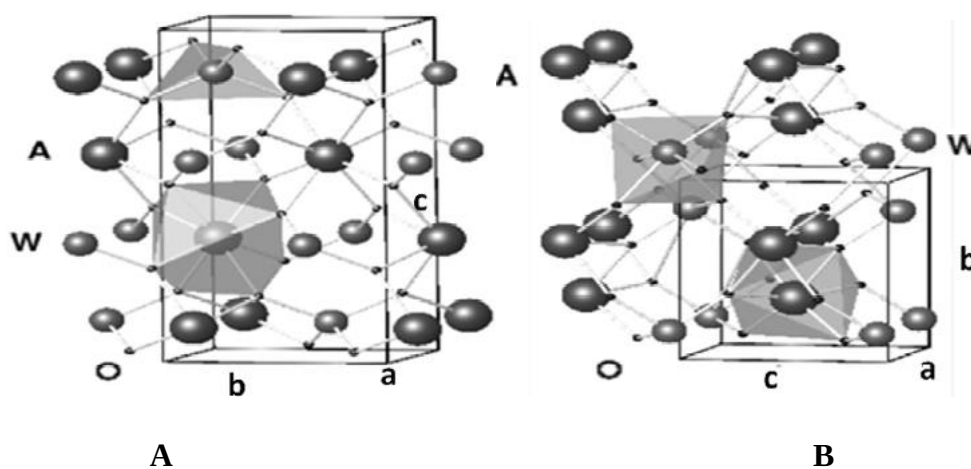


Figure I.7: Structures cristalllographiques des composés tungstates [9].

A : Structure Scheelite

B : Structure wolframite

I.5.3 Tungstates et photocatalyse

Le trioxyde de tungstène est considéré comme un candidat intéressant pour les applications photocatalytiques effectuées dans la région du visible. Il a été testé en tant que photocatalyseur pour la dégradation d'un grand nombre de colorants organiques [18]. Les résultats ont montré que WO_3 présente une efficacité photocatalytique intéressante et prometteuse pour le traitement des problèmes environnementaux résultant de ces colorants organiques, et que sa performance dépend de ses propriétés microstructurales. Malgré toutes les études effectuées, la synthèse contrôlée des photocatalyseurs à base de WO_3 , de bonne qualité, utilisant des procédés économiques et respectueux de l'environnement, est encore à un but à atteindre.

Les propriétés photocatalytiques du tungstate de strontium (SrWO_4) ont attiré l'attention pendant ces dernières années. L'activité photocatalytique de SrWO_4 pour la dégradation du

Chapitre I : Rappels bibliographiques

bleu de méthylène (BM), de la Rhodamine B (Rh B) et du méthylorange (MO) a été déjà étudiée en détails. Les études ont montré que SrWO_4 a un fort potentiel pour être utilisé comme un matériau approprié pour les applications photocatalytiques sous les rayonnements UV. Son efficacité peut être due à une distribution appropriée des trous, à la quantité importante des radicaux hydroxyles, et aux taux de séparation élevé de porteurs de charge. D'autres études sont toutefois nécessaires pour expliquer le mécanisme de cette activité photocatalytique liée à plusieurs paramètres structuraux [18].

Les tungstates doubles de terres rares de type scheelite présentent des propriétés structurales et optiques très intéressantes pour les applications photocatalytiques et de photoluminescence. Or, leurs propriétés photocatalytiques n'ont à ce jour pas été étudiées. Les activités de dégradation photocatalytique des molybdates doubles $\text{NaCe}(\text{MoO}_4)_2$ et $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, de structure scheelite similaire à celle de $\text{NaCe}(\text{WO}_4)_2$ ont été toutefois étudiées. Les résultats ont montré que ces molybdates ont une bonne activité de dégradation photocatalytique qui les rend très prometteurs pour les applications dans la zone d'assainissement de l'environnement [18].

Références bibliographiques

Chapitre I : Rappels bibliographiques

- [1] : S.TRABELSI ; Thèse de doctorat ; Université de Carthage Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie ;(2012).
- [2] : S.KHENCHELAOUI ; Mémoire de master ; Ecole Nationale Polytechnique (BIOGEP) ;(2012).
- [3] : M Y .BOUZALEKH ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ;(2017).
- [4] : D.KHAREF, M H.NAHI ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ; (2023).
- [5] : CH. HAMMOUCHE, M. KETFI ; Mémoire de master ; Université de Bordj Bou Arréridj ;(2021).
- [6] : Lacombe, S., Tran-Thi, T.-H., Guillard, C., Herrmann, J.-M., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M.-T., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., Rincon, A.-G., & Robert, D. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'Actualité Chimique*, (308-309), 79-91.
- [7] : A.ALOUI ; Mémoire de magister ; Université de Constantine ;(2010).
- [8] : s .HELALI ; Thèse de doctorat ; Université de Lyon ;(2012).
- [9] : MB.TAOUTI, K. DJEKIDEL ; Mémoire de master ; Université de Laghouat ;(2024).
- [10] : L. BELOUETTAR ; Mémoire de master ; Université de Annaba ; (2020).
- [11] : F. BELHADJ ; Mémoire de master ; Université de Mostaganem ; (2015).
- [12] : R.DJEBAR ; Mémoire de master ; Université de Annaba ; (2019).
- [13] : LG. KIZOT AMBOUCKOU ; Mémoire de master ; Université de Annaba ; (2018).
- [14] : D.CHEBLI ; Thèse de doctorat ; Université de Setif ; Université de Sétif ; (2012).
- [15] : F.BOUGUETTA, CH .BERRAI ; Mémoire de master ; Université de Tizi-Ouzou ; (2024).
- [16] : k. GHOUTI, CH.SAOUDI ; Mémoire de master ; Université de Oum El Bouaghi; (2020).
- [17] : V. ILIVE, D. TOMOVA; J. Photochem, Photobiol. A: Chem.; 159, 281-287; (2003).
- [18] : N.DIRANY ; Thèse de doctorat ; Université de Toulon ;(2017)

Partie expérimentale

II.1 Introduction

L'objectif principal de cette partie expérimentale est de synthétiser et de caractériser des tungstates monométalliques, qui seront ensuite utilisés pour tester la photodégradation du colorant commercial, le bleu de méthylène. Nous allons présenter l'ensemble des protocoles de synthèse de nos matériaux, ainsi que les techniques de caractérisation structurale et spectroscopique employées dans cette étude. Nous décrirons également le dispositif utilisé pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

Les techniques de caractérisation utilisées dans cette recherche comprennent :

- Diffraction des rayons X (DRX) : Permet d'analyser la structure cristalline des matériaux,
- Spectrophotométrie UV-vis : Permet d'étudier le phénomène de la dégradation du bleu de méthylène en absence et en présence des photocatalyseurs.

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés

II.2.1 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Tungstate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de calcium hydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Chlorure de strontium hydraté $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Bleu de méthylène.

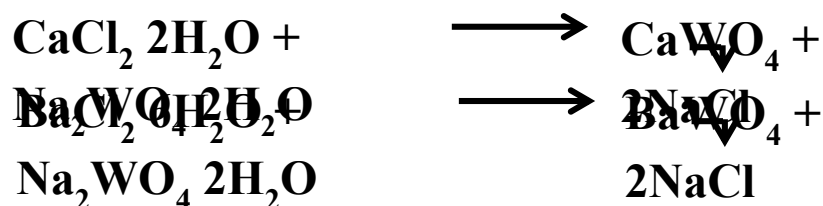
II.2.2 Matériels

- Etuve
- Balance électronique de précision 10^{-4}
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse
- Lampe LED de puissance 45 Watt
- Diffractomètre des rayons X de marque PANALYTICAL EMPYREAN (Disponible au niveau du Plateforme Techniques des Analyses Physico Chimiques PTAPC-Laghout)
- Spectrophotomètre UV-visible de marque SECOMAM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)

Chapitre II : Partie expérimentale

II.3 Synthèse des composés tungstates de calcium et de strontium

Les composés monométalliques MWO_4 ($M = Ca, Ba$) ont été synthétisés, par voie chimie douce, sous forme de poudre, selon les deux réactions suivantes :



Deux solutions S_1 et S_2 ont été préparées séparément :

- S_1 : $2 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mise en solution dans 50 ml d'eau,
- S_2 : $2 \cdot 10^{-3}$ moles soit de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ soit de $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été mis en solution dans 50 ml d'eau.

On verse lentement la solution S_1 dans la solution S_2 tout en agitant pendant cinq (05) minutes. Après agitation, on laisse reposer le mélange, ce qui permet la formation d'un précipité. Une fois le précipité formé, on procède à la filtration de la masse obtenue, qui est ensuite soigneusement lavée avec de l'eau distillée. Pour garantir un séchage optimal, le précipité est introduit dans une étuve à 80°C pendant deux heures.

II.4 Techniques de caractérisations

II.4.1 Diffraction des Rayons X « DRX »

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive utilisée pour identifier les matériaux et analyser leurs structures cristallines, notamment en poudres, en monocristal et en couches minces. Elle repose sur l'interaction des rayons X avec les atomes d'un cristal, permettant de mesurer la diffraction.

II.4.1.1 Principe

L'analyse par diffraction des rayons X sert à étudier la structure des matériaux, à apprécier la qualité de leur cristallisation et à estimer la taille moyenne des cristallites. De plus, cette technique permet d'identifier les différentes phases présentes dans un échantillon en les confrontant aux diagrammes référencés dans les bases de données J.C.P.D.F.

II.4.1.2 Loi de Bragg

La DRX repose sur la loi de Bragg, qui stipule qu'un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ frappant une famille de plans cristallins (hkl) à un angle d'incidence Θ , subit une diffraction lorsque la condition suivante est vérifiée :

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin \theta$$

II.1

Où ;

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : Angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

d_{hkl} : Distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l.

Géométriquement, cette loi peut être démontrée en considérant deux rayons parallèles diffractés par des atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface. La différence de marche entre ces deux faisceaux est égale à $2d_{hkl} \sin \theta$. Les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ .

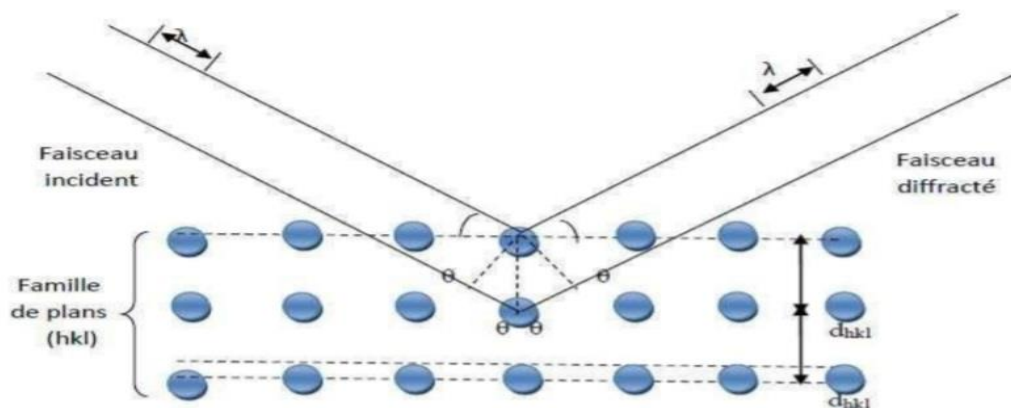


Figure II.1 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

II.4.1.3 Appareillage

L'analyse cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- Anticathode en cuivre, $K_{\alpha 1}$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Chapitre II : Partie expérimentale

- Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.

Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 10° à 90° par pas de $0,015^\circ$ avec une accumulation de 0,5 secondes par pas. Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données.



Figure II.2: Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN

II.4.1.4 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer qui est basée sur l'élargissement des pics de diffraction liée à la taille des cristallites (figure II.3).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{II.2}$$

Où ;

D : Diamètre moyen des cristallites (nm)

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayon X incident (nm)

k : Facteur de forme, généralement pris égal à 0,9

β : Largeur à mi-hauteur du pic (radian) (en anglais full width at half maximum FWHM)

θ : Angle de diffraction (radian)

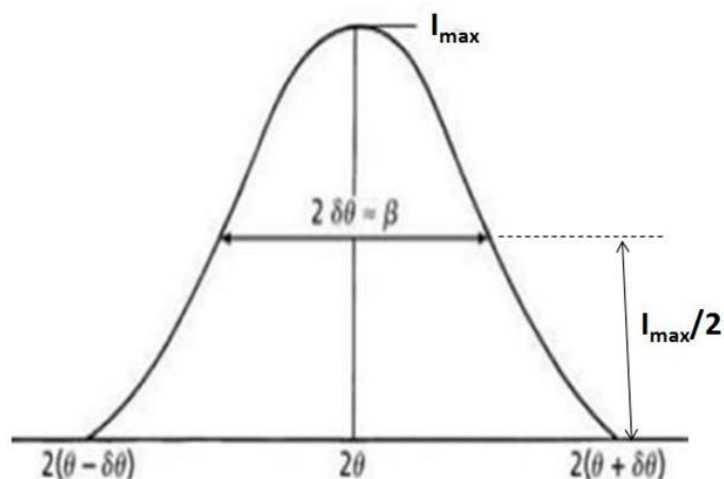


Figure II.3 : Représentation schématisée d'une raie de diffraction

II.4.2 Test photocatalytique

II.4.2.1 Introduction

À partir de la découverte des propriétés photocatalytiques de l'oxyde de tungstène (WO_3), l'intérêt pour la photocatalyse s'est fortement accru. Ce domaine de recherche répond à des enjeux cruciaux tels que la lutte contre la pollution de l'air et la recherche de sources d'énergie propres. Les chercheurs s'attachent à mettre au point des solutions à la fois économiques, écologiques et performantes pour relever ces défis. Dans notre étude, le tungstate de calcium et barium (CaWO_4 , BaWO_4), a été choisi comme photocatalyseur, pour les raisons suivantes :

- C'est un semi-conducteur stable thermiquement et chimiquement.
- Il dispose d'une bonne activité sous lumière UV.
- Il est relativement peu coûteux et non toxique.

II.4.2.2 Principe de la spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible constitue une méthode de caractérisation essentielle, reposant sur la mesure de la densité optique d'un échantillon à des longueurs d'onde spécifiques. À l'aide d'un spectrophotomètre, la lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse l'échantillon, et l'intensité I de la lumière transmise est mesurée (Figure II.4). Ces données permettent de tracer un spectre d'absorption, représentant les variations de la densité optique en fonction des longueurs d'onde. Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) est directement liée à la concentration (C) de la solution, au coefficient d'absorption molaire ϵ , et à la longueur du trajet optique.



Figure II.4: Représentation schématique de la cellule

L'absorbance A est définie comme suit :

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log} T \quad \text{II.3}$$

La transmittance T est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{II.4}$$

Avec

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversée par la lumière).

$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{II.5}$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

l : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les expériences de photocatalyse est de type SECOMAM (figure II.5).



Figure II.5 : Appareil UV-visible utilisé

II.4.2.3 Etude photocatalytique. Cinétique de la photocatalyse par UV-visible

- Objectifs de la manipulation

- Suivre la cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de colorant (bleu méthylène) exposée à une lumière artificielle et naturelle, en mesurant la variation de la concentration du polluant organique par des prélèvements à intervalles réguliers.
- Déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction de dégradation du colorant.

- Choix du polluant

Le colorant sélectionné pour les applications de photodégradation est le bleu de méthylène. Ce colorant est un standard pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs. Grâce à sa structure stable, il est largement utilisé pour teindre des papiers et des cotons, ainsi que comme désinfectant. Sa présence dans les eaux naturelles provient des rejets médicaux et des effluents industriels, ce qui le rend nocif pour les organismes vivants et l'environnement.

- Protocole expérimental

Le test de dégradation a été effectué en exposant des solutions de bleu de méthylène à

Chapitre II : Partie expérimentale

une source lumineuse artificielle et naturelle (entre midi et 16 heures), aussi bien sans photocatalyseur qu'en présence de photocatalyseurs, à différents intervalles de temps. Les photocatalyseurs utilisés sont les suivants : Le tungstate de calcium (CaWO_4) et le tungstate de barium (BaWO_4)

Le protocole expérimental adopté est le suivant :

- Dans un bécher on verse un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Bleu méthylène) d'une concentration 5 mg/l à température ambiante.
- Des quantités de 100 mg et 200 mg de catalyseurs ont été ajoutées à cette solution. Chaque suspension a été agitée magnétiquement pendant la durée de l'irradiation pour assurer une bonne dispersion du catalyseur.
- Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité, en contact avec les particules de semi-conducteur, durant quelque minute à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.
- Ensuite nous avons lancé le processus d'adsorption dans l'obscurité pendant deux heures et demie, et pour chaque 20 minutes, nous prenons un prélèvement de 4ml que l'on centrifuge pendant 5 min à une vitesse de 6500 rpm afin d'éliminer le catalyseur. L'extrait ainsi obtenu sera analysé par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde 655 nm (longueur d'onde à une absorbance maximale du bleu de méthylène).
- Pour suivre la cinétique de dégradation du bleu de méthylène, en absence et en présence du photocatalyseur, la solution est exposée en premier temps à la lumière artificielle ensuite en lumière naturelle (Figure II.6), initiant ainsi la dégradation photocatalytique. La variation de la concentration du polluant organique est mesurée par des prélèvements de 4 ml à des intervalles de 20 minutes. Les échantillons prélevés sont filtrés par centrifugation, et le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV-visible. À la fin de la manipulation, une courbe représentant la variation de l'absorbance en fonction du temps d'exposition ($A = f(t)$) est tracée.

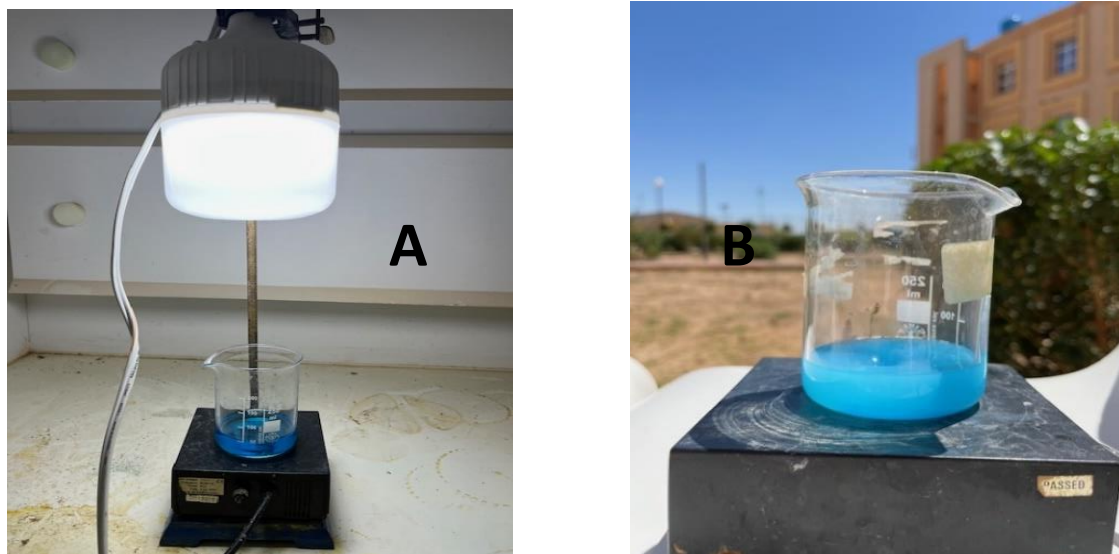


Figure II.6 : Test photocatalytique

A : Solution exposée à la lumière artificielle ; B : Solution du BM exposée au soleil

L'efficacité des photocatalyseurs ou bien la décoloration des solutions de bleu de méthylène a été calculée à partir de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad \text{II.6}$$

A_0 : Absorbance de la solution avant exposition à la lumière solaire ($t=0$)

A : Absorbance de la solution après exposition à la lumière solaire

C_0 : Concentration en BM avant exposition à la lumière ($t=0$)

C : Concentration en BM après un temps t d'exposition à la lumière

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exploitons les résultats d'élaboration et de caractérisation des photocatalyseurs CaWO_4 et BaWO_4 , en présentant d'abord leurs analyses structurales, puis en évaluant leur performance à travers la photodégradation du bleu de méthylène. Différentes méthodes ont été employées pour caractériser ces catalyseurs et suivre la photodégradation du colorant sous irradiation, permettant ainsi de relier leurs propriétés physicochimiques à leur efficacité photocatalytique. Une discussion approfondie accompagne ces résultats afin d'évaluer l'impact des caractéristiques des matériaux sur leur activité et d'optimiser leur potentiel pour des applications de dépollution.

III.2 Caractérisations des photocatalyseurs

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse, par diffraction des rayons X sur poudre du composé CaWO_4 et BaWO_4 obtenu par précipitation, montre qu'ils sont bien cristallisés (Figure III.1).

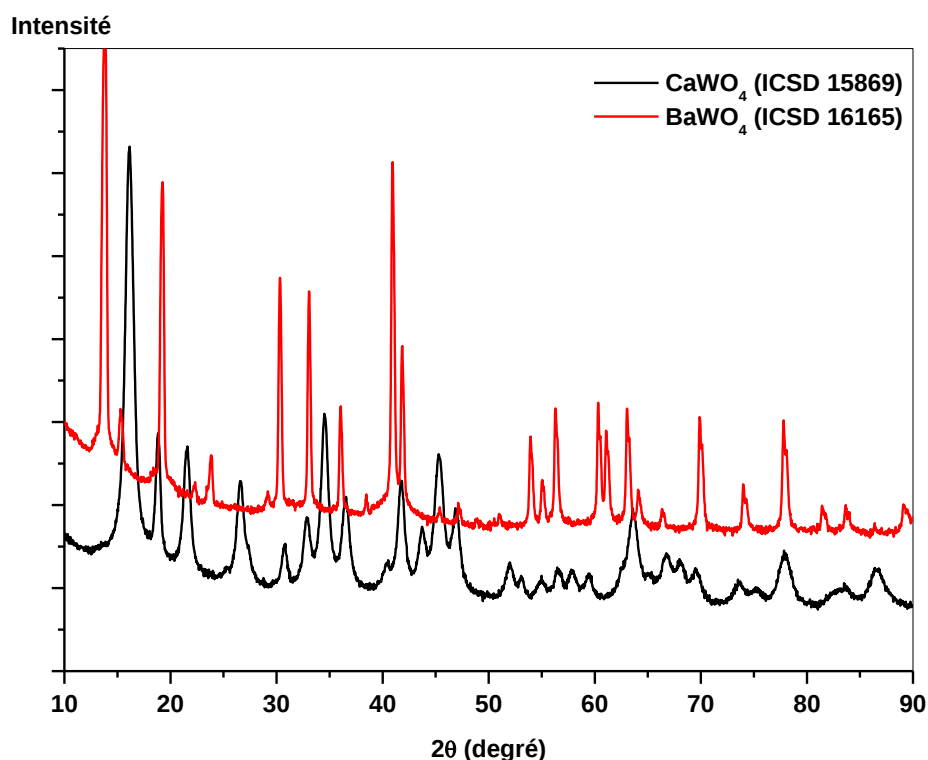


Figure III.1 : Diffractogrammes de poudres des composés CaWO_4 et BaWO_4

Chapitre III : Résultats et discussions

En analysant la base de données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), les deux structures. Les pics de Bragg relevés sur chaque diffractogramme DRX indiquent la présence d'une phase unique. Par ailleurs, aucun pic résiduel lié à des impuretés cristallines n'a été détecté.

CaWO_4 : Ce composé cristallise dans le système Tétragonal, groupe d'espace $I4_1/a$, avec des paramètres de maille suivant : $a = 5,243 \text{ \AA}$ et $c = 11,376 \text{ \AA}$ (ICSD 15869).

BaWO_4 : Il cristallise dans le même système Tétragonale, groupe d'espace $I4_1/a$, avec des paramètres de maille : $a=5.614$ and $c =12.719 \text{ \AA}$ (ICSD 16165).

Les composés CaWO_4 et BaWO_4 sont isostructuraux. Ce sont des phases tungstates type scheelite.

D'après le calcul de Debye-Scherrer ($D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos \theta}$), la taille moyenne des cristallites est de 23 nm et 35 nm pour les composés CaWO_4 et BaWO_4 respectivement. Les particules sont donc de tailles nanométriques

III.2.2 Evaluation photocatalytique des catalyseurs

Des tests photocatalytiques pour le suivi de la photodégradation du bleu de méthylène ont été réalisés en présence de tungstates monométallique MWO_4 ($M = \text{Ca}$ et Ba) en utilisant soit une lampe LED (45W) comme source lumineuse artificielle, soit le soleil comme source naturelle.

D'après la littérature [1], les études d'absorption optique, réalisées sur des monocristaux de tungstates AWO_4 ($A = \text{Ba, Ca, Cd, Cu, Pb, Sr}$ et Zn), montrent des énergies de bande interdite de l'ordre de 5,26 eV pour BaWO_4 et 4,94 eV pour CaWO_4 . Ce qui montre leurs propriétés semi conductrices.

III.2.2.1 Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$. Nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des différentes concentrations connues (1, 2, 3, 4, 5, 6,7 mg.l^{-1}). Les résultats ainsi trouvés sont montrés dans la figure III.2.

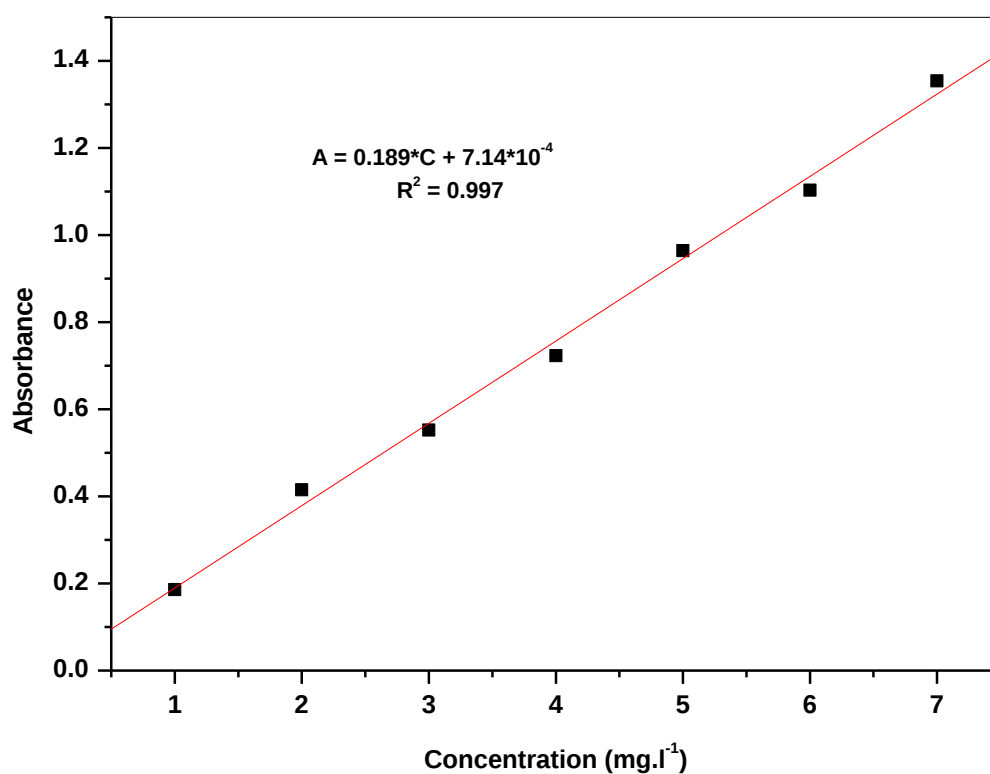


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène

L'obtention d'une droite passant quasiment par l'origine ($R^2 = 0,997$) vérifiée la loi de Beer-Lambert. L'absorbance est proportionnelle à la concentration.

III.2.2.2 Étude de la photodégradation du BM sous différentes irradiations

A. Exposition sous lumière artificielle

La photodégradation du bleu de méthylène a été suivie sous irradiation artificielle (Lampe LED de puissance 45W), en absence et en présence des photocatalyseurs BaWO_4 et CaWO_4 dans différentes conditions.

La figure III.3 illustre des photos de béchers contenant des solutions de bleu de méthylène, en absence (test blanc) et en présence de photocatalyseurs, exposées à une lumière artificielle pour une durée de 140 minutes.

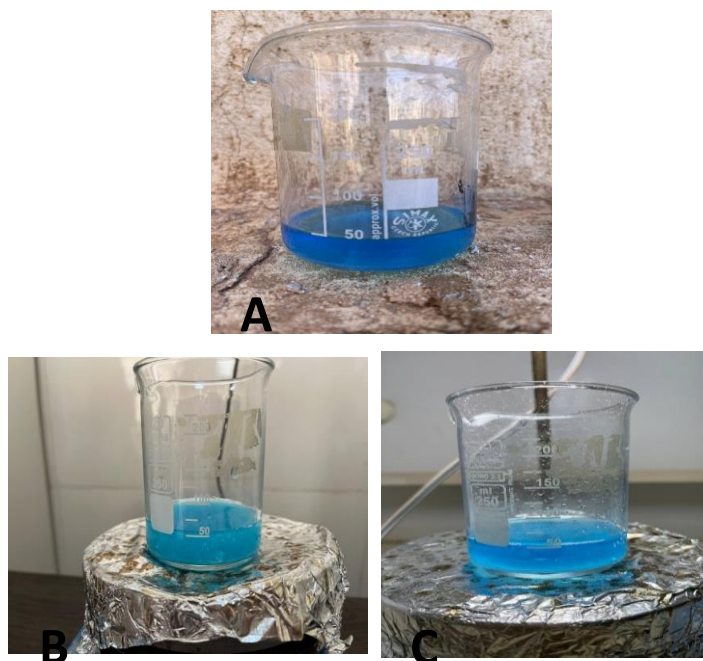


Figure III.3 : Test de décoloration en absence et en présence de photocatalyseurs.

A : Avant exposition

B : Après 140 minutes d'exposition en présence du CaWO_4

B : Après 140 minutes d'exposition en présence du BaWO_4

Qualitativement, ces photos révèlent clairement une légère décoloration des différentes solutions, passant d'un bleu légèrement foncé à un bleu moins foncée, ce qui témoigne d'une légère dégradation du bleu de méthylène sous lumière artificielle.

Les résultats de la variation du taux de décoloration en fonction du temps, en absence et en présence du photocatalyseur CaWO_4 et BaWO_4 et à différentes masses (100 et 200 mg), sont présentés sur les figures III.4 et III.5.

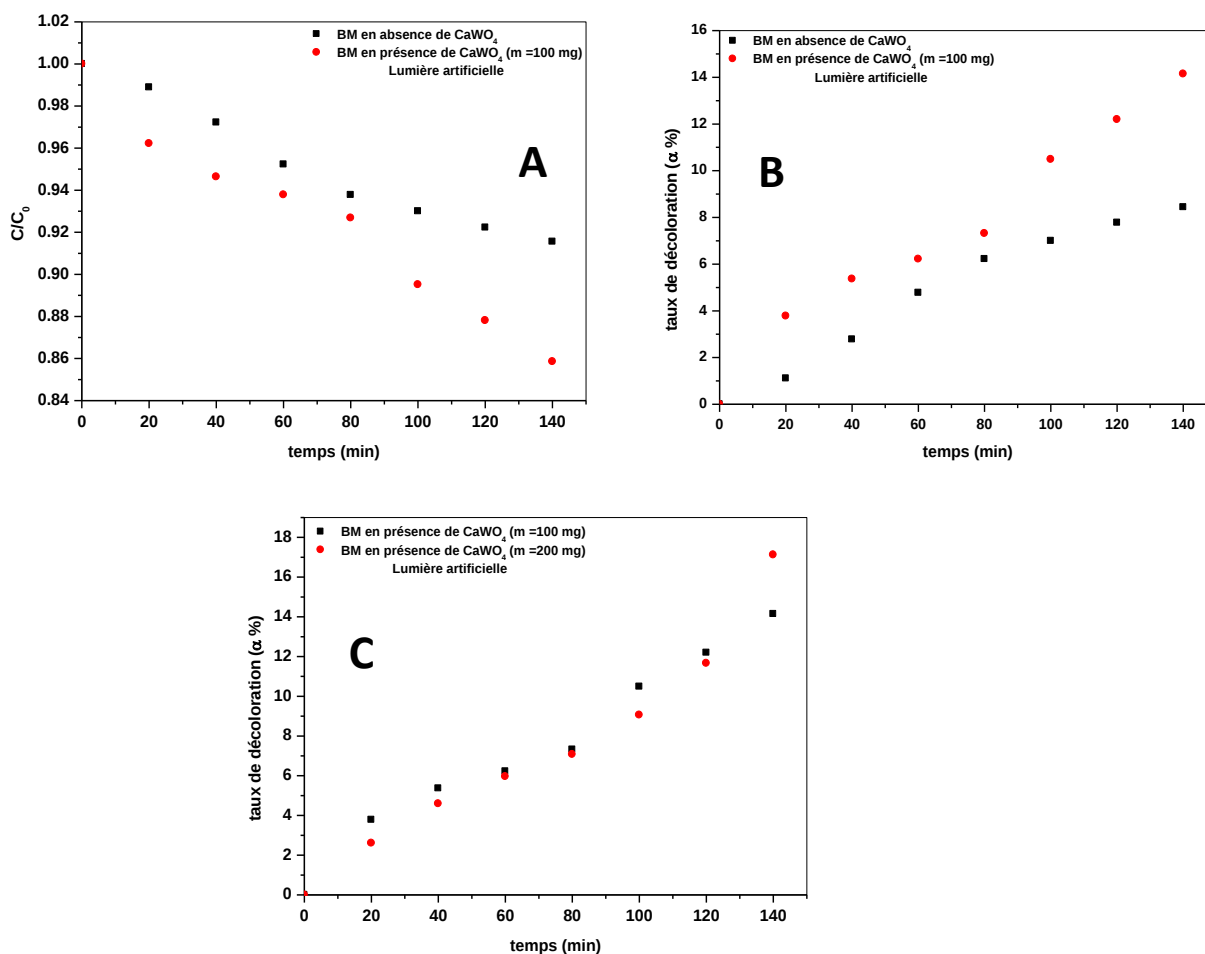


Figure III.4: Efficacité photocatalytique de CaWO_4 en fonction de la durée d'exposition sous lumière artificielle.

A : Variation de la concentration de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM

C : Taux de dégradation de la solution du BM à différentes masses de photocatalyseur

Selon les résultats des figures III.4 et III.5, la diminution du rapport C/C_0 est plus prononcée en présence des photocatalyseurs CaWO_4 et BaWO_4 qu'en son absence, ce qui indique que ces photocatalyseurs favorisent la dégradation du bleu de méthylène (BM). En effet, la concentration de BM diminue d'avantage, et le taux de décoloration atteint plus de 14% après 140 minutes d'irradiation. L'effet de la masse du photocatalyseur est non considérable. Le taux de décoloration passe d'une valeur de 14%, pour une masse de 100 mg du photocatalyseur, à une valeur de 17% pour 200 mg pour les deux photocatalyseurs.

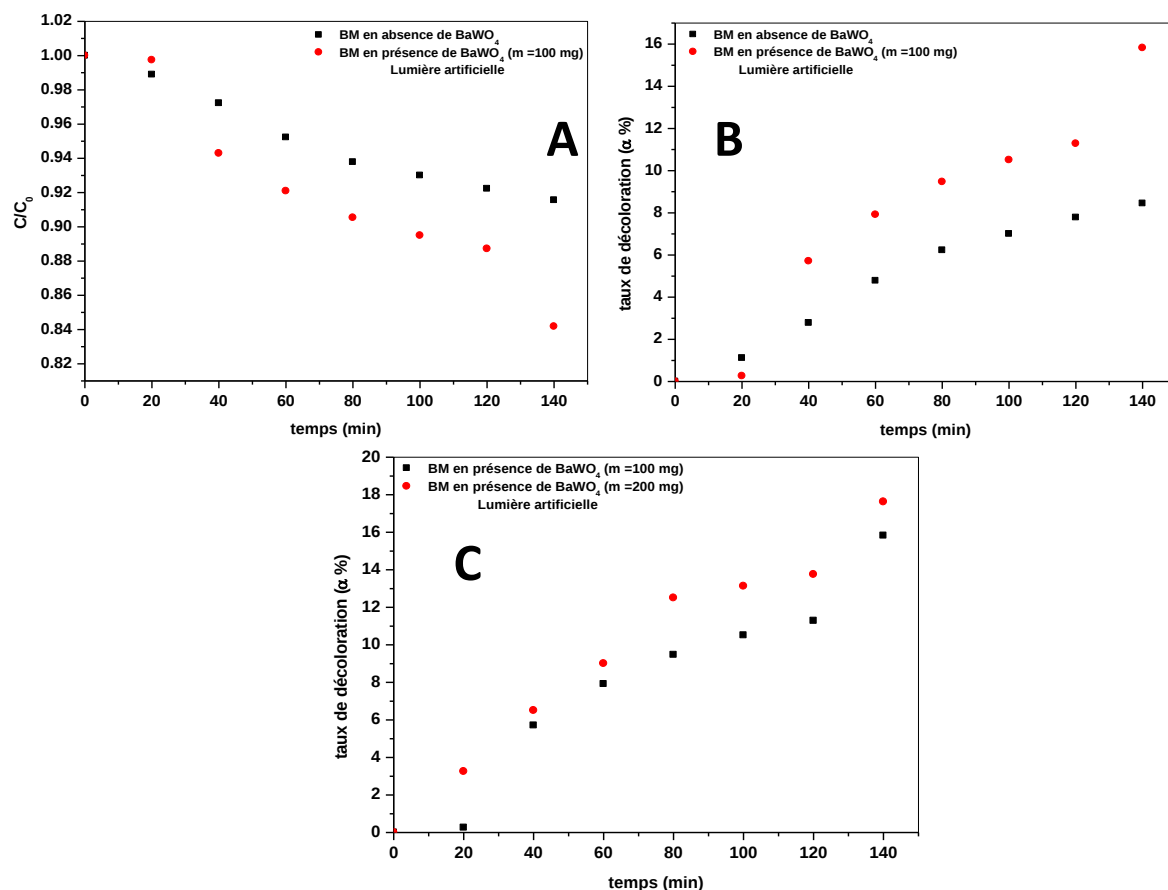


Figure III.5: Efficacité photocatalytique de BaWO₄ en fonction de la durée d'exposition sous lumière artificielle.

A : Variation de la concentration de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM

C : Taux de dégradation de la solution du BM à différentes masses de photocatalyseur

B. Exposition sous lumière naturelle

Des tests photocatalytiques pour le bleu de méthylène ont été réalisés en présence BaWO₄ et CaWO₄ en utilisant le soleil comme source de lumière naturelle. Deux périodes ont été choisies, la première en mois de Mai où le soleil est moins intense, l'autre le mois de Juin où il est plus intense.

A titre d'exemple, les tests qualitatifs de décoloration du bleu de méthylène, en présence des deux photocatalyseurs sont illustrés dans la figure III.6.

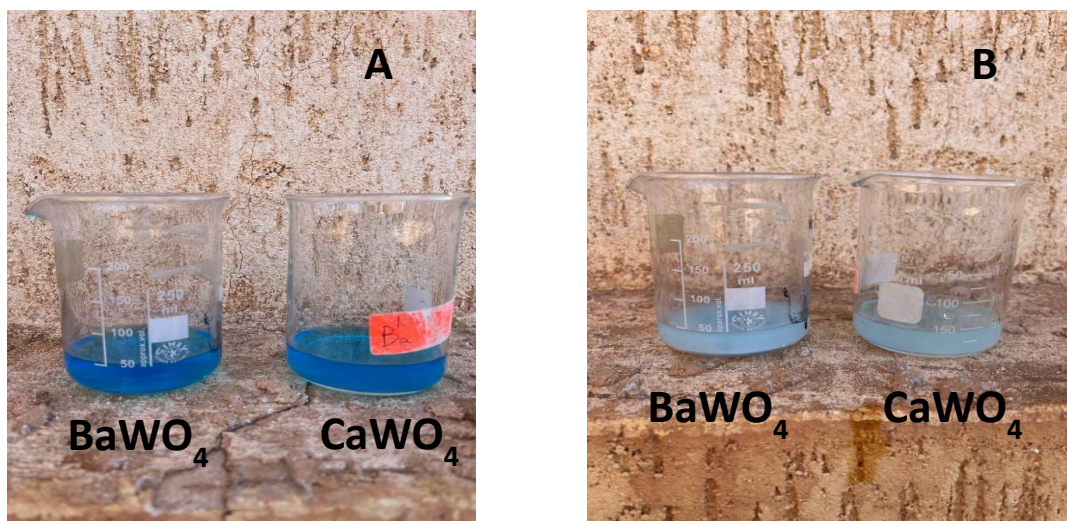


Figure III.6 : Test de décoloration en présence de photocatalyseurs

A : Avant exposition au soleil

B : Après 140 minutes d'exposition au soleil

Ces photos illustrent clairement une décoloration progressive des différentes solutions, qui passent d'un bleu foncé à un bleu très clair, témoignant ainsi de la dégradation du bleu de méthylène.

Quantitativement, les résultats des tests de décoloration à différentes durées d'expositions sont montrés sur les figures III.7 et III.8.

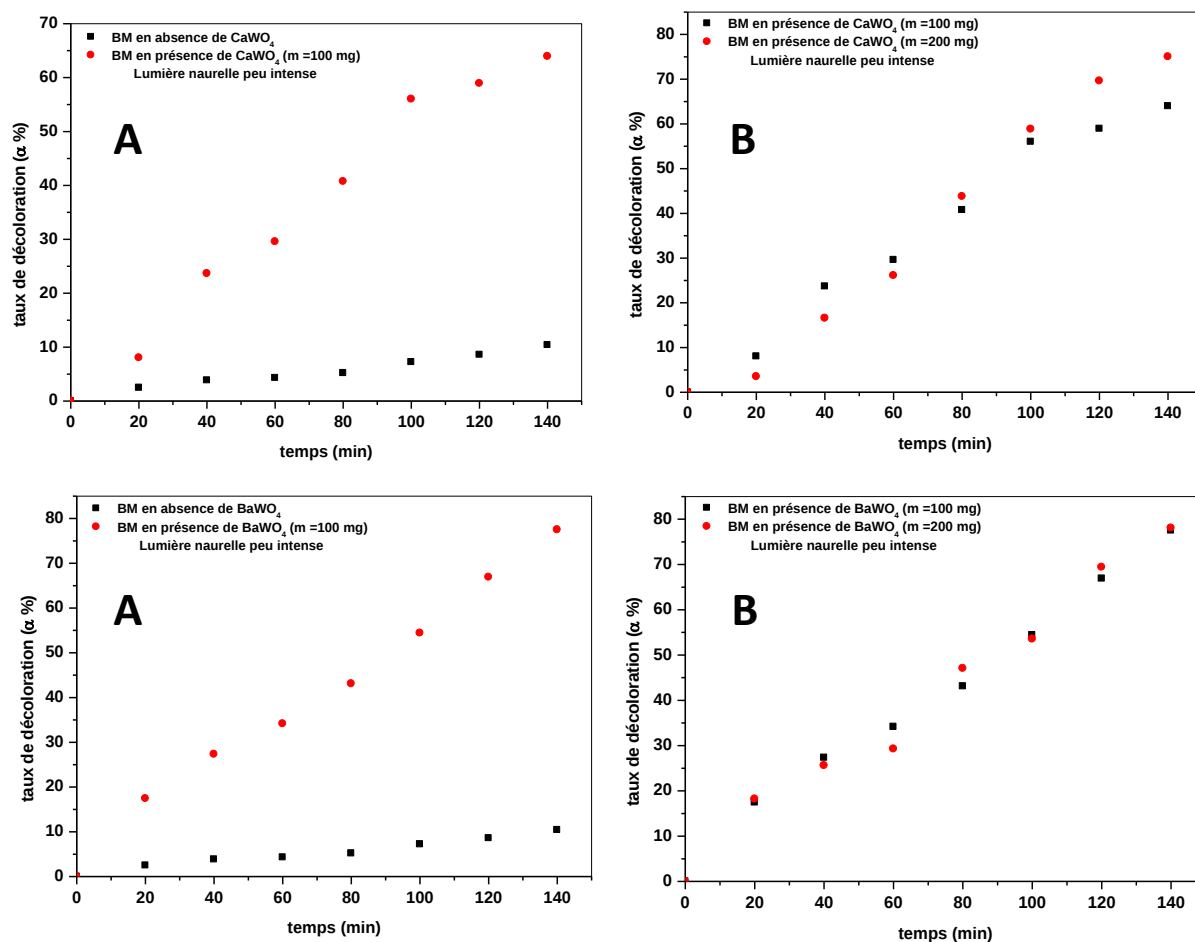


Figure III.7: Efficacités photocatalytiques de CaWO_4 et BaWO_4 en fonction de la durée d'exposition sous soleil peu intense.

A : Taux de dégradation de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM à différentes masses de photocatalyseur

Dans le cas d'une exposition à une lumière naturelle moins intense, le taux de dégradation peut atteindre 63% dans le cas du CaWO_4 et 77% dans le cas du BaWO_4 . Comparé à la lumière artificielle, cette fois-ci l'effet de la masse du photocatalyseur devient plus remarquable surtout pour le cas du CaWO_4 , où le taux de photodégradation passe de 63%, pour une masse de 100 mg de photocatalyseur, à 75% pour le double de cette masse. Cet effet est presque non remarquable dans le cas du BaWO_4 .

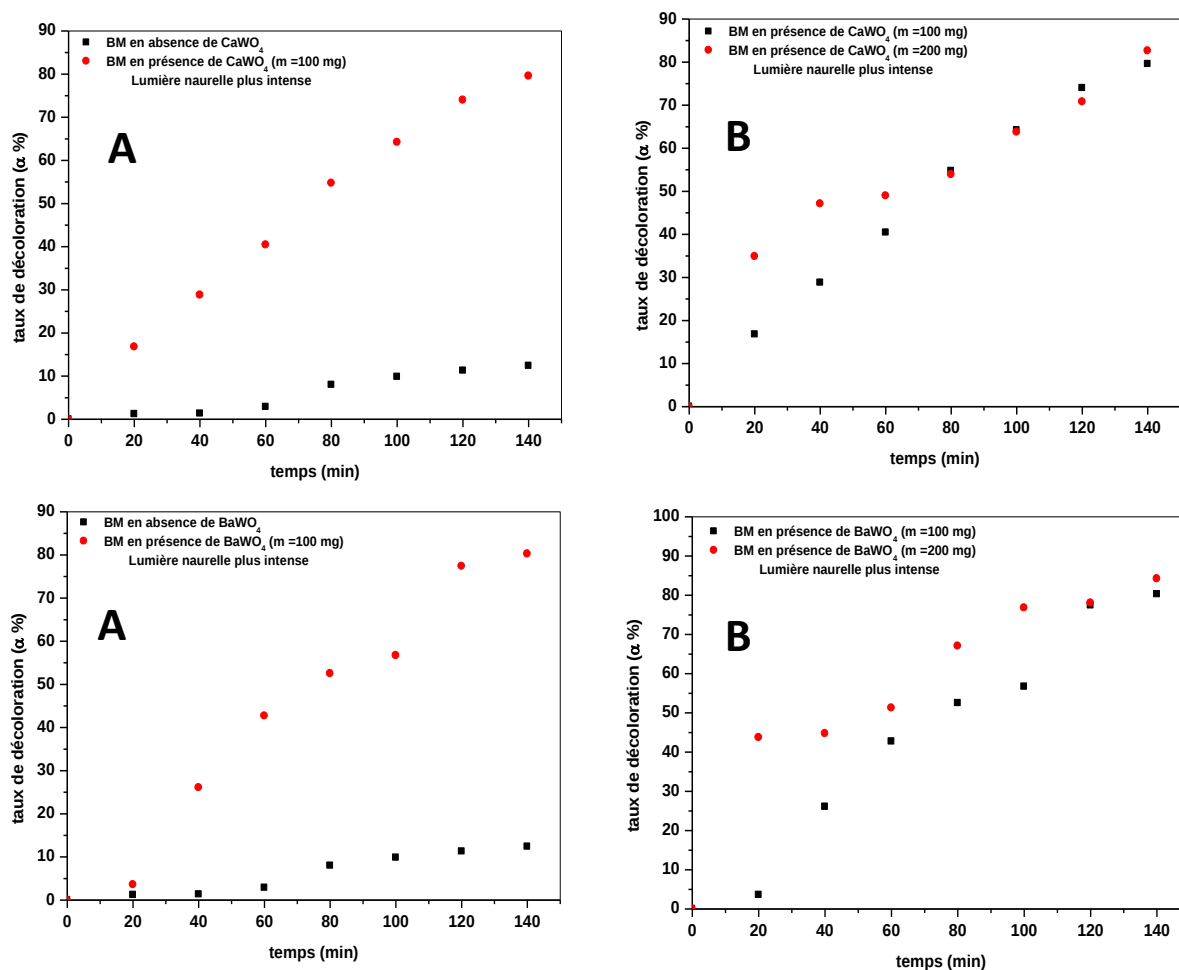


Figure III.8: Efficacités photocatalytiques de CaWO_4 et BaWO_4 en fonction de la durée d'exposition sous soleil plus intense.

A : Taux de dégradation de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM à différentes masses de photocatalyseur

Les résultats de la figure III.8 montrent qu'en l'absence des deux photocatalyseurs la dégradation du bleu de méthylène est quasiment stationnaire, elle atteint presque 12%. En présence des photocatalyseurs une auto accélération rapide est observée dès les premières minutes. Après 140 minutes d'exposition, les taux de dégradation atteignent 80 % dans le cas des deux photocatalyseurs. L'effet de la masse du photocatalyseur est significatif qu'aux premiers temps d'exposition, après 20 minutes l'effet devient non remarquable. Dans le cas des deux photocatalyseurs, le taux passe de 80% à 84%.

C. Effet du cation sur la cinétique de photodégradation du bleu de méthylène

Dans le but de bien montré l'efficacité de nos deux photocatalyseurs, une étude comparative a été étudiée. Cela est illustré dans la figure III.9.

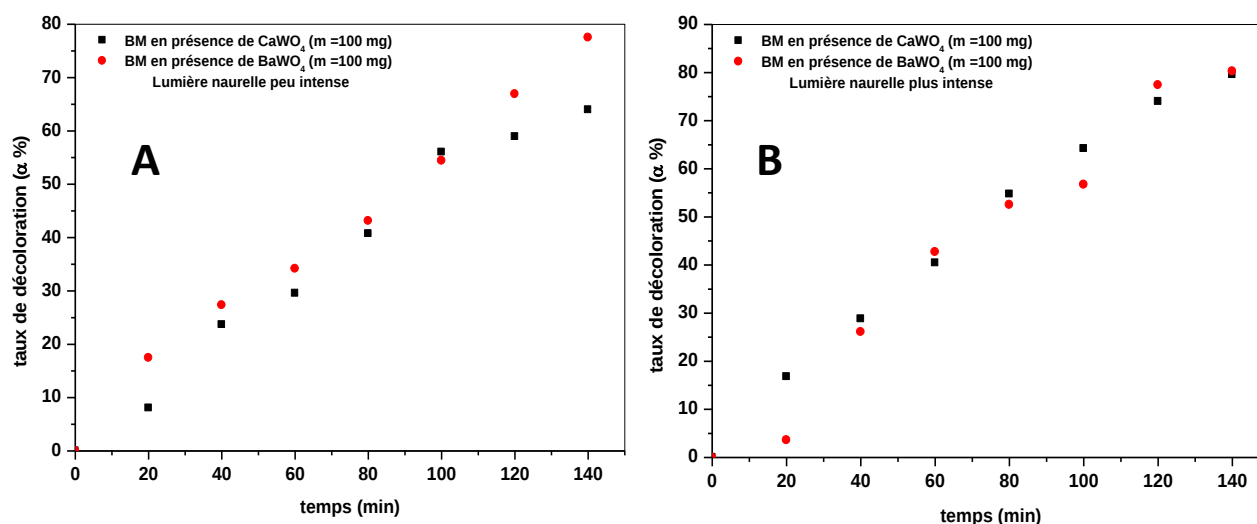


Figure III.9: Etude comparative entre les deux photocatalyseurs.

A : Cas d'exposition au soleil peu intense

A : Cas d'exposition au soleil plus intense

D'après cette figure, l'effet du cation est non significatif, le taux de dégradation est presque le même quelque soit la durée d'exposition. Une légère variation est observée après 2 heures, dans le cas d'une exposition au soleil peu intense. Dans ce cas, le taux de dégradation peut atteindre 63% dans le cas du CaWO_4 et 77% dans le cas du BaWO_4 .

D. Etude cinétique du processus de la photodégradation du bleu de méthylène

Afin d'approfondir l'activité photocatalytique du composé synthétisé, la cinétique de dégradation photocatalytique de BM a été étudiée en proposant soit le modèle du premier ordre soit celui du deuxième ordre. Les figures ci-dessous montrent les évolutions de $-\ln \frac{C}{C_0}$ et $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps d'exposition. La figure III.10 montre un exemple de linéarisation des deux modèles cinétiques pour les deux photocatalyseurs.

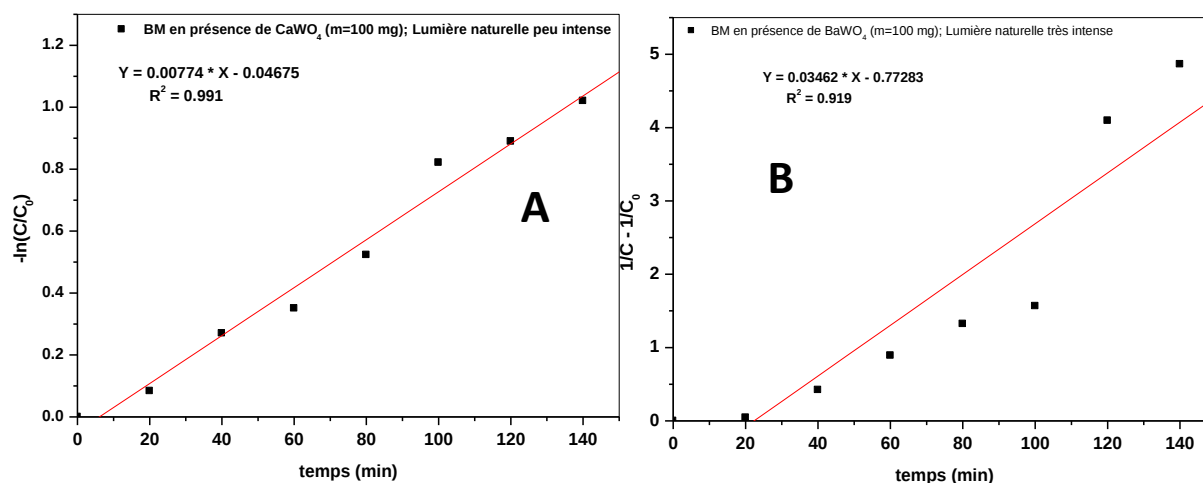


Figure III.10 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs.

A : Cas de l'ordre un

B : Cas de l'ordre deux

Les résultats des ajustements linéaires, ainsi que les coefficients de régression linéaire (R^2) associés à chaque modèle cinétique pour chaque composé, sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultats de la linéarisation des courbes cinétiques

		Ordre un	Ordre deux
Equation cinétique		$-\ln \frac{C}{C_0}$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
soleil peu intense	CaWO_4	$R^2 = 0,991$	$R^2 = 0,970$
	BaWO_4	$R^2 = 0,980$	$R^2 = 0,906$
soleil très intense	CaWO_4	$R^2 = 0,993$	$R^2 = 0,951$
	BaWO_4	$R^2 = 0,982$	$R^2 = 0,919$

Ce tableau indique bien que le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre un. Les valeurs de R^2 sont supérieures et qui sont proche de 0,99, avec une constante de vitesse K définie par l'équation suivante :

Chapitre III : Résultats et discussions

$$-\ln \frac{C}{C_0} = K.t \Rightarrow K = \frac{-\ln \frac{C}{C_0}}{t} \quad \text{III.1}$$

Les valeurs des constantes de vitesse sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse en présence des photocatalyseurs

	CaWO ₄ [*]	BaWO ₄ [*]	CaWO ₄ ^{**}	BaWO ₄ ^{**}
K (min ⁻¹) .10 ³	7,74	9,86	11,47	12,19

* : Exposition sous soleil peu intense

** : Exposition sous soleil peu intense

Ces résultats montrent une auto accélération du processus de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs CaWO₄ et BaWO₄. Les constantes des vitesses sont très proches, ce qui confirme l'effet non significatif du cation sur l'efficacité photocatalytique.

Chapitre III : Résultats et discussions

Références bibliographiques

- [1] : R. LACOMBA-PERALES, D. ERRANDONEA; europysics letters ;
vol.83 ; N°3 ; 1-5 ; (2008).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, plusieurs composés métalliques dérivés du ligand tungstate (WO_4^{2-}) ont été synthétisés, caractérisés, puis leur activité photocatalytique a été évaluée. Leur efficacité a été testée à travers la dégradation du bleu de méthylène, un polluant modèle. L'étude approfondie des résultats a permis de mettre en évidence plusieurs conclusions essentielles, qui seront détaillées dans les parties suivantes :

- L'étude cinétique révèle une loi du premier ordre ($R^2 = 0,99$), pour les deux photocatalyseurs, avec des constantes de vitesse plus élevées sous forte intensité lumineuse.
- Les photocatalyseurs, CaWO_4 et BaWO_4 , ont été synthétisés par des méthodes simples et économiques, qui est la chimie douce.
- L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que les composés obtenus sont bien cristallisés et appartiennent à la famille des Scheelites, avec des structures stables.
- Les résultats obtenus montrent que les photocatalyseurs étudiés sont efficaces pour la dégradation des polluants organiques sous irradiation solaire et artificielle, avec une performance supérieure sous la lumière du soleil grâce à son intensité et à la largeur de son spectre, tout en conservant une activité appréciable sous lumière artificielle.
- Le test qualitatif de décoloration montre une dégradation significative du bleu de méthylène, passant d'une couleur bleue foncée à une teinte claire.
- Quantitativement, le taux de dégradation peut atteindre 80% pour BaWO_4 et 85 % pour CaWO_4 , démontrant l'efficacité des photocatalyseurs.
- L'effet de la masse du photocatalyseur devient plus remarquable surtout pour le cas du CaWO_4 , où le taux de photodégradation passe de 63%, pour une masse de 100 mg de photocatalyseur, à 75% pour le double de cette masse. Cet effet est presque non remarquable dans le cas du BaWO_4 .
- La lumière naturelle à faible intensité induit une dégradation plus lente, mais le photocatalyseur reste efficace, confirmant sa capacité à fonctionner sous différentes intensités de lumière solaire.

Conclusion générale

Pour des travaux futurs nous recommandons :

1. Explorer de nouveaux dopants ou composites à base de TiO_2 , WO_4^{2-} ou d'autres oxydes métalliques pour améliorer l'efficacité sous irradiation solaire ou visible, et non seulement UV.
2. Étudier le couplage de la photocatalyse avec d'autres POA (Fenton, ozonation, peroxonation) pour accroître la minéralisation et réduire la formation de sous-produits toxiques.
3. Tester l'efficacité de sur une gamme plus large de polluants organiques et inorganiques, y compris les micropolluants émergents (pharmaceutiques, pesticides, etc.).

عنوان المذكرة: تطوير مواد التنغستات من المعادن القلوية الأرضية من أجل التحلل الضوئي

المؤطر: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: عائشة

اللقب : قص العود

الإسم : الاء مسعودة

اللقب : سنوسي

ملخص: الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تخليق مركبات تعتمد على التنغستات المعدنية، بالإضافة إلى تقييم خصائصها التحفيزية الضوئية في تحلل صبغة الميثيلين الأزرق. يشمل هذا العمل أيضًا تحليل أداء هذه المحفزات تحت مصادر ضوئية مختلفة، وهي الضوء الطبيعي والضوء الاصطناعي. تم تحضير مركبات CaWO_4 و BaWO_4 بواسطة طريقة بسيطة واقتصادية تُعرف بالكيمياء اللينة. سمحت التحليلات الهيكلية التي أُجريت بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) بالتعرف الدقيق على الطور البلوري المتكون. في وجود هذه المحفزات الضوئية، يمكن أن يصل معدل تحلل صبغة الميثيلين الأزرق إلى 85%، مع كينيتكا تفاعل من الدرجة الأولى.

كلمات مفتاحية: التحفيز الضوئي، التنغستات المعدنية، أزرق الميثانيل، عملية الأكسدة المتقدمة

Memory title: Development of tungstate materials of terrpus alkaline metals for photodegradation.

Name: GASSELAUD
Benabdallah

First name: Aicha

Directed by : TAOUTI Mohamed

Name: SENOUCI

First name: Alaa Messaouda

Abstract: The main objective of this study is the synthesis of metal tungstate-based compound and the evaluation of their photocatalytic properties for the degradation of methylene blue. This work also includes the analysis of the performance of these catalysts under different light sources, namely natural light and artificial light. The compound CaWO_4 and BaWO_4 were prepared by a simple and economical method, which is soft chemistry. Structural analyses performed by X-ray diffraction (XRD) allowed precise identification of the crystalline phases formed. In the presence of these photocatalysts, the degradation rate of methylene blue can reach 85%, following a first-order reaction kinetics.

Keywords: Photocatalyse, metals tungstate, methylene blue, POA

Titre du mémoire : Élaboration de matériaux tungstates des métaux alcalins terreux pour la photodégradation .

Nom: GASSELAUD
Benabdallah

Prénom: Aicha

Encadreur: TAOUTI Mohamed

Nom: SENOUCI

Prénom: Alaa Messaouda

Résumé : L'objectif principal de cette étude est la synthèse de composés à base de tungstates métalliques, ainsi que l'évaluation de leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène. Ce travail inclut également l'analyse des performances de ces catalyseurs sous différentes sources lumineuses, à savoir la lumière naturelle et la lumière artificielle. Les composés CaWO_4 et BaWO_4 ont été préparés par une méthode simple et économique, qui est la chimie douce. Les analyses structurales, réalisées par diffraction des rayons X (DRX), ont permis d'identifier avec précision les phases cristallines formées. En présence de ces photocatalyseurs, le taux de dégradation du bleu de méthylène peut atteindre 85 %, avec une cinétique de réaction de premier ordre.

Mots clés : photocatalyse, tungstates métalliques, bleu de méthylène, POA