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 : FECHKEUR Hana Ines & MATALLAH Isra

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

ÉLABORATION DE PHOTOCATALYSEUR A BASE DE TUNGSTATE DE CUIVRE ($CuWO_4$). APPLICATION A LA PHOTODÉGRADATION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE EN MILIEU AQUEUX.

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mme. HADJADJ Asma	MCB	Présidente
Mme. BOUARAR Fahima	MCB	Examinatrice
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur
Mr. BOUZALEKH Mohamed Yacine		Co-Rapporteur

Année universitaire : 2025-2026

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH, le Tout-Puissant et le Très Miséricordieux, qui nous a accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, Pr Mohamed Benabdallah TAOUTI, pour son accompagnement, ses conseils avisés, sa disponibilité et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury :

Mme **HADJADJ Asma**, Mme **BOUARAR Fahima** et M. **BOUZALEKH Mohamed** Yacine, qui nous ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail. Nous leur sommes reconnaissants pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre étude ainsi que pour leurs remarques et recommandations constructives.

Nous tenons à remercier l'ensemble des personnels pédagogiques et administratifs du Département de Génie des Procédés de l'Université de Laghouat pour leur aide, leur disponibilité et les conditions favorables qu'ils ont mises à notre disposition durant notre parcours universitaire.

Nos remerciements s'adressent également à :

Pr **Boubakeur SAIDAT**, du Département des Sciences de la Matière de l'Université de Laghouat, pour sa contribution aux analyses infrarouges.

Mlle **Hadjer CHATTA**, doctorante au Département des Sciences de la Matière de l'Université de Laghouat, pour son aide précieuse dans la réalisation des analyses DRX ainsi que des essais de photocatalyse.

Enfin, nous exprimons notre gratitude à tout le personnel technique du laboratoire pédagogique du Département de Génie des Procédés pour leur disponibilité et leur soutien.

À toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, nous adressons nos plus sincères remerciements.

Merci à tous.

Dédicace

Avant tout, je rends grâce à Allah, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la force, la patience et la volonté nécessaires pour mener ce travail à son terme.

Je dédie ensuite ce mémoire à moi-même, pour tous les efforts fournis, les moments de doute surmontés et la persévérance dont j'ai fait preuve tout au long de ce parcours.

À mes chers grands-parents, du côté paternel et maternel, pour leur affection, leurs prières et leurs précieux conseils qui m'ont toujours accompagnée.

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant, leurs sacrifices et leur confiance en moi. Aucun mot ne saurait exprimer toute ma gratitude envers eux.

À mes chers frères et sœur : Nouha, Ibrahim et Ismail, pour leur présence, leurs encouragements et les moments partagés.

À ma chère amie d'enfance, Khadidja, dont l'amitié sincère a été une source de réconfort et de soutien.

À mes chères amies, Zhour et Aya, pour leur amitié, leur gentillesse et leurs encouragements tout au long de cette aventure.

À ma binôme, Isra, avec qui j'ai partagé ce travail, les efforts, les défis et les réussites. Je lui souhaite beaucoup de succès dans la suite de son parcours.

Enfin, à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Je dédie ce travail avec toute ma reconnaissance et mon affection.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse , qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite , à ma mère .

A mon père , école de mon enfance , qui à été mon ombre durant toute les années des études, et qui à viellé tout au long de ma vie à m'encourager , à me donner l'aide et à me protége .

A mes sœurs : safa, souad, fatima, aisha

A mes fréres : ali, khaled, reda

A celle qui été mére avant d'étre grand-mére, que dieu ait pitié d'elle.

A mes neveux et niéces.

A mes sœurs par amitié, à ceux qui m'ont soutenue : aya, zhour.

Je dédie ce mémoire.

Isra matallah

Liste des abreviation

POA procédés d'oxydation avancés

Eg Énergie de gap

BV la bande de valence

BC la bande de conduction

BM Bleu de méthylène

DRX Diffraction des rayons X

dhkl Distance interoculaire caractérisant une famille de plans

FTIR infra rouge à transfermée de fourrie

Table des matières

Remerciements 3
Dédicace 4
Liste des abreviation.....6
Table des matières.....7
Introduction générale 12

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.....3
I.1.1 Introduction 3
I.1.2 Matériaux isolants 3
I.1.3 Matériaux conducteurs 3
I.1.4 Semi-conducteurs 3
I.1.4.1 Propriétés des semi-conducteurs 3
I.1.4.2 Notion sur Gap 4
I.2 Matériaux catalytiques 5
I.2.1 Introduction 5
I.2.2 Catalyse homogène 5
I.2.2 Catalyse hétérogène 5
I.2.2.1 Mécanisme de la catalyse hétérogène 6
I.3 Synthèses et caractérisations des matériaux.....7
I.3.1 Introduction 7
I.3.2 Méthodes de synthèse.....7
I.3.2.1 Chimie douce 7
I.3.2.1.1 Synthèse solvothermale.....8
I.3.2.1.2 Méthode sol-gel 8
I.3.2.2 Méthode chimie du solide 9
I.3.3 Méthodes de caractérisations des matériaux 9
I.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 10
I.3.3.2 Diffraction des Rayon X (DRX) 10
I.3.3.3 Microscopie électronique à balayage MEB 11
I.4 Pollution des eaux et procédés de traitement.....12

I.4.1 Pollution de l'eau 12
I.4.2 Méthodes de traitement des eaux 13
I.4.2.1 Méthodes biologiques 13
I.4.2.2 Méthodes physiques 13
I.4.2.3 Méthodes chimiques 13
I.4.2.3.1 Procédés d'oxydation classique 13
I.4.2.3.2 Procédés d'oxydation avancée (POA) 14
I.5 Principe et mécanisme de la photocatalyse 14
I.5.1 Généralités sur la photocatalyse 14
I.5.2 Principe 14
I.5.3 Mécanisme 15
I.5.4 Génération des espèces réactives 17
I.6 Semi-conducteur utilisés en photocatalyse 17
I.6.1 Photocatalyseurs classiques : TiO_2 et ZnO 17
I.6.2 Limite des photocatalyse classique 18
I.6.3 Tungstate métalliques 18
I.6.3.1 Tungstate de cuivre $CuWO_4$ 19

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction 23
II.2 Produits chimiques et matériels utilisés 23
II.3 Synthèse des composés tungstates de cuivre 24
II.3.1 Synthèse par voie chimie douce : 24
II.3.2 Synthèse par voie hydrothermale 25
II.4 Techniques de caractérisations 26
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) 26
II.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX) 27
II.4.2.1 Principe 27
II.4.2.2 Appareillage 28
II.4.2.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites 28
II.4.3 Spectrophotométrie UV-visible 29
II.4.3.1 Principe 29
II.4.4 Détermination de l'énergie de Gap « Eg » 31
II.4.4.1 Introduction 31
II.4.4.2 Méthode de calcul 31

II.5 Test photocatalytique 33
II.5.1 Introduction 33
II.5.2 Objectifs de la manipulation 33
II.5.3 Choix de polluant 33
II.5.4 Protocol de travail 34

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction 37
III.2 Caractérisations du photocatalyseur $CuWO_4$ 37
III.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) 37
III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX) 38
III.3 Résultats des analyses photocatalytiques 41
III.3.1 Courbe d'étalonnage 41
III.3.2 Activité photocatalytique de $CuWO_4$ 42
III.3.2.1 Résultats photocatalytiques sous lampe LED (source artificielle) 42
III.3.2.2 Résultats photocatalytiques sous soleil (source naturelle) 44
III.3.2.3 Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CuWO_4$ 47
III.3.2.4 Test de décoloration 47
Conclusion générale 50
Référence .....
Résumé :. .....

Liste des figures

Figure I.1:	Gap directe et gap indirect
Figure I.2 :	étapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux
Figure I.3 :	Bombe de minéralisation utilisée pour la synthèse hydrothermale.
Figure I.4 :	Différentes étapes du procédé sol-gel
Figure I.5:	Dispositif d'une balance thermogravimétrique
Figure I.6 :	Schéma de principe de la diffraction des rayons X
Figure I.7 :	Images MEB typiques de microtubules synthétisés : (a, b) images à faible agrandissement ; (c, d) Images MEB à fort agrandissement.
Figure I.8 :	Principe général de la photocatalyse
Figure I.9 :	Schéma synoptique du processus de photocatalyse par le TiO_2
Figure I.10	Structures cristallographiques des composés tungstates.
Figure II.1 :	Protocole de synthèse de $CuWO_4$
Figure II.2 :	Schéma du cycle thermique.
Figure II.3 :	Spectromètre FTIR JASCO4200.
Figure II.4 :	Schéma de principe de la diffraction des rayons X.
Figure II.5:	Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN
Figure II.6 :	Représentation schématique d'une raie de diffraction**.**
Figure II.7 :	Représentation schématique de la cellule
Figure II.8 :	Appareil UV-Visible utilisé
Figure II.9:	Méthode de Tauc pour la détermination de l'énergie de bande interdite.
Figure II.10	Molécule du bleu de méthylène
Figure II.11	Montages des tests de photolyse et de photocatalyse du Bleu de Méthylène.
Figure III.1:	Analyse par spectroscopie FTIR du matériau $CuWO_4$

Figure III.2:	Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $CuWO_4$.
Figure III.3 :	Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $CuWO_4$ en fonction de la température.
Figure III.4 :	Diffractogramme de poudre du composé $CuWO_4$ obtenu par méthode hydrothermale.
Figure III.5:	Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène
Figure III.6:	Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous lumière artificielle (avec et sans catalyseur)
Figure III.7:	évolution du taux de dégradation en fonction du temps
Figure III.8:	Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous obscurité et sous irradiation lumineuse
Figure III.9:	Évolution du taux de dégradation en fonction du temps sous irradiation solaire.
Figure III.10	Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CuWO_4$
Figure III.11	:Comparaison visuelle de la décoloration de la solution après traitement par photolyse (à droite) et photocatalyse au $CuWO_4$ (à gauche).

Introduction générale

L'activité humaine, qu'elle soit liée à l'adaptation de l'homme à son biotope ou à son développement socio-économique, n'est pas sans conséquences sur l'environnement. En effet, l'émergence des technologies modernes et l'essor industriel ont largement contribué à l'amélioration des conditions de vie et à la satisfaction des besoins croissants des populations. Cependant, l'intensification et la diversification de ces activités ont engendré des impacts environnementaux significatifs, devenus aujourd'hui une préoccupation majeure à l'échelle mondiale.

Ces atteintes concernent principalement la qualité de l'air, du sol et des ressources hydriques. La dégradation de l'environnement s'accompagne notamment d'un déséquilibre des écosystèmes aquatiques, traduisant une pollution indirecte des eaux. Par ailleurs, la pollution directe des milieux aquatiques résulte essentiellement des rejets domestiques et industriels déversés dans les réseaux d'assainissement et les cours d'eau. L'importance des charges polluantes menace sérieusement la disponibilité et la qualité des ressources en eau, rendant indispensable la mise en œuvre de procédés efficaces de traitement.

Diverses techniques ont été développées pour le traitement des eaux usées, notamment l'adsorption sur charbon actif, la coagulation-floculation et les procédés d'oxydation avancée. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants organiques, largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels tels que le textile. La production mondiale de ces composés dépasse les 800 000 tonnes par an, dont environ 15 % sont rejetés dans l'environnement lors des procédés de coloration. Leur structure chimique complexe et leur stabilité rendent leur élimination particulièrement difficile.

Dans ce contexte, le présent travail s'intéresse à l'étude de la photodégradation d'un colorant modèle, le bleu de méthylène, en utilisant un matériau solide à base tungstate de cuivre, élaboré au laboratoire. Ce solide présente une activité photocatalytique intéressante dans les réactions d'oxydation des composés organiques, offrant ainsi une alternative prometteuse pour le traitement des eaux contaminées.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie. Il aborde les matériaux utilisés en photocatalyse, notamment les semi-conducteurs et les isolants, ainsi que leurs propriétés. Il traite également des différentes méthodes de

synthèse des matériaux et présente des généralités sur la photocatalyse, incluant ses principes fondamentaux et ses domaines d'application.

- 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 dernier chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus, incluant la synthèse, la caractérisation du tungstate cuivre $CuWO_4$ et l'évaluation de son efficacité photocatalytique.

Enfin, le travail sera clôturé par une conclusion générale et certaines recommandations.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants

I.1.1 Introduction

Les matériaux jouent un rôle essentiel dans plusieurs domaines scientifiques et industriels, notamment dans les procédés de catalyse et de photocatalyse. Selon leurs propriétés électriques et leur conductivité, ils sont classés en trois catégories : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs **[1].** Ces derniers présentent un intérêt particulier grâce à leurs propriétés électroniques et optiques, qui favorisent leur utilisation comme matériaux catalytiques dans plusieurs réactions chimiques. Parmi ces procédés, la catalyse est un phénomène permettant d'accélérer une réaction chimique à l'aide d'une substance appelée catalyseur, sans être consommée au cours de la réaction **[2].**

I.1.2 Matériaux isolants

Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité σ est inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau, ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer **[3].**

I.1.3 Matériaux conducteurs

Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique **[3].**

I.1.4 Semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6}S/m < σ < 10^5 S/m. Au zéro absolu de température, ils se comportent comme des isolants. Leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs **[3].**

I.1.4.1 Propriétés des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se caractérisent par des propriétés physiques et électroniques intermédiaires entre celles des conducteurs et des isolants.

La structure électronique des semi-conducteurs est constituée de bandes d'énergie **:** la bande de valence, occupée par les électrons liés, et la bande de conduction, dans laquelle les électrons peuvent se déplacer librement. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée gap énergétique, dont la valeur détermine la conductivité du matériau. Les

semi-conducteurs possèdent deux types de porteurs de charge : les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence, qui participent tous deux au transport du courant. Le mouvement des électrons dans le cristal est décrit par la notion de masse effective, différente de celle de l'électron libre en raison du potentiel périodique du réseau cristallin. L'énergie des électrons dépend du vecteur d'onde **k**, ce qui influence leurs propriétés dynamiques comme la vitesse et la mobilité. La densité d'états représente le nombre de niveaux d'énergie disponibles pour les électrons et augmente avec l'énergie dans les bandes. Les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, qui donne la probabilité d'occupation des niveaux d'énergie en fonction de la température. On distingue les semi-conducteurs à gap direct, utilisés dans les applications optoélectroniques (comme les lasers), et ceux à gap indirect, comme le silicium. La nature des liaisons chimiques (covalente ou ionique) influence fortement la valeur du gap et les propriétés électroniques du matériau. Enfin, certaines propriétés des semi-conducteurs dépendent de la direction dans le cristal, ce qui traduit une anisotropie des propriétés physiques **[4].**

I.1.4.2 Notion sur Gap

Le gap étant défini, comme étant la différence d'énergie entre le minimum absolu de la bande de conduction et le maximum absolu de la bande de valence. La notion de gap est liée à la représentation de la dispersion énergétique **E = f (k)** d'un semi-conducteur, donnant la variation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde **k [5].** On distingue :

- **Gap direct :** On dit que le semi-conducteur est à gap direct, si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à la même valeur du vecteur **k [6].**
- **Gap indirect :** On dit que le semi-conducteur est à gap indirect, si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction correspondent à des valeurs de k différentes. C'est le cas du silicium et du germanium **[7].**

La distinction entre les semi-conducteurs à gap direct et indirect est très importante, notamment, dans les processus radiatifs. Les processus d'absorption ou d'émission sont considérablement plus importants dans les semi-conducteurs à gap direct que dans les semi-conducteurs à gap indirect **[8].** La figure suivante est un schéma représentatif des deux variétés de gap.

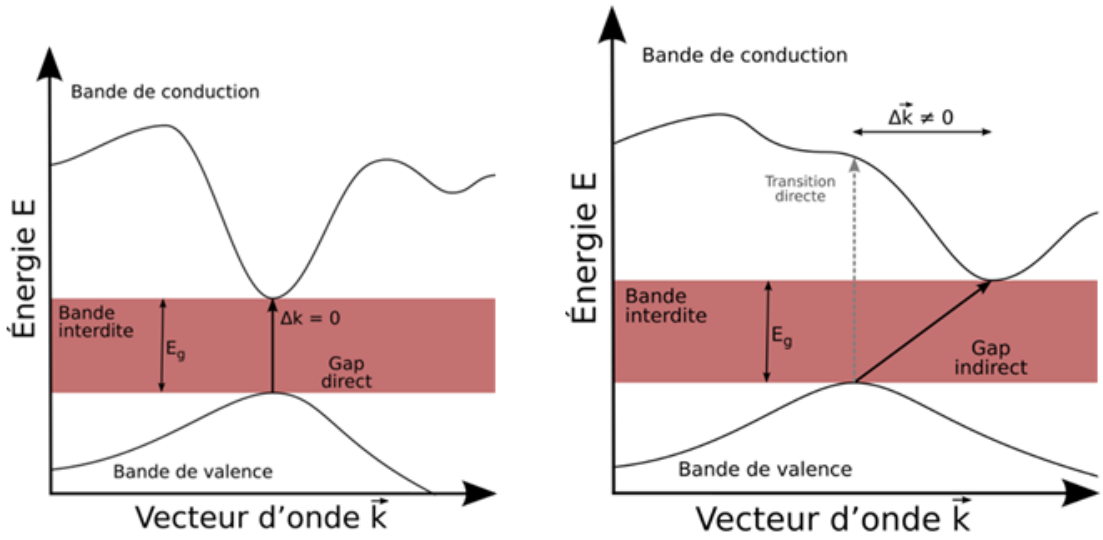


Figure I.1: Gap directe et gap indirect **[9].**

I.2 Matériaux catalytiques

I.2.1 Introduction

La catalyse est le processus par lequel une substance (le catalyseur) accélère considérablement une réaction chimique sans y être consommée. En diminuant l'énergie nécessaire pour démarrer la réaction, le catalyseur ressort intact à la fin et peut être réutilisé. Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur.

I.2.2 Catalyse homogène

On appelle catalyse homogène un système réactionnel où le catalyseur et les réactifs se trouvent dans une même phase, généralement liquide. Cette homogénéité favorise une interaction efficace entre les espèces, assurant une bonne accessibilité des sites actifs. Elle se distingue par sa rapidité, sa grande sélectivité et ses conditions opératoires douces. De ce fait, elle est largement utilisée en synthèse organique, en chimie des polymères et en industrie pharmaceutique. Toutefois, la séparation et la récupération du catalyseur restent difficiles, ce qui limite son utilisation à grande échelle **[10-11].**

I.2.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène se caractérise par la présence de différentes phases dans le système réactionnel : Un catalyseur solide (souvent un métal ou un oxyde) et des réactifs à l'état liquide ou gazeux. Elle joue un rôle essentiel dans l'industrie, où plus de 80 % des procédés catalytiques y font appel, et trouve également des applications dans des domaines récents comme la chimie verte et les nanotechnologies. Dans ce type de catalyse, les réactions se

déroulent à la surface du catalyseur solide, d'où l'appellation de catalyse de surface. L'efficacité du catalyseur dépend fortement de sa surface spécifique, généralement très élevée, ainsi que de sa structure poreuse, surtout dans le cas des catalyseurs supportés **[12-13].**

I.2.2.1 Mécanisme de la catalyse hétérogène

Le mécanisme de la catalyse hétérogène se déroule selon une succession d'étapes **:**

1. **Diffusion externe :** les réactifs se déplacent du milieu réactionnel vers la surface du catalyseur.
2. **Diffusion interne :** les réactifs pénètrent à l'intérieur des pores du catalyseur.
3. **Adsorption :** les molécules de réactifs se fixent sur les sites actifs de la surface, formant un état activé.
4. **Réaction chimique :** les espèces adsorbées réagissent entre elles à la surface du catalyseur.
5. **Désorption :** les produits formés se détachent des sites actifs.
6. **Diffusion interne des produits :** les produits diffusent à travers les pores vers la surface externe du catalyseur.
7. **Diffusion externe des produits :** les produits quittent la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel. Ainsi, la catalyse hétérogène repose sur l'enchaînement de phénomènes de surface (adsorption, réaction, désorption) et de phénomènes de transport (diffusion de matière).

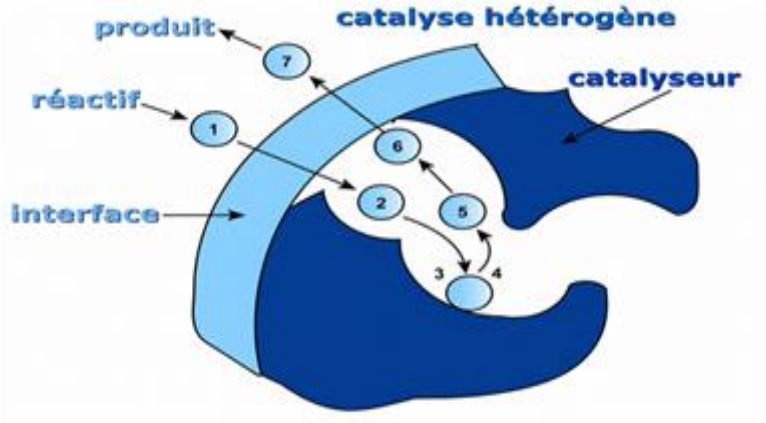


Figure I.2 : étapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux **[14].**

Ces processus peuvent être influencés par les propriétés du catalyseur et les conditions opératoires. De plus, des effets de transfert de chaleur peuvent apparaître, notamment lors de réactions fortement exothermiques ou endothermiques. La complexité de ces mécanismes

rend indispensable leur compréhension afin d'optimiser la conception et l'utilisation des catalyseurs solides **[12-13].**

Dans la catalyse fluide-solide, les réactifs diffusent depuis le fluide vers la surface d'un catalyseur poreux où se produit la réaction, puis les produits retournent. La vitesse globale est contrôlée par l'étape la plus lente du mécanisme.

Les densités de flux de matière ϕ' et de chaleur q' entre le fluide et la surface, à travers la couche limite entourant le grain peuvent se mettre sous la forme :

$$\phi' = k_D(C_e - C_s) \quad \text{.....I.1}$$

$$q' = h.(T_e - T_s) \quad \text{.....I.2}$$

L'indice e caractérise le fluide extérieur baignant le grain et l'indice s caractérise les valeurs à la surface. Les ouvrages de cinétique physique proposent des corrélations adaptées à chaque cas pour prévoir les conductances de transfert de matière k_D et de chaleur h **[15].**

I.3 Synthèses et caractérisations des matériaux

I.3.1 Introduction

La synthèse des matériaux et leur caractérisation sont essentielles pour obtenir des matériaux aux propriétés contrôlées. Le choix de la méthode d'élaboration influence directement leur structure et leurs performances. Dans cette partie, nous allons présenter quelques méthodes de synthèse comme la chimie douce, à savoir la voie solvothermale et le sol-gel, et la chimie à l'état solide, ainsi que des techniques de caractérisation telles que la DRX, l'ATG et le MEB ……**[16].**

I.3.2 Méthodes de synthèse

I.3.2.1 Chimie douce

La chimie douce désigne un ensemble de méthodes de synthèse à basse température qui permettent d'élaborer des matériaux solides à structure contrôlée, souvent nanométriques ou métastables, conduisant à des propriétés originales et améliorées pour diverses applications scientifiques et technologiques **[17].**

I.3.2.1.1 Synthèse solvothermale

La synthèse par voie solvothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à haute pression et température élevée. Cette méthode peut considérer comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectuée dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode solvothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination. Cette méthode utilise l'eau (hydrothermale) ou un solvant (solvothermale) sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides. La vapeur du solvant sert comme un milieu de transmission de pression **[18].** La figure I.3 montre le récipient fermé où se passe la réaction.

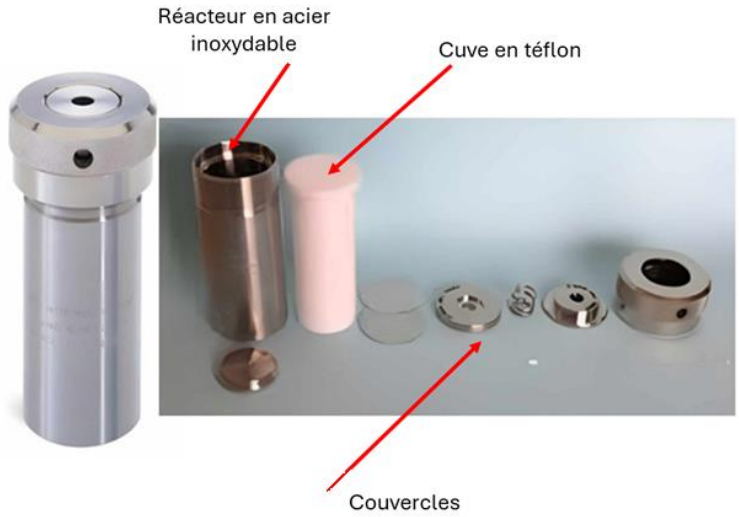


Figure I.3 : Bombe de minéralisation utilisée pour la synthèse hydrothermale**[19].**

I.3.2.1.2 Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre, etc.). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide **« sol »** à l'état solide **« gel »**. L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques**.** La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et

sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans l'organigramme suivant **[20].**

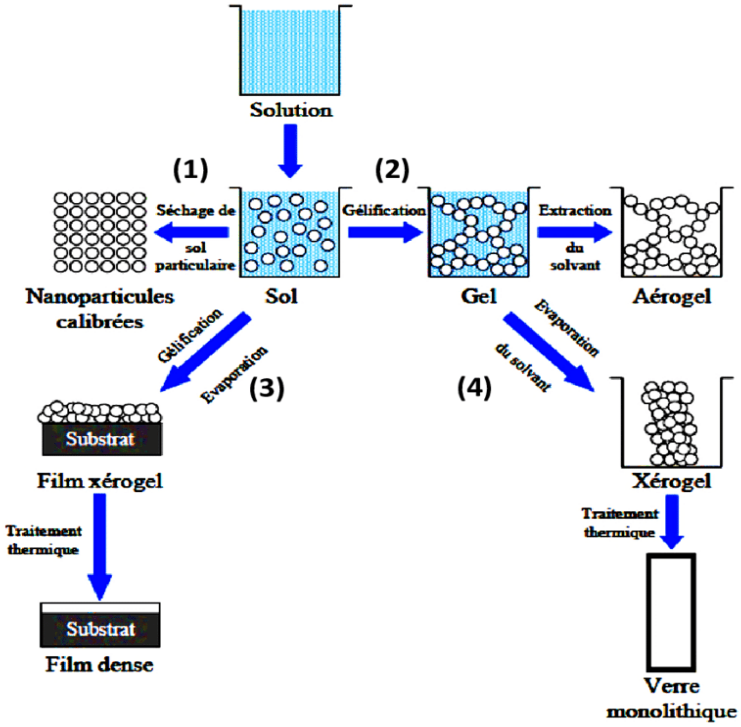


Figure I.4 : Différentes étapes du procédé sol-gel **[20].**

I.3.2.2 Méthode chimie du solide

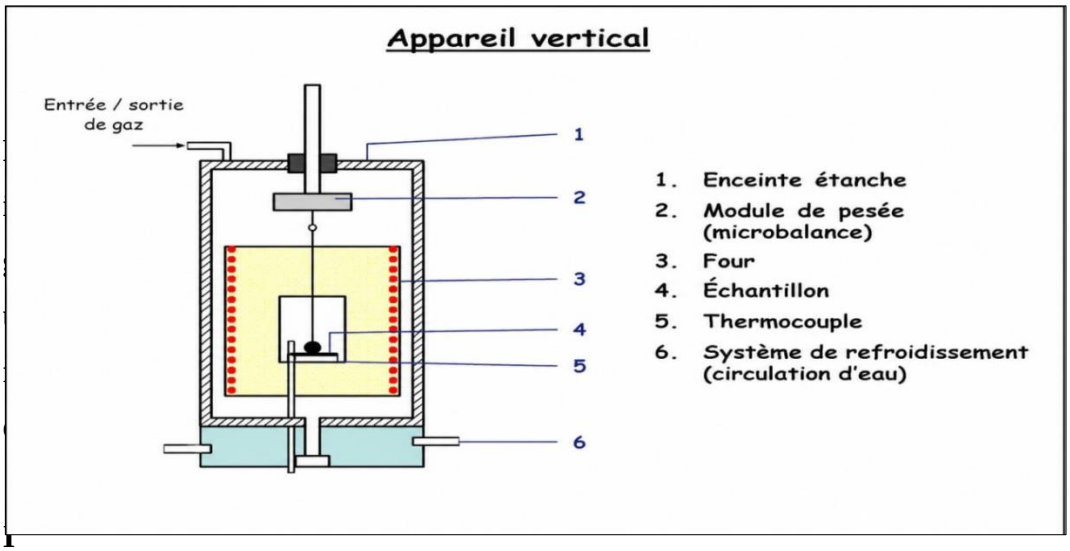
La chimie du solide est une branche de la chimie qui s'intéresse à la synthèse, à la structure et aux propriétés des matériaux solides. Elle repose souvent sur des méthodes de préparation à haute température, telles que les réactions à l'état solide, permettant d'obtenir des composés cristallins stables. Cette discipline joue un rôle essentiel dans le développement de nouveaux matériaux aux propriétés électriques, magnétiques et optiques adaptées à diverses applications technologiques **[21].**

I.3.3 Méthodes de caractérisations des matériaux

La caractérisation d'un catalyseur, pour une telle réaction, peut être réalisée à l'aide de diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (MET), les analyses thermiques : thermogravimétrique (ATG) et enthalpiques (ATD-DSC) et la diffraction des rayons X (DRX). En combinant ces techniques, les scientifiques peuvent visualiser les étapes d'une réaction catalytique en temps réel et comprendre les mécanismes sous-jacents qui régissent les réactions catalytiques. Dans cette partie, nous allons se limiter à la description de certaines d'elles.

I.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

C'est une technique d'analyse thermique qui permet d'étudier les variations de masse d'un matériau en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée, afin de caractériser ses transformations physico-chimiques **[22].**



.5: Dispositif d'une balance thermogravimétrique **[22].**

I.3.3.2 Diffraction des Rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive permettant d'identifier les matériaux et de révéler leurs phases cristallines, en poudres et en couches minces. Un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sous un angle d'attaque θ par rapport à la surface d'un cristal, constitué de plans atomiques séparés d'une distance d **[23].**

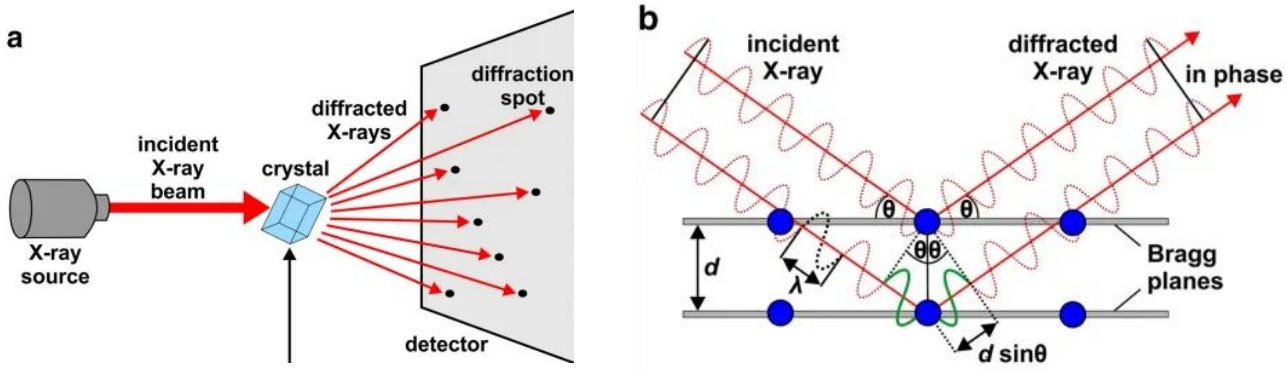


Figure I.6 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X **[24].**

Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg.

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \quad \text{.....I.3}$$

Où

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

θ : Angle de diffraction

n_r : Ordre de réflexion

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

I.3.3.3 Microscopie électronique à balayage MEB

Le MEB ou SEM (*Scanning Electron Microscope*) est une technique expérimentale d'analyse physico-chimique très répandue pour caractériser les échantillons solides. Cette technique utilise des électrons de haute énergie (KeV) pour créer des images de haute résolution qui se situe entre 0,1 et 20 nanomètres, soit 500 fois plus que le meilleur microscope optique réalisable. Le principe de cette technique est comme suit, le faisceau d'électron est produit par un canon à électron qui joue le rôle d'une source, ce faisceau est réduit par des lentilles électromagnétiques, qui permettent de former un faisceau d'électron monocinétique très fin. Pour exciter l'échantillon à étudier, le faisceau d'électron est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tâche 'Spot' de quelque nanomètre appelée « sonde électronique » à l'aide de bobines déflectrices qui sont disposées convenablement, permet de déplacer le faisceau et de balayer la surface de l'échantillon. De surcroit, le MEB fournit des informations sur la structure de l'échantillon (sa morphologie Figure I.7), la taille des grains et la forme des grains primaires ou des agglomérations ou des joints de grains en fonction du grossissement choisi. Il s'agit aussi d'une très bonne technique pour identifier les défauts comme les porosités ou les précipités **[23].**

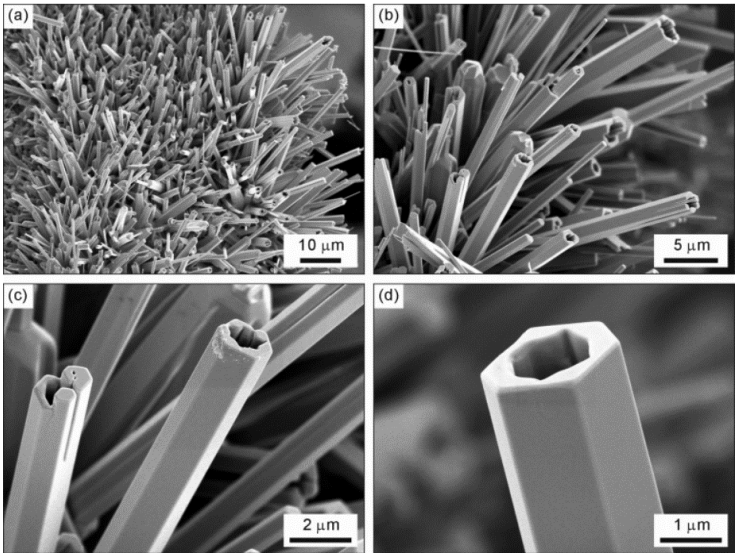


Figure I.7 : Images MEB typiques de microtubules synthétisés : (a, b) images à faible agrandissement ; (c, d) Images MEB à fort agrandissement **[23].**

I.4 Pollution des eaux et procédés de traitement

I.4.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau se caractérise par une dégradation de sa qualité due à une modification défavorable des propriétés physico-chimiques et biologiques. Une eau polluée résulte généralement des activités humaines, que ce soit à travers son utilisation domestique, industrielle ou agricole **[25].**

Il existe divers critères de classification de la pollution, selon l'origine, la nature des polluants, ou d'autres critères. Le tableau suivant représente la classification des termes concernant la pollution.

Tableau I.1 : Classification de la pollution **[26]**

Classification selon le type de polluant	Classification de la pollution selon l'origine	Classification selon la répartition géographique
Pollution physique Pollution chimique Pollution biologique	Pollution domestique Pollution agricole Pollution industrielle	Pollution diffuse Pollution ponctuelle

I.4.2 Méthodes de traitement des eaux

I.4.2.1 Méthodes biologiques

Les procédés biologiques sont utilisés pour l'élimination des contaminants organiques des eaux usées au moyen des micro-organismes dans un milieu oxygéné (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie) **[27].**

I.4.2.2 Méthodes physiques

- **Adsorption sur charbon actif** : technique de traitement qui élimine les polluants en les fixant sur le charbon actif. Elle est efficace surtout pour certains colorants, mais ne détruit pas les polluants, elle les transfère vers une phase solide, ce qui nécessite une régénération coûteuse et génère des déchets **[28].**
- **Filtration sur membrane** : procédé de séparation des polluants à travers une membrane semi-perméable (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse). Il est efficace pour différents types de contaminants, mais reste limité par son coût élevé et le prix des membranes **[29].**
- La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique utilisé pour éliminer les particules en suspension et les colorants des eaux usées, notamment dans l'industrie textile. Elle repose sur l'ajout de coagulants chimiques formant des flocs facilement séparables par décantation et filtration. Cependant, cette méthode produit une grande quantité de boues et reste peu efficace pour les colorants très solubles dans l'eau **[29].**

I.4.2.3 Méthodes chimiques

Les traitements chimiques comprennent principalement les procédés d'oxydation classique et les procédés d'oxydation avancée.

I.4.2.3.1 Procédés d'oxydation classique

Reposent sur l'utilisation d'oxydants puissants tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O_3) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), avec ou sans catalyseur. Ils sont largement employés pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques, notamment les colorants, en raison de leur simplicité de mise en œuvre **[30].**

I.4.2.3.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Quant à eux, sont particulièrement efficaces pour le traitement des eaux contaminées. Ils permettent une minéralisation complète des polluants ainsi qu'une réduction de la toxicité globale de l'effluent. Leur principe repose sur la génération d'espèces hautement réactives capables de dégrader les composés organiques réfractaires en substances biodégradables ou en produits finaux inoffensifs tels que CO_2 et H_2O. La photocatalyse hétérogène constitue un exemple important de ces procédés **[31].**

I.5 Principe et mécanisme de la photocatalyse

I.5.1 Généralités sur la photocatalyse

La photocatalyse est une réaction chimique activée par la lumière et un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. Lorsqu'il est irradié par une lumière d'énergie suffisante, le semi-conducteur absorbe des photons et provoque l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence. Cette séparation des charges, liée à la bande interdite du matériau, permet la formation d'espèces réactives à la surface du catalyseur. Ces espèces participent ensuite à des réactions d'oxydation et de réduction qui dégradent les polluants **[32].**

I.5.2 Principe

Le processus de photocatalyse hétérogène, consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur, appelé aussi photocatalyseur et se décompose généralement en plusieurs étapes :

- Le semi-conducteur est excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite (Band Gap). L'absorption d'un photon ($h\upsilon$) par le semi-conducteur (catalyseur) permet alors de former des paires électron/trou (e^-/h^+) selon le schéma suivant :

$$\textbf{Semi-conducteur} + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \text{.....I.4}$$

- L'électron photo-libéré dans le semi-conducteur est transféré de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC). Cette transition crée alors une lacune électronique appelée communément trou (h^+).
- La deuxième étape consiste à la migration de ces porteurs de charge photogénérés vers la surface sans recombinaison. Il convient de noter qu'une grande partie des

électrons et trous se recombinent, d'où la diminution du rendement quantique de conversion de la lumière.

- Enfin, ces porteurs de charges photogénérés (électrons et trous ayant échappé à la recombinaison) provoquent, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), des réactions d'oxydoréduction à la surface du photocatalyseur. Par exemple, en présence d'eau les trous (h^+) photogénérés dans la bande de valence (BV) diffusent (migrent) à la surface du matériau et réagissent avec l'eau (oxydation) pour former les radicaux hydroxyles ($HO^{\bullet}$). Les électrons de la bande de conduction (BC) participent alors au processus de réduction en réagissant typiquement avec l'oxygène de l'air pour produire des ions superoxydes $|O_2^-|$ **[33].** La figure I.8 représente le principe général de la photocatalyse de la molécule d'eau.

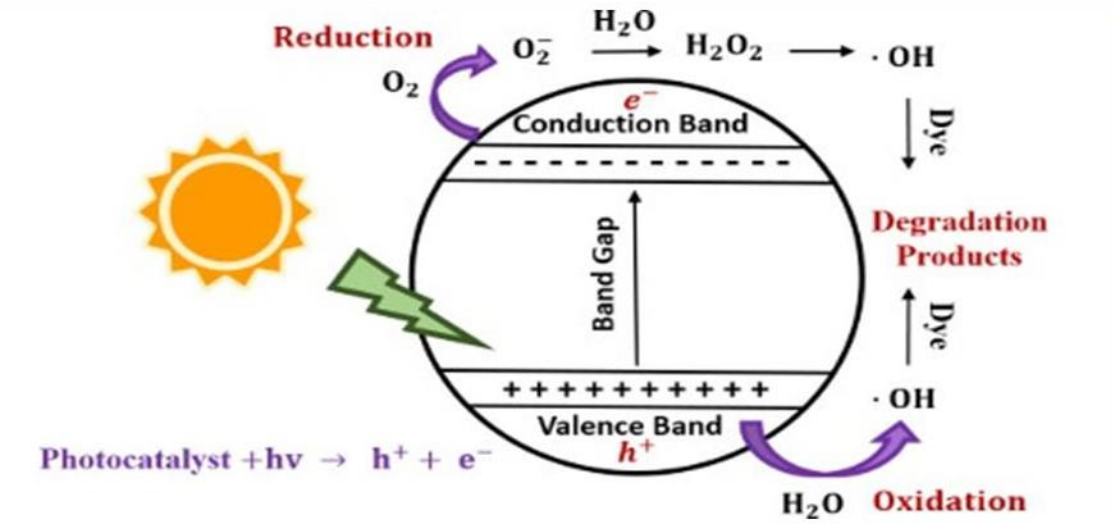


Figure I.8 : Principe général de la photocatalyse **[34].**

I.5.3 Mécanisme

Pendant ces dernières années, 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. La figure I.9 montre le mécanisme du processus photocatalytique en prenant comme exemple le dioxyde de titane TiO_2 **[35].**

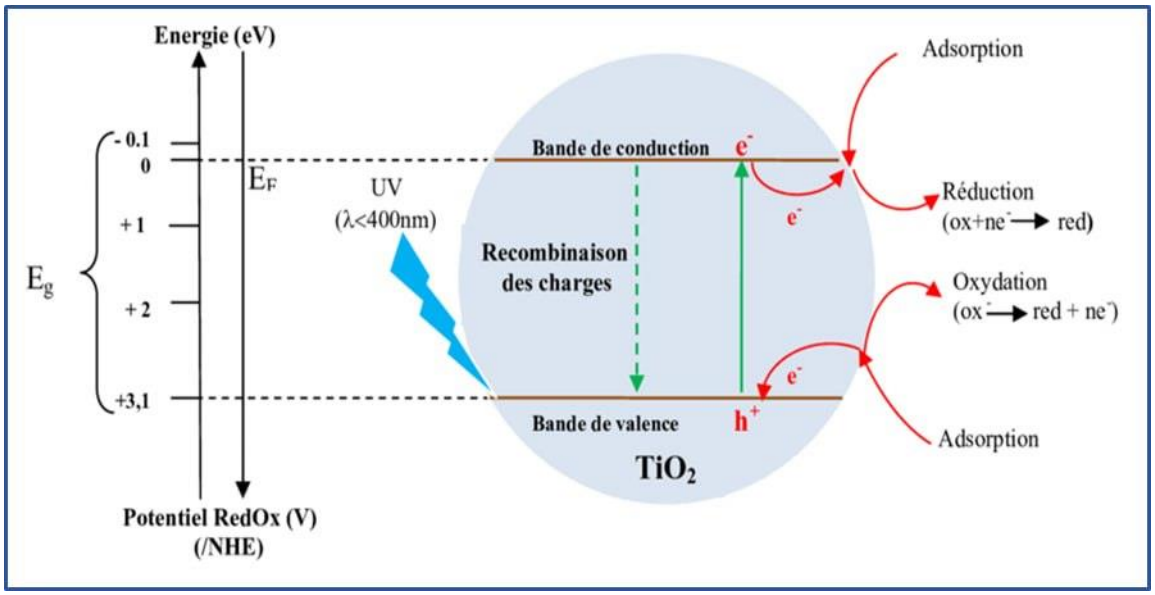


Figure I.9 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse par le TiO_2 **[36].**

Un électron passe alors de la bande de valence (B.V) à la bande de conduction (B.C), en créant ainsi un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-). Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO_2 :

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^-_{bc} + h^+_{bv} \quad \text{.....I.5}$$

Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques.

$$H_2O_{ads} + h^+_{bv} \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} + H^+ \text{.....I.6}$$

$$OH^-_{ads} + h^+_{bv} \rightarrow OH^{\bullet}_{ads} \text{.....I.7}$$

$$R_{ads} + h^+_{bv} \rightarrow R^{\bullet}_{ads} \text{.....I.8}$$

Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs des électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes **[35].** Cette réaction est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \text{.....I.9}$$

En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron. Cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde

$$TiO_2 + h_{BV}{}^+ + e^-_{BC} \rightarrow TiO_2 \text{.....I.10}$$

Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique **[35].** La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode

I.5.4 Génération des espèces réactives

Lors du processus de photocatalyse, l'irradiation d'un semi-conducteur entraîne la formation de paires électron-trou (e^-/h^+) à sa surface, à l'origine de la génération de nombreuses espèces actives. Parmi celles-ci figurent principalement les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$), les trous photogénérés (h^+), les électrons (e^-) ainsi que différentes espèces oxygénées réactives telles que le radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le radical hydroperoxyle ($HO_2^{\bullet}$). Ces espèces hautement réactives initient et propagent les mécanismes de dégradation des polluants organiques, conduisant à la formation de divers produits intermédiaires tels que les composés hydroxylés et déhalogénés, les produits d'oxydation des chaînes aliphatiques, ceux issus de l'ouverture des cycles aromatiques, ainsi que les produits de décarboxylation (aldéhydes et acides carboxyliques) et d'isomérisation ou de cyclisation. Parmi ces espèces, le radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ est considéré comme l'oxydant le plus puissant (potentiel ≈ **2,8 V**) et le plus déterminant dans les réactions de photocatalyse **[37].**

I.6 Semi-conducteur utilisés en photocatalyse

I.6.1 Photocatalyseurs classiques : TiO_2 et ZnO

Les semi-conducteurs tels que le TiO_2, le ZnO, le CdS et le SnO_2 figurent parmi les photocatalyseurs les plus étudiés en raison de leur activité photocatalytique avérée. Parmi eux, le dioxyde de titane (TiO_2) est largement considéré comme le photocatalyseur le plus performant pour les processus de dégradation photocatalytique **[38].** Cette efficacité est attribuée à sa stabilité chimique élevée en milieu aqueux, sa faible toxicité, son coût relativement faible ainsi que sa disponibilité commerciale. De nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer et de confirmer les performances du TiO_2. Par exemple, Oliveira et al. **[33]** ont montré, lors de la dégradation du 3-chlorophénol, que le TiO_2 présente une activité supérieure à celle du ZrO_2 et du MoO_3, bien que ces matériaux possèdent des propriétés physiques comparables, notamment en termes de largeur de bande interdite et de longueur d'onde d'absorption maximale. Par ailleurs, d'autres travaux ont également mis en évidence la supériorité du TiO_2 par rapport au ZnO, au CdS, au SnO_2 et au Fe_2O_3 dans la dégradation des colorants azoïques. Cette différence d'efficacité s'explique notamment par la difficulté

d'activation du SnO_2 en conditions de lumière solaire en raison de sa large bande interdite (**3,87 eV**), ainsi que par la forte recombinaison des paires électron-trou observée dans le CdS et le Fe_2O_3, caractérisés par des gaps plus faibles (respectivement **2,4** eV et **2,2 eV**). En revanche, le TiO_2 se distingue par une surface spécifique élevée et une faible recombinaison des charges photo-générées, ce qui améliore significativement son activité photocatalytique De, Evgenidou et al. ont confirmé la supériorité du TiO_2 par rapport au ZnO dans la plus dégradation de l'insecticide diméthoate. Enfin, Mills et al. ont étudié la dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et ont établi le classement suivant par ordre croissant d'efficacité photocatalytique : SnO_2 < WO_3 < CdS < ZnO < TiO_2. **[39].**

I.6.2 Limite des photocatalyse classique

Le dioxyde de titane (TiO_2) ainsi que l'oxyde de zinc (ZnO) sont parmi les photocatalyseurs les plus utilisés en raison de leur stabilité chimique, de leur faible coût et de leur bonne efficacité photocatalytique. Ces matériaux sont largement appliqués dans le traitement des eaux usées, la purification de l'air, la désinfection des surfaces et l'élimination des colorants industriels. Cependant, leurs principales limites sont leur absorption principalement restreinte aux rayons ultraviolets et la recombinaison rapide des charges électriques, ce qui réduit leur efficacité. Pour surmonter ces défis, des recherches sont menées afin de développer de nouveaux matériaux et des composites améliorés afin d'optimiser les performances photocatalytiques **[39].**

I.6.3 Tungstate métalliques

La plupart des minéraux industriels, encore appelés minéraux utiles par opposition aux minéraux métalliques, sont des sels, bien que quelques-uns soient des silicates ou des oxydes. On distingue les minéraux peu solubles et celle les minéraux solubles.

Les tungstates d'une façon générale se sont des minéraux peu solubles. 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) **[40].**

I.6.3.1 Tungstate de cuivre $CuWO_4$

- Structure cristalline

Les tungstates de métaux de transition de formule générale MWO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) suscitent un grand intérêt en raison de leurs nombreuses applications potentielles dans divers domaines, notamment les capteurs d'humidité, les matériaux multiferroïques, la photocatalyse, la catalyse hétérogène, l'imagerie biomédicale, le stockage d'énergie et les pigments colorés. Ces composés sont constitués de cations M(II) et tungstène (VI) occupant des sites de coordination octaédriques. Ils cristallisent généralement dans la structure wolframite de symétrie monoclinique, à l'exception du $CuWO_4$ qui présente une symétrie cristalline triclinique plus faible, associée aux distorsions coopératives de Jahn-Teller liées à l'ion Cu^{2+} (configuration électronique d^9). Leur structure cristalline est formée de chaînes infinies en zigzag, constituées d'octaèdres déformés MO_6 et WO_6 partageant leurs arêtes et s'étendant parallèlement dans la même direction. Les tungstates de formule générale AWO_4 (A= Ca, Sr, Ba…..) , sont des semi-conducteurs constitués de cations alcalino-terreux de grand rayon atomique (r_A> 0,77 A°) **[41].** Ces tungstates présentent une structure de type scheelite $CaWO_4$

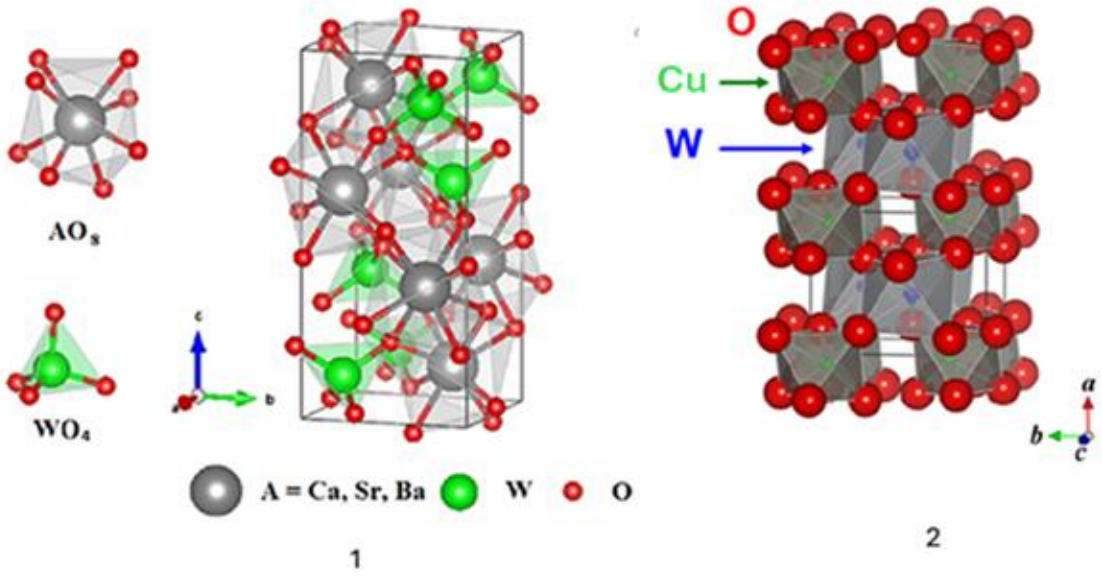


Figure I.10 : Structures cristallographiques des composés tungstates**[42].**

1 : Structure Scheelite ; **2 :** Structure wolframite

- Application photocatalytique

Dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, les semi-conducteurs à base de tungstates métalliques, tels que $CuWO_4$, font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs performances sous irradiation lumineuse. Le tungstate de cuivre ($CuWO_4$) est généralement décrit comme un semi-conducteur avec une bande interdite comprise entre **2,1 eV** et **2,3 eV**. Cette valeur lui permet d'absorber une partie significative du spectre de la lumière visible, jusqu'à environ **540 nm**, ce qui en fait un matériau prometteur pour les applications photocatalytiques **[43].**

En particulier, $CuWO_4$ a été étudié pour la dégradation de polluants organiques dans l'eau ainsi que pour les réactions photoélectrochimiques d'oxydation de l'eau, étape essentielle du processus de production d'hydrogène par séparation de l'eau (water splitting). Ses performances photocatalytiques sont attribuées à sa stabilité chimique, à sa structure cristalline et à sa capacité à générer efficacement des paires électron-trou sous irradiation lumineuse **[44].**

Ses trois applications principales sont **: [45]**

- **Dépollution de l'eau :** Dégradation photocatalytique des polluants organiques, tels que les colorants industriels (ex: bleu de méthylène, rose Bengale) ou les résidus pharmaceutiques .
- **Production d'hydrogène** : Réduction photocatalytique et photoélectrochimique de l'eau pour générer de l'hydrogène H_2 comme carburant vert**.**
- **Réduction du CO_2 :** Conversion du dioxyde de carbone en composés carbonés ou en monoxyde de carbone.

Pour améliorer ses performances photocatalytiques, **$CuWO_4$** est souvent associé à d'autres matériaux afin de former des hétérojonctions, notamment avec **ZnO** ou **TiO_2,** ou bien dopé avec différents éléments. Ces stratégies permettent de réduire la recombinaison des paires électron-trou photogénérées et d'améliorer ainsi l'efficacité globale du processus photocatalytique **[46].**

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1 Introduction

L'objectif principal de cette partie consiste à synthétiser et à caractériser le composé tungstate de cuivre CuWO4, qui sera ensuite utilisé pour évaluer leur efficacité dans la photodégradation d'un colorant commercial, qui est le bleu de méthylène. Dans ce cadre, l'ensemble des protocoles de synthèse des matériaux sera présenté, ainsi que les différentes techniques de caractérisation structurale et spectroscopique mises en œuvre au cours de cette étude. Par ailleurs, le dispositif expérimental employé pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sera également décrit. Les techniques de caractérisation utilisées dans cette recherche sont les suivantes :

- La spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (**FTIR)**, qui offre un accès direct à des informations structurales (liaisons ou fonctions chimiques),
- La diffraction des rayons X **(DRX)**, qui permet de déterminer la structure cristalline des matériaux,
- La spectrophotométrie **UV-Visible**, utilisée pour suivre et analyser le processus de dégradation du bleu de méthylène, en absence et en présence des photocatalyseurs.

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés

- **Produits chimiques :**

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Nitrate de cuivre II trihydraté $Cu(NO_3)_2 .3H_2O$
- Tungstate de sodium bihydraté $Na_2WO_4 .2H_2O$
- Bleu de méthylène.

- **Matériels :**

- Etuve
- Balance électronique de précision 10^{-4}
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse
- Lampe LED de puissance 65 Watt
- Four tubulaire de marque PROTHERM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)
- Bombe de minéralisation

- Spectromètre infra rouge à transformée de fourrier « FTIR » de marque JASCO4200 (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)
- Diffractomètre des rayons X de marque PANALYTICAL EMPYREAN (Disponible au niveau du Plateforme Techniques des Analyses Physico Chimiques PTAPC- Laghouat)
- Spectrophotomètre UV-visible de marque SECOMAM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat

II.3 Synthèse des composés tungstates de cuivre

II.3.1 Synthèse par voie chimie douce :

- **Protocole de synthèse :**

Les composés monométalliques MWO4 (M= Cu) ont été synthétisés, par voie chimie douce, sous forme de poudre, selon cette réaction

$$Cu(NO_3)_2\ 3H_2O + Na_2WO_4\ 2H_2O \longrightarrow CuWO_4\downarrow + 2NaNO_3$$

Deux solutions **S1** et **S2** ont été préparées séparément :

- **S1 : 3.10^{-3}** moles de **$Na_2WO_4 2H_2O$** mise en solution dans **70 ml** d'eau,
- **S2 : 3.10^{-3}** moles de **$Cu(NO_3)_2\ 3H_2O$** ont été mis en solution dans **70 ml** d'eau.

On verse lentement la solution **S1** dans la solution **S2** tout en agitant pendant **5 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 **100°C** jusqu'à obtention d'une poudre sèche.

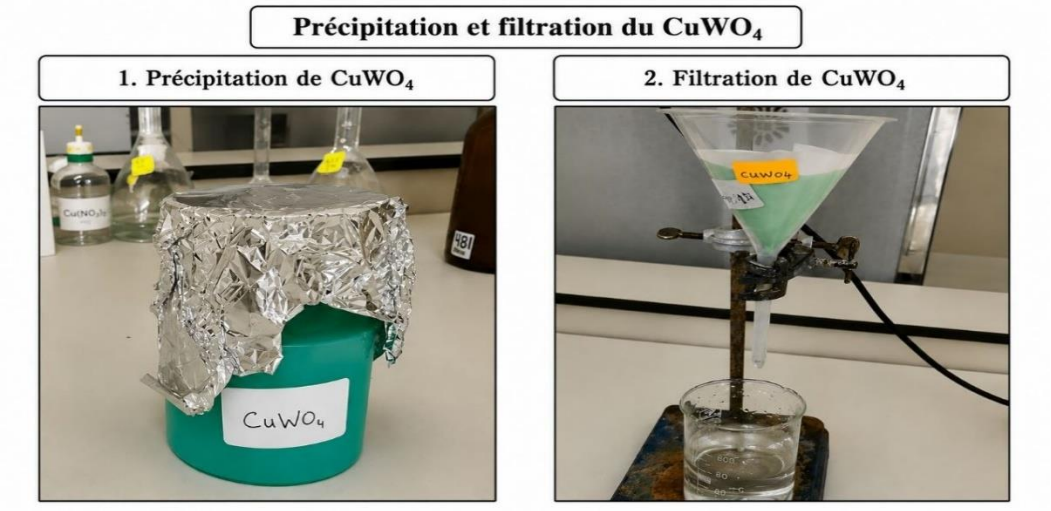


Figure II.1 : Protocole de synthèse de $CuWO_4$

- **Traitement thermique**

Le traitement thermique a été effectué dans le but de l'obtention de phases bien cristallisées. Pour cela le précipité ainsi obtenu a été traité, à différentes températures, dans un four programmable selon le protocole illustré dans la figure II.2. Les températures choisies sont : 400°C, 500°C et 600°C.

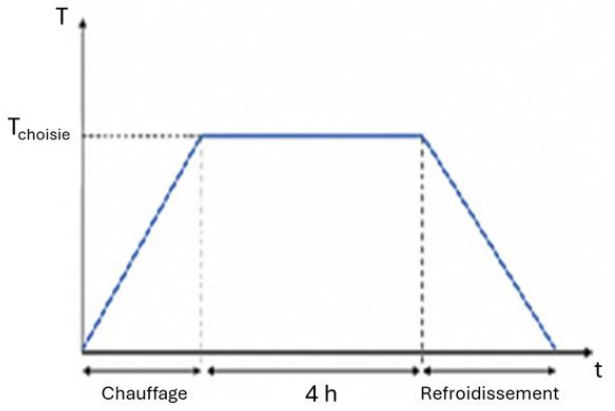


Figure II.2 : Schéma du cycle thermique.

II.3.2 Synthèse par voie hydrothermale

Un autre protocole a été utilisé afin d'obtenir toujours des phases cristallines capables d'être utilisées en photocatalyse, il s'agit de la méthode hydrothermale. Pour cela, un mélange équimolaire, de nitrate de cuivre et tungstate de sodium, a été mis, à l'état solide, dans un réacteur en téflon de capacité 45 ml. Un volume d'eau est rajouté à ce mélange, à condition qu'il doive remplir qu'au **2/3** de la capacité du réacteur afin d'éviter toute surpression due à la

dilatation de la solution. Le réacteur est placé dans un autoclave en acier inoxydable (voir figure I.3 du chapitre I). Ces autoclaves sont conçus pour réaliser des opérations de synthèse hydrothermale à très hautes pressions et très hautes températures.

L'autoclave est placé dans une étuve préchauffée à la température de **200°C** pendant **4h**. Une fois la synthèse réalisée, l'autoclave est sorti de l'étuve puis refroidi selon deux protocoles :

- Soit par émersion ans de l'eau froide (Refroidissement rapide)
- Soit sous courant d'air (Refroidissement lent)

Les poudres obtenues sont lavées, filtrées puis séchées à l'étuve à une température comprise de 100°C jusqu'à obtention d'une poudre sèche.

II.4 Techniques de caractérisations

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR)

Cette technique est simple à mettre en œuvre, non destructive et applicable à différents types de matériaux. L'analyse par spectroscopie infrarouge peut être réalisée à diverses étapes de la préparation des échantillons afin de vérifier le bon déroulement de chaque phase. Elle permet d'accéder directement à des informations structurales, notamment les liaisons chimiques et les fonctions présentes dans les matériaux. Lorsque l'énergie du rayonnement incident est proche de celle des vibrations moléculaires, celles-ci absorbent le rayonnement, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité du signal réfléchi ou transmis. Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR de type JASCO 4200 (Figure II.3), dans la gamme de 4000 à 400 cm^{-1} . Cette région correspond aux énergies de vibration caractéristiques des molécules. Les pastilles ont été préparées à partir d'un mélange d'échantillon finement broyé et de bromure de potassium (KBr), avec un rapport massique d'environ 1/100.



Figure II.3 : Spectromètre FTIR JASCO4200.

II.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse non destructive utilisée pour l'identification des matériaux ainsi que pour l'étude de leur structure cristalline, qu'ils soient sous forme de poudre, de monocristal ou de couches minces. Elle est basée sur l'interaction des rayons X avec les atomes du cristal, provoquant un phénomène de diffraction permettant d'obtenir des informations sur l'organisation structurale du matériau.

II.4.2.1 Principe

Comme le montre la Figure II.4, un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sous un angle d'attaque θ par rapport à la surface d'un cristal, constitué de plans atomiques séparés d'une distance d.

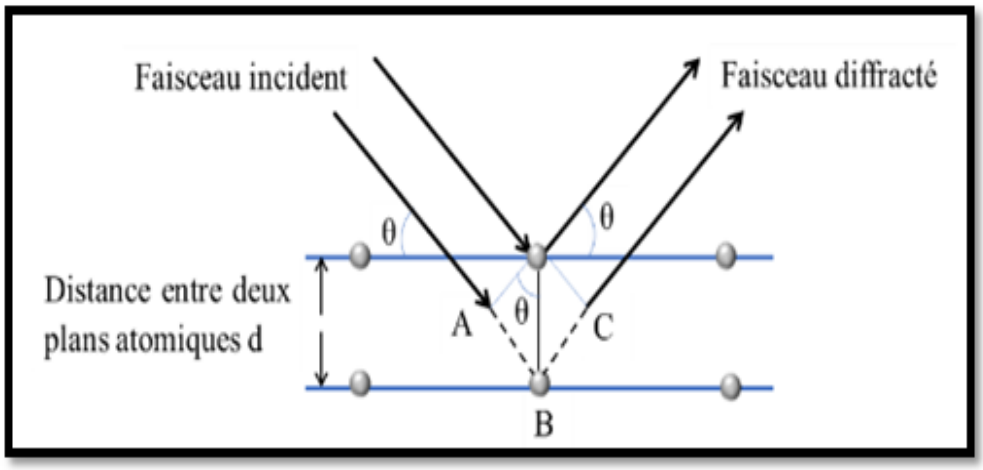


Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg.

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta \quad \text{.....II.1}$$

Où

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

θ : Angle de diffraction

n_r : Ordre de réflexion

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

II.4.2.2 Appareillage

L'analyse cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec un diffractomètre type « PANALYTICAL EMPYREAN » (figure II.5) dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- Anticathode en cuivre, Kα1 du cuivre monochromatique (λ = 1,5406 Å).
- Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.

Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 5 à 90° par pas de 0,015° 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.5: Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN

II.4.2.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des cristallites 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.6).

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

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)

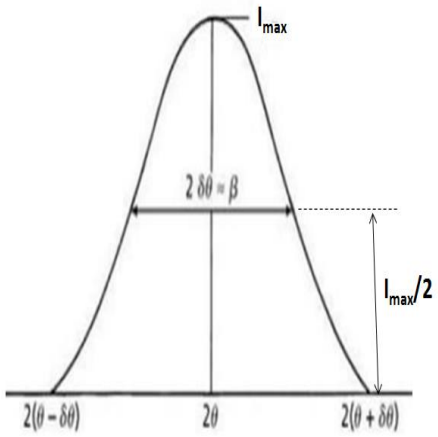


Figure II.6 : Représentation schématique d'une raie de diffraction**.**

II.4.3 Spectrophotométrie UV-visible

II.4.3.1 Principe

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.7).

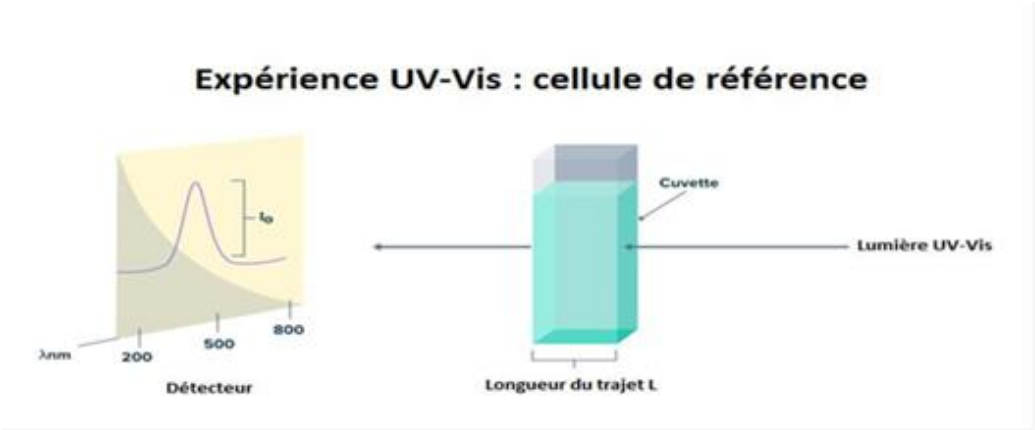


Figure II.7 : Représentation schématique de la cellule

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.

L'absorbance A est définie comme suit : $$A = Log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -LogT$$ **.....II.3**

La transmittance T est définie par la relation suivante : $$T = \frac{I}{I_0}$$ **.....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).

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

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

Ɛ : 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.8).



Figure II.8 : Appareil UV-Visible utilisé

II.4.4 Détermination de l'énergie de Gap « Eg »

II.4.4.1 Introduction

La détermination de la bande interdite (band gap) des matériaux est importante pour comprendre les bases de la physique de l'état solide. La bande interdite représente la différence d'énergie entre le sommet de la bande de valence, occupée par les électrons, et le bas de la bande de conduction, dépourvue d'électrons. La largeur de cette bande est liée à la conductivité électrique des matériaux. En général, les métaux ne possèdent pas de bande interdite, tandis que la valeur de la bande interdite est élevée dans les isolants et est généralement modérée dans les semi-conducteurs**.**

II.4.4.2 Méthode de calcul

La méthode de calcul est basée sur le tracé du diagramme de Tauc (ou Tauc plot). Ce diagramme permet de déterminer expérimentalement l'énergie de la bande interdite (band gap) d'un semi-conducteur. Elle repose sur des mesures de spectroscopie optique (UV-Visible) et s'appuie sur l'équation de Tauc.

La méthode exploite la région du seuil d'absorption fondamentale d'un matériau. En traçant une grandeur spécifique en fonction de l'énergie des photons, on obtient une courbe qui présente une zone linéaire. En extrapolant cette partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses, l'intersection donne directement l'énergie du band gap.

Pour cela, on met en suspension aqueuse, à l'aide d'un bain ultrason, une masse de tungstate de cuivre $CuWO_4$, puis on mesure le spectre UV du photocatalyseur et on obtient l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (nm)

- **Calcul de l'énergie du photon**

On convertit la longueur d'onde en énergie :

$$h\nu = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)} \text{ .....II.6}$$

- **Calcul du coefficient d'absorption**

On calcule le coefficient d'absorption : α

$$\alpha = \frac{2,303}{L}.A \text{ .....II.7}$$

où :

A : absorbance

L : épaisseur de l'échantillon (cm)

- **Choix du type de transition**
  - Dans le cas d'un gap direct, on utilise : $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$ **.....II.8**
  - Dans le cas indirect, on utilise : $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ **.....II.9**

- **Tracé de la courbe de Tauc**

On trace : $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ **ou bien** $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$

- **Extrapolation linéaire**

On identifie la région linéaire de la courbe et on trace une droite, l'intersection de la droite avec l'axe des abscisses donne : Énergie de gap (Figure II.9).

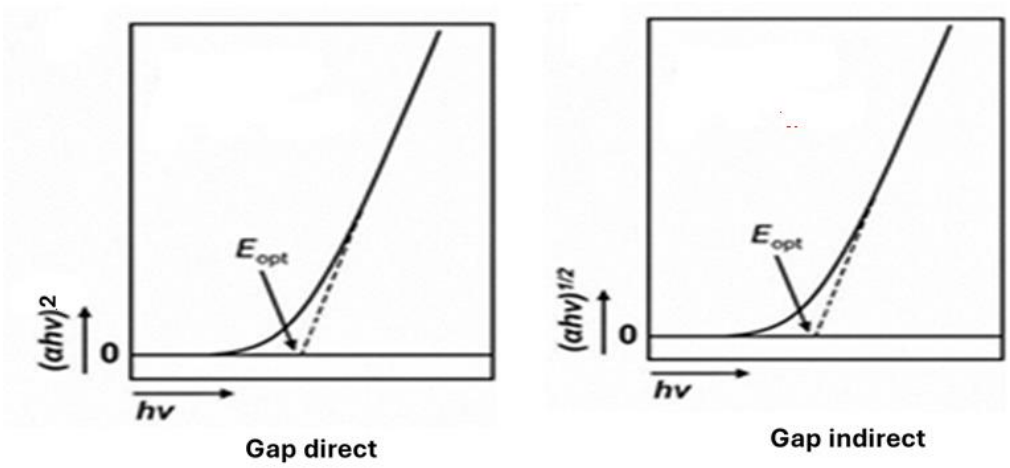


Figure II.9: Méthode de Tauc pour la détermination de l'énergie de bande interdite.

II.5 Test photocatalytique

II.5.1 Introduction

Depuis la mise en évidence du pouvoir photocatalytique de certains matériaux, la photocatalyse suscite un intérêt scientifique considérable. Parallèlement, la pollution environnementale, notamment atmosphérique, ainsi que la recherche de sources d'énergie propres et durables, constituent des enjeux majeurs qui mobilisent intensément la communauté scientifique.

Dans ce contexte, il devient essentiel de développer des méthodes à la fois efficaces, économiques et respectueuses de l'environnement afin de répondre à ces problématiques. La photocatalyse apparaît ainsi comme une approche prometteuse, offrant des perspectives intéressantes tant pour la dépollution que pour la production d'énergie propre.

II.5.2 Objectifs de la manipulation

- Étudier la cinétique de dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de bleu de méthylène soumise à une irradiation par la lumière artificielle ou naturelle, en suivant l'évolution de la concentration du polluant organique à partir de prélèvements effectués à des intervalles de temps réguliers.
- Déterminer l'ordre de la réaction ainsi que la constante de vitesse associée au processus de dégradation du colorant.

II.5.3 Choix de polluant

Le colorant retenu pour les études de photodégradation est le bleu de méthylène, largement utilisé comme composé modèle pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs. Grâce à sa structure chimique stable, il est couramment employé dans les industries textiles et papetières pour la coloration des fibres, ainsi que dans le domaine médical en tant qu'agent désinfectant. Sa présence dans les milieux aquatiques résulte principalement des rejets hospitaliers et des effluents industriels, ce qui en fait un polluant préoccupant en raison de sa toxicité vis-à-vis des organismes vivants et de l'environnement. Le bleu de méthylène, également appelé chlorure de méthylthioninium, est un composé organique de formule chimique 3,7-bis(diméthylamino)phénazathionium, caractérisé par une forte solubilité dans l'eau et une solubilité plus faible dans les alcools.

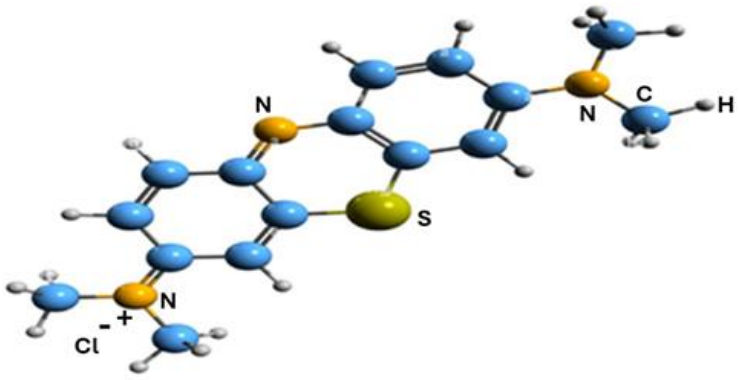


Figure II.10 : Molécule du bleu de méthylène

II.5.4 Protocol de travail

Le test de photodégradation, réalisé en absence et en présence du photocatalyseur $CuWO_4$, consiste à exposer des solutions de bleu de méthylène à une source de lumière artificielle (lampe LED) ou solaire (de 10h jusqu'à 14h). Les essais ont été effectués à différents intervalles de temps afin de suivre l'évolution de la dégradation du colorant. Le protocole expérimental adopté est le suivant :

- Une solution de travail de concentration **5 mg/L** a été obtenue par dilution d'une solution mère déjà préparée.
- Une masse de **50 mg** du photocatalyseur **$CuWO_4$** a été inversée dans **50 mL** de la solution de bleu de méthylène, ce qui correspond à une concentration de catalyseur de **1 g/L** .
- Le mélange a été soumis à une agitation magnétique pendant 60 minutes dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre le colorant et la surface du photocatalyseur. Cette étape permet également une dispersion homogène des particules du catalyseur dans la solution.
- Après les **60 minutes** d'agitation dans l'obscurité, un volume de **4 mL** a été prélevé puis centrifugé afin d'éliminer le photocatalyseur.
- L'absorbance du filtrat a été mesurée à une longueur d'onde de **655 nm** à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Cette mesure correspond à l'instant initial (t=0) avant irradiation.
- Après la phase d'adsorption, les solutions ont été exposées soit à une source de lumière Naturelle (soleil), soit à une lampe LED afin d'étudier l'activité photocatalytique du matériau synthétisé. Dans le cas de l'irradiation solaire, les expériences ont été réalisées entre **(10 h et 14 h)**.

- Des prélèvements de **4 mL** ont été effectués toutes les **30 minutes**. Après centrifugation, l'absorbance des solutions a été mesurée à la longueur d'onde **655 nm** afin de suivre l'évolution de la dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps

L'efficacité des photocatalyseurs ou bien la décoloration des solutions de bleu de méthylène a été calculée à partir de la relation suivante : $\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0}.100 = \frac{C_0 - C}{C_0}.100$ **.....II.10**

A_0 et C_0 : Absorbance et concentration de la solution avant exposition à la lumière (t=0)

A et C : Absorbance et concentration de la solution après exposition à la lumière

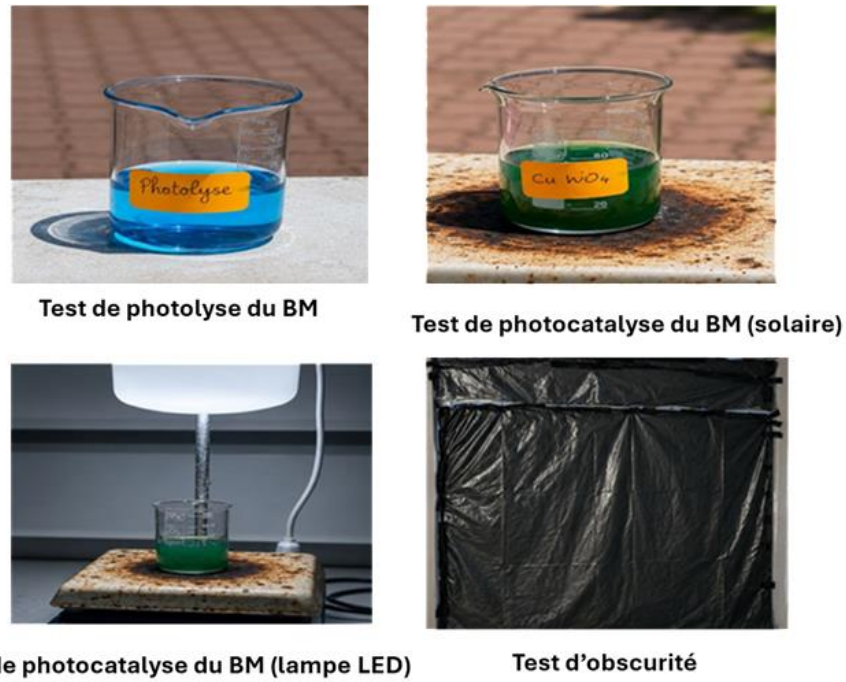


Figure II.11 : Montages des tests de photolyse et de photocatalyse du Bleu de Méthylène.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux, portant sur la caractérisation du photocatalyseur $CuWO_4$ ainsi que sur le suivi cinétique de la photodégradation du colorant. Une discussion détaillée de ces données permettra d'en interpréter la portée et d'évaluer les performances des matériaux étudiés.

III.2 Caractérisations du photocatalyseur $CuWO_4$

III.2.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse du photocatalyseur $CuWO_4$ par spectroscopie infrarouge (IR) a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques caractéristiques du matériau (Figure III.1)

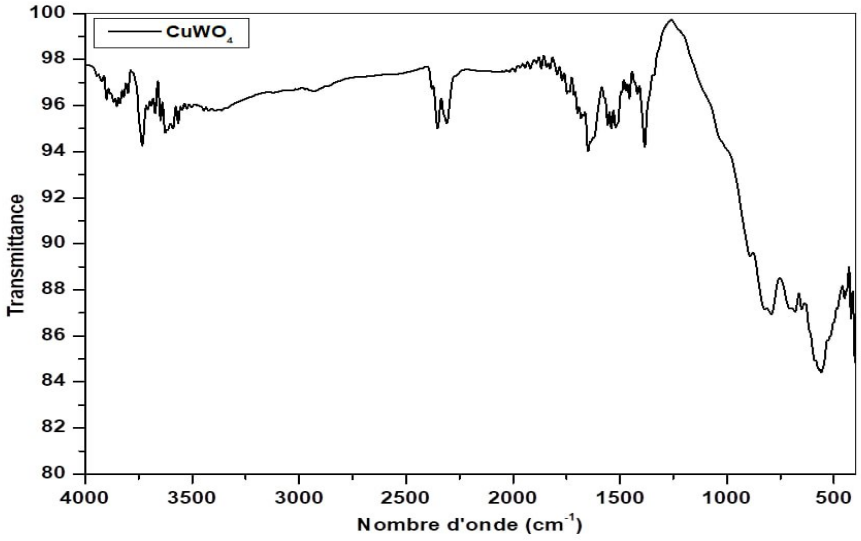


Figure III.1: Analyse par spectroscopie FTIR du matériau $CuWO_4$

Le spectre présente une échelle de transmittance en fonction du nombre d'onde avec trois zones distinctes :

- **Zone 4000–2500 cm^{-1} :** Ligne de base relativement plate **(~96–98%)** avec de faibles oscillations, indiquant une faible présence d'espèces hydroxylées ou d'eau adsorbée.
- **Zone 2500–1500 cm^{-1} :** Présence de pics résiduels caractéristiques :
  - **~2340 cm^{-1} :** Faible pic attribuable au **CO_2** atmosphérique (bruit de fond instrumentale ou contamination).
  - **~1630 cm^{-1} :** Bande correspondant à la déformation **H-O-H (δ(HOH))** de l'eau d'hydratation.

- **Zone <1500 cm⁻¹ :** Région la plus informative pour les oxydes métalliques, montrant une forte activité vibrationnelle caractéristique des unités structurales de $CuWO_4$.
    - **~780 cm⁻¹** : correspond à la déformation des liaisons O-W-O
    - **~600 cm⁻¹** : correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Cu-O

III.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffractomètre, sur le précipité $CuWO_4$, montre la formation d'une phase complètement amorphe (Figure III.2). Le bruit de fond est important et aucun pic de diffraction cristallin net n'apparait.

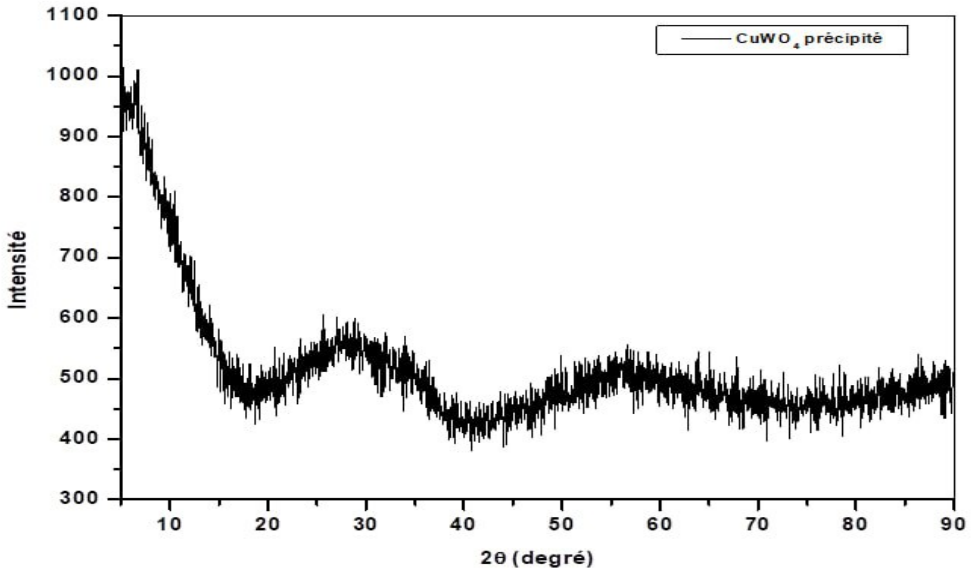


Figure III.2: Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $CuWO_4$.

L'absence de pics fins indique que la précipitation directe ne permet pas d'obtenir un ordre cristallin à longue distance. La synthèse par précipitation à température ambiante ne fournit pas assez d'énergie pour organiser le réseau cristallin.

Afin d'obtenir la phase cristalline **CuWO4**, deux approches ont été explorées **:** la cristallisation thermique du précurseur amorphe à **400**, **500 et 600 °C**, ainsi que la synthèse par voie hydrothermale. Des analyses par diffraction des rayons **X (DRX)** sur poudre ont été ensuite réalisées afin d'identifier les phases cristallines formées selon chaque méthode.

La figure III.3 montre les différents diffractogrammes du traitement thermique.

Remarque : Vu les intensités des pics qui sont complétement différentes (cas de CuWO4 traité à 500°C), on n'a pas pu les superposés ensemble

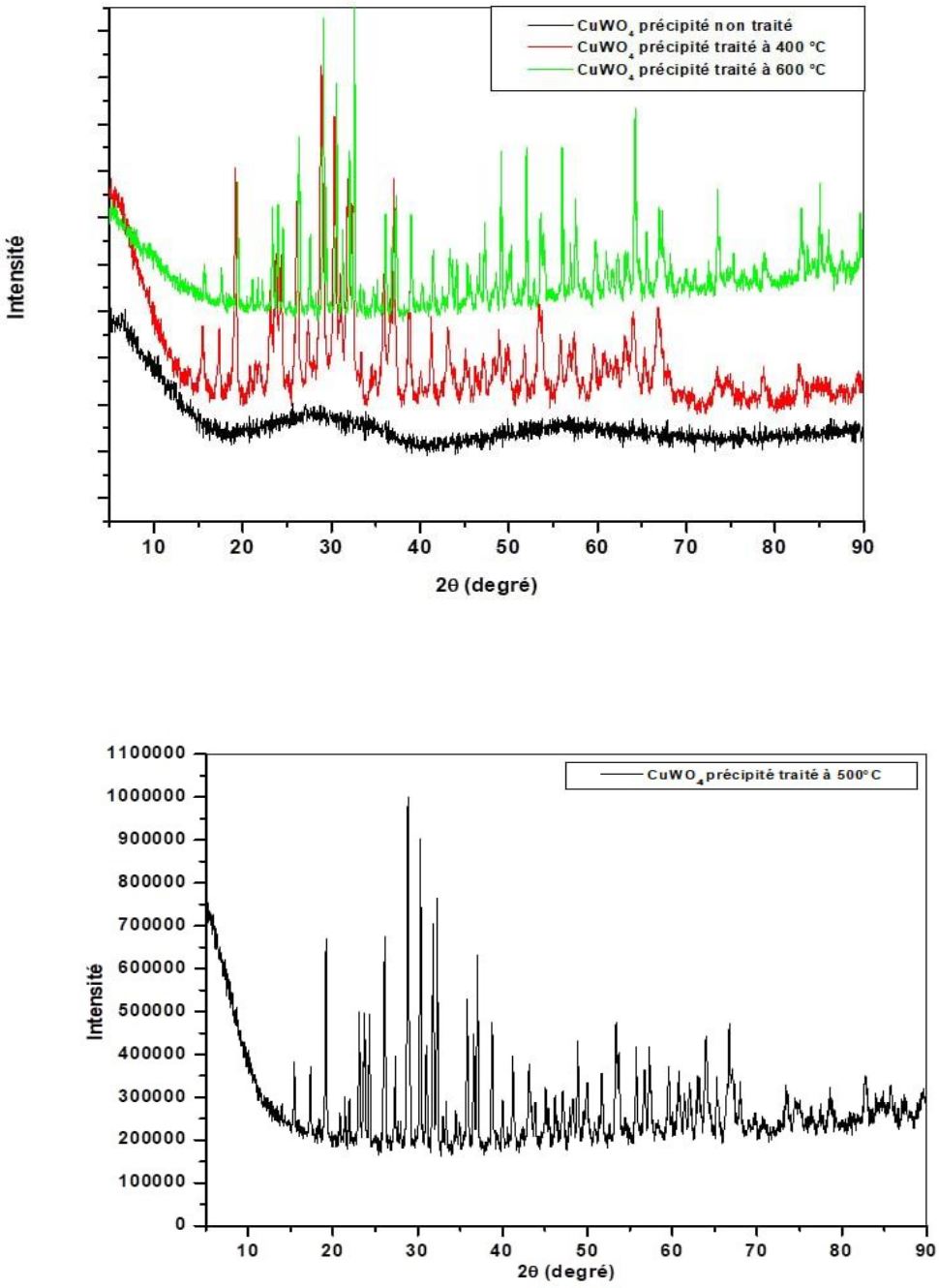


Figure III.3 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $CuWO_4$ en fonction de la température.

Ce diffractogramme comparatif est très instructif :

Le diffractogramme de l'échantillon traité à **400 °C** (courbe rouge) révèle l'amorçage de la cristallisation. L'émergence de pics de diffraction bien définis, situés notamment aux angles **2θ** de **19°**, **23°**, **28-30° et 36°,** témoigne de la formation de la phase cristalline **$CuWO_4$**.

Les diffractogrammes de l'échantillon, traité à **500 °C** et **600 °C,** mettent en évidence une nette amélioration de la cristallinité. Le traitement thermique prolongé favorise une cristallisation complète de la phase **$CuWO_4$**, se traduisant par des pics de diffraction plus intenses et plus fins, ainsi que par une diminution du bruit de fond.

Les profils, du précipité traité à 500°C et 600°C, correspondent parfaitement à la fiche ICSD N° 84558 de **$CuWO_4$**, qui se cristallise dans le système triclinique groupe d'espace *P*-1, avec les paramètres de maille suivant : a= 4,70953 Å ; b=5,84516 Å ; c=4,88492 Å ; α= 88,35°; β= 92,50° et γ= 97,20°.

A propos de la méthode hydrothermale, l'analyse par DRX du composé obtenu est montrée sur le diffractogramme suivant.

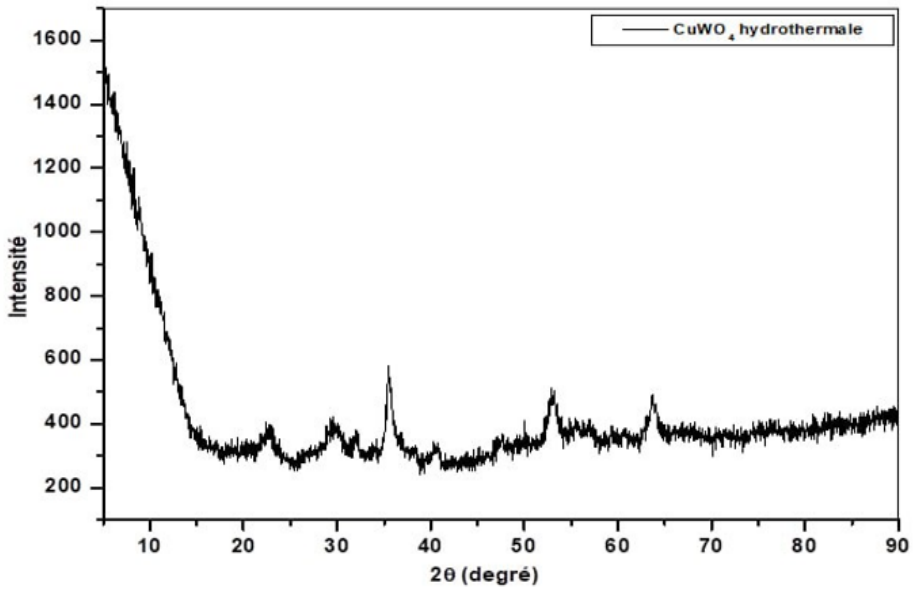


Figure III.4 : Diffractogramme de poudre du composé $CuWO_4$ obtenu par méthode hydrothermale.

Le diffractogramme montre un composé partiellement cristallin. Certains pics, caractéristiques de la phase cristalline (**2θ = 29°, 36°**), commencent à s'amplifier. Dans notre cas, les conditions hydrothermales (T=200°C ; t=4h) apparaissent insuffisantes pour l'obtention d'une phase $CuWO_4$ cristalline.

- **Détermination de la taille moyenne des cristallites**

Les propriétés physiques d'un matériau sont fonction surtout de sa structure et sa morphologie. La surface spécifique et la taille des cristallites d'un catalyseur sont des facteurs déterminants de son activité. Dans ce contexte et à partir du diffractogramme DRX de la phase $CuWO_4$ cristallisée, nous sommes intéressés de calculer approximativement la taille des particules de notre photocatalyseur à partir de calcul de Debye-Scherrer (équation II.2), en se basant sur l'analyse de certains pics les plus intenses. Les résultats de calcul sont illustrés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Taille moyenne des particules de la phase $CuWO_4$ obtenue

	$CuWO_4$					
2θ (°)	19,19	26,12	28,91	30,31	31,78	32,28
D (nm)	44,78	35,47	46,78	45,74	41,32	41,37
	D_{moy} (nm) = 42,57					

Les résultats montrent qu'on a pu élaborer des particules de composé $CuWO_4$ de tailles nanométriques.

III.3 Résultats des analyses photocatalytiques

III.3.1 Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est λmax= 655nm. Nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des différentes concentrations allant de 0,5 à 9mg.l^{-1}. Les résultats ainsi trouvés sont montrés dans la figure III.5.

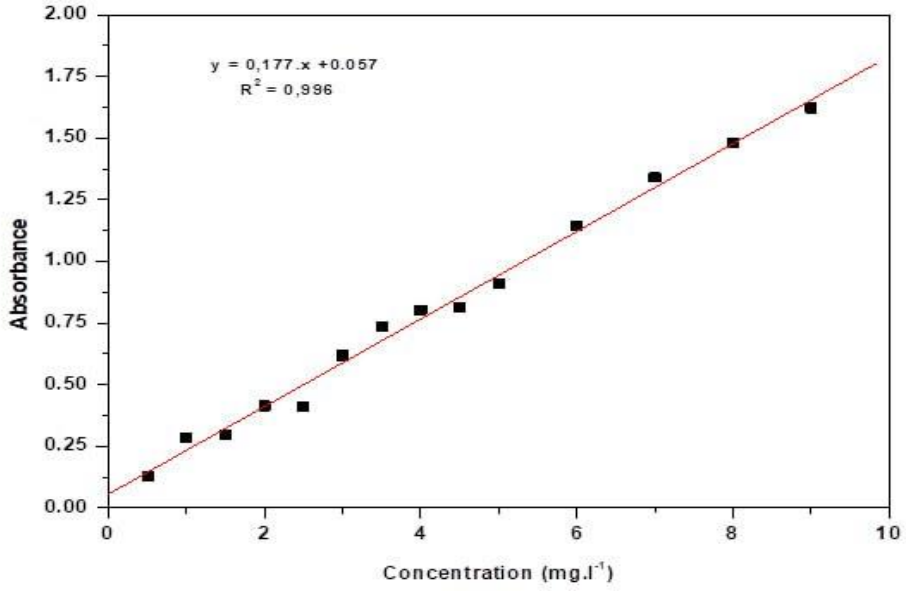


Figure III.5: Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène

La courbe obtenue présente une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du Bleu de Méthylène, décrite par l'équation **A = 0,177.C + 0,057**. Le coefficient de détermination élevé **(R^2 = 0,996)** témoigne d'une excellente corrélation entre les deux paramètres et confirme la qualité des mesures spectrophotométriques réalisées. La loi de Beer-Lambert est applicable dans l'intervalle de concentrations étudié

III.3.2 Activité photocatalytique de $CuWO_4$

Le tungstate de cuivre un semi-conducteur prometteur en photocatalyse. Dans cette étude, son activité photocatalytique est évaluée sous irradiation **LED** et solaire afin de comparer son efficacité et l'influence de la source lumineuse sur la dégradation des polluants.

III.3.2.1 Résultats photocatalytiques sous lampe LED (source artificielle)

Afin d'évaluer le pouvoir photocatalytique de la phase CuWO4 cristallisée sur la dégradation du bleu de méthylène, des expériences ont été réalisées dans des solutions préparées avec l'eau distillée en présence de 50 mg de photocatalyseur. Les résultats des absorbances ainsi que les taux de dégradation du bleu de méthylène sont montrés dans les figures III.6 et III.7.

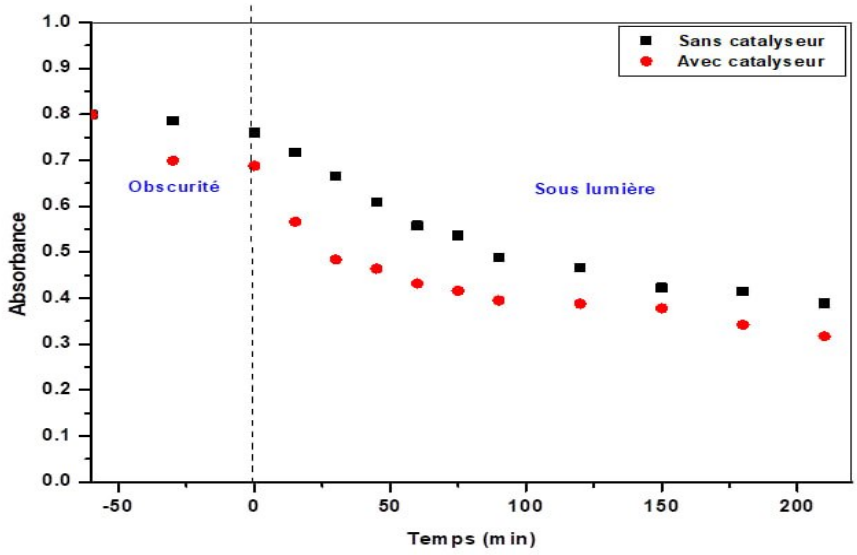


Figure III.6: Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous lumière artificielle (avec et sans catalyseur)

La première partie de la courbe correspond à la phase d'obscurité, avant l'allumage de la lampe. Cette étape permet d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption entre le polluant et la surface du catalyseur.

En présence du catalyseur, on observe une diminution de l'absorbance pendant l'obscurité. Cela indique qu'une partie du polluant est adsorbée à la surface du tungstate de cuivre. Cette valeur est estimée à environs **14%** de la masse initiale.

Après l'allumage de la lampe LED, l'absorbance diminue progressivement dans les deux cas. Cependant, la diminution est plus importante en présence du catalyseur. Cela montre que le tungstate de cuivre possède une activité photocatalytique sous irradiation LED. La dégradation du polluant est améliorée par la présence du catalyseur.

L'analyse des taux de dégradation α confirme l'activité photocatalytique du $CuWO_4$ sous illumination **LED,** bien que celle-ci reste modérée.

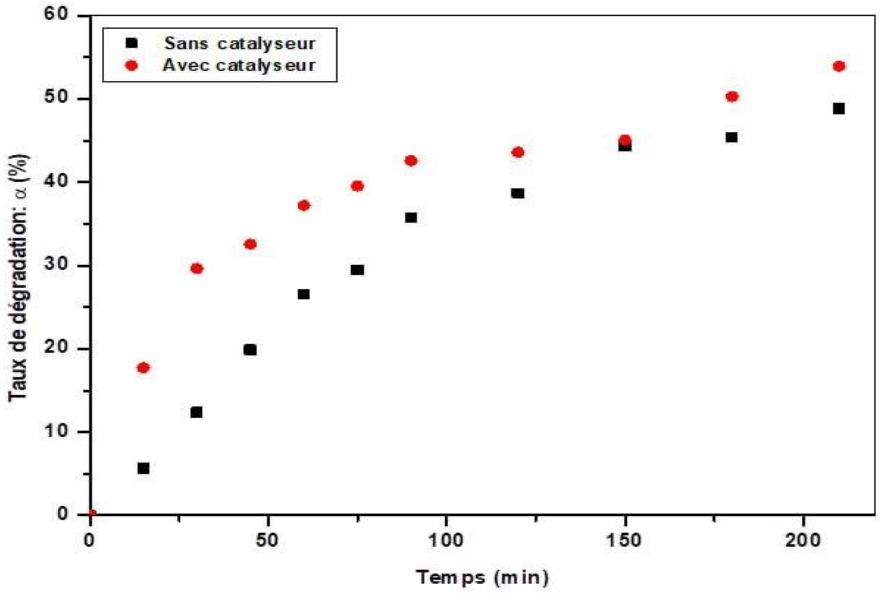


Figure III.7: évolution du taux de dégradation en fonction du temps

En présence du photocatalyseur, le taux de dégradation atteint environ **54 %** , alors qu'il est de **49 %** en absence. L'écart relativement faible suggère que, sous irradiation LED, la contribution spécifique du **$CuWO_4$** à la dégradation du polluant reste limitée. Cette observation peut s'expliquer par **:**

- La faible intensité lumineuse de la lampe LED par rapport au rayonnement solaire, limitant le nombre de photons disponibles pour l'activation du catalyseur.
- Probablement du taux élevé de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) dans le $CuWO_4$ pur, qui constitue l'une des limitations majeures de ce matériau lorsqu'il est utilisé seul.

III.3.2.2 Résultats photocatalytiques sous soleil (source naturelle)

Le même protocole a été utilisé mais cette fois ci en exposant nos solutions de bleu de méthylène, en absence et en présence du photocatalyseur $CuWO_4$, sous soleil (source naturelle). Les résultats d'absorbance et du taux de dégradation du bleu de méthylène sont illustrés dans les figures III.8 et III.9.

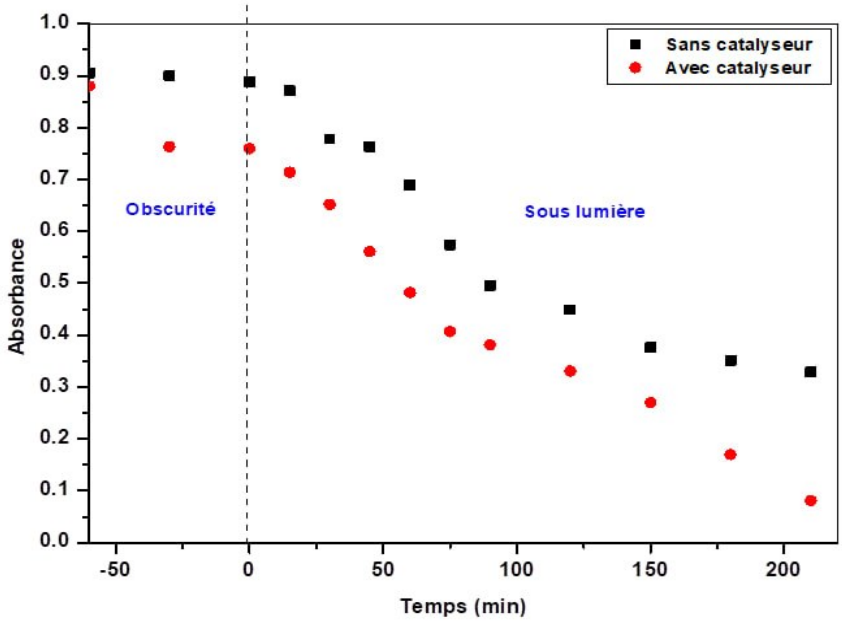


Figure III.8: Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous obscurité et sous irradiation lumineuse

Pendant l'étape d'obscurité, l'absorbance diminue légèrement en présence du catalyseur. Cette diminution est due à l'adsorption du polluant sur la surface du tungstate de cuivre. L'adsorption est une étape importante en photocatalyse, car elle favorise le contact entre les molécules du polluant et les sites actifs du catalyseur. La quantité adsorbée est d'environ 13% de la valeur initiale.

Après exposition au soleil, une diminution nette de l'absorbance est observée. Cette diminution est beaucoup plus importante en présence du catalyseur qu'en son absence.

Cela montre que le rayonnement solaire permet une activation plus efficace du tungstate de cuivre. Le soleil possède un spectre plus large et une intensité plus élevée que la lampe LED, ce qui favorise la génération des espèces réactives responsables de la photodégradation du polluant, comme les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ les radicaux superoxydes $O_2^{\bullet -}$.

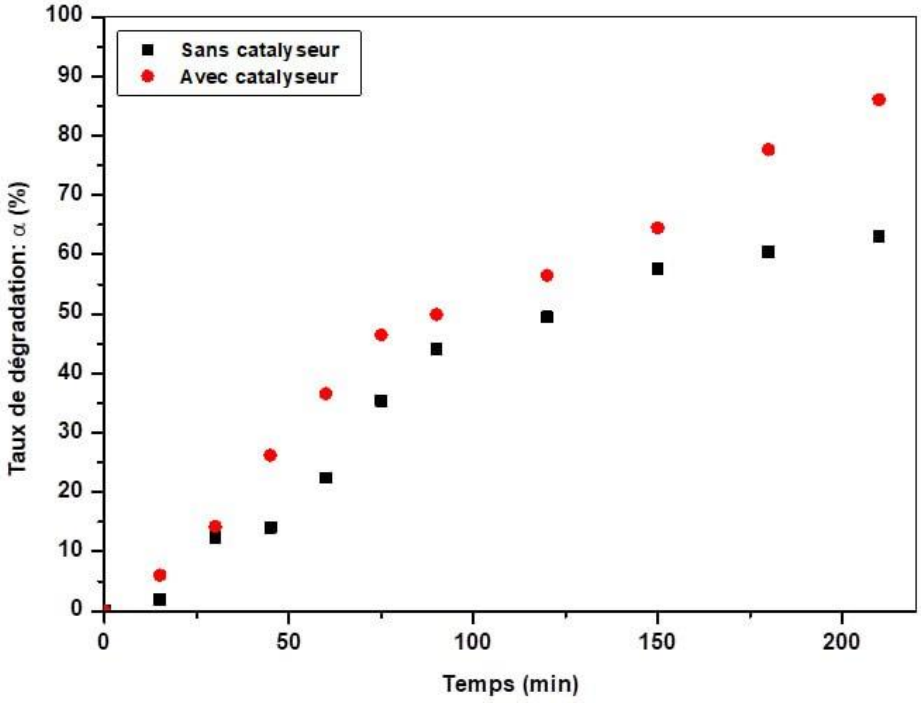


Figure III.9: Évolution du taux de dégradation en fonction du temps sous irradiation solaire.

Le taux de photodégradation augmente régulièrement avec le temps. En présence du catalyseur, la dégradation est nettement plus rapide et plus élevée qu'en absence du catalyseur.

Après **210 minutes** d'irradiation solaire, le taux de dégradation atteint environ **86 %** avec catalyseur, contre environ **63 %** sans catalyseur.

Cette différence importante montre que le tungstate de cuivre présente une bonne activité photocatalytique sous lumière solaire. La photodégradation sans catalyseur reste néanmoins significative, ce qui indique que le polluant peut aussi subir une photolyse directe sous irradiation solaire.

L'efficacité plus élevée sous soleil par rapport à la lampe LED peut être expliquée par la richesse du spectre solaire, qui contient des radiations capables d'exciter plus efficacement le catalyseur et de favoriser la formation des paires électron-trou **(e^- / h^+)**. Ces charges réagissent ensuite avec l'eau et l'oxygène dissous pour former des espèces oxydantes responsables de la dégradation du polluant.

III.3.2.3 Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CuWO_4$

Sur le plan cinétique, la dégradation du bleu de méthylène en présence de $CuWO_4$ suit généralement un modèle de pseudo-premier ordre, suivant l'équation simplifiée : $-\ln\frac{C}{C_0} = K.t \Rightarrow K = \frac{-\ln\frac{C}{C_0}}{t}$. La figure III.10 représente le tracé de $-\ln\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps d'exposition.

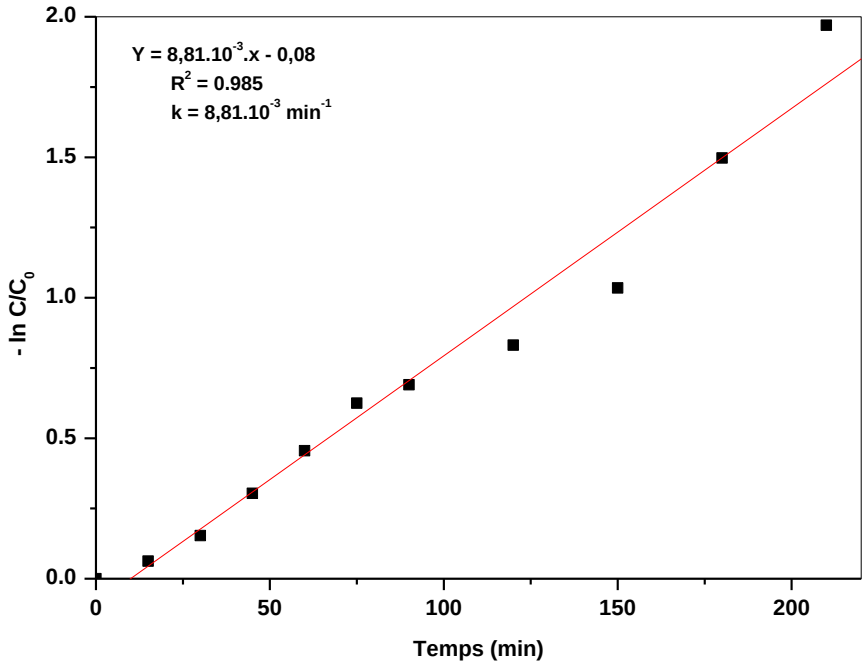


Figure III.10: Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CuWO_4$

La courbe est quasi linéaire avec un coefficient de régression proche de l'unité (R^2= 0,985), ce qui confirme un bon ajustement du modèle aux données expérimentales. La constante apparente de vitesse est de l'ordre $8{,}81\times10^{-3}$ min^{-1}.

III.3.2.4 Test de décoloration

La figure III.11 illustre des photos prises à des béchers contenant des solutions de bleu de méthylène, en absence (test blanc) et en présence de photocatalyseur, exposées au soleil pour une durée de 4h.



Figure III.11: : Comparaison visuelle de la décoloration de la solution après traitement par photolyse (à droite) et photocatalyse au $CuWO_4$ (à gauche).

La comparaison visuelle démontre l'efficacité du processus :

- En absence de photocatalyseur (photolyse), la solution reste bleue. La dégradation est inefficace.
- En présence du photocatalyseur (photocatalyse), la solution devienne un peu jaune, montrant ainsi la dégradation totale du bleu de méthylène et la formation par la suite des produits de dégradation. Ce qui montre la formation d'espèces réactives capables de dégrader les molécules du colorant.
- Ces résultats confirment le rôle du photocatalyseur dans l'amélioration du processus de dégradation et son potentiel pour le traitement des eaux polluées.

Conclusion générale

Les procédés d'oxydation avancée (POA) se révèlent être des solutions efficaces pour améliorer la dépollution et la désinfection des eaux. Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène se distingue comme une technologie prometteuse. La photocatalyse repose sur l'utilisation de semi-conducteurs activés par la lumière, qui catalysent des réactions capables de dégrader efficacement une large gamme de polluants organiques et inorganiques, tout en inactivant certains microorganismes. Les semi-conducteurs à large bande interdite sont particulièrement prisés pour leurs performances élevées dans ce domaine.

Dans le cadre de ce mémoire, le tungstate de cuivre $CuWO_4$ a été synthétisé, caractérisé, puis leur activité photocatalytique a été évaluée. L'étude approfondie des résultats a permis de mettre en évidence plusieurs conclusions essentielles, qui seront détaillées dans les parties suivantes :

- La synthèse de $CuWO_4$ a été par chimie douce, procédé économique et non coûteux, selon deux méthodes. La première méthode est une coprécipitation suivie d'un traitement thermique et la seconde méthode est la synthèse hydrothermale.

- L'analyse du photocatalyseur $CuWO_4$ par spectroscopie infrarouge (IR) a permis d'identifier ses différentes liaisons chimiques caractéristiques, correspond à la déformation des liaisons O-W-O et aux vibrations d'élongation de la liaison Cu-O.

- L'analyse par diffraction des rayons X, sur le précipité $CuWO_4$, montre la formation d'une phase complètement amorphe. Le traitement thermique prolongé, à 500°C et 600°C, favorise une cristallisation complète de la phase obtenue. Elle cristallise dans le système triclinique groupe d'espace *P*-1, avec les paramètres de maille suivant : a= 4,70953 Å ; b=5,84516 Å ; c=4,88492 Å ; α= 88,35°; β= 92,50° et γ= 97,20°. Les tailles de cristallites estimées par l'équation de Debye-Scherrer révèlent le caractère nanométrique de $CuWO_4$, la valeur moyenne est de l'ordre de 42 nm.

- En outre, les conditions hydrothermales à savoir la température de 200°C et le temps de réaction de 4 heures, apparaissent insuffisantes pour l'obtention d'une phase $CuWO_4$ cristalline.

- Les résultats de photocatalyse, montrent que la phase cristalline $CuWO_4$ est efficace pour la dégradation du bleu de méthylène 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. Le taux de dégradation peut atteint environ 86 % en présence du photocatalyseur.

- Le test qualitatif de décoloration montre une dégradation significative du bleu de méthylène, passant d'une couleur bleu foncé à une teinte claire.

- L'étude cinétique révèle une loi du premier ordre (R^2 = 0,985), pour les deux photocatalyseurs, avec des constantes de vitesse plus élevées sous forte intensité lumineuse. La constante apparente de vitesse est de l'ordre $8{,}81\times10^{-3}$ min^{-1}.

Pour des travaux futurs nous recommandons :

1. 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.

2. Tester l'efficacité de $CuWO_4$ sur une gamme plus large de polluants organiques et inorganiques, y compris les micropolluants émergents (pharmaceutiques, pesticides, etc.).

3. Pour un effet de synergisme, faire doper la matrice de CuWO4 par autre métaux de transition à savoir Zn, Cd, Ni……etc

4. Optimiser les conditions de synthèse ainsi que les conditions opératoires surtout la masse du photocatalyseur et le pH.

Référence

[1] J. W. Gibbs and H. A. Bumstead. Scientific papers of j. willard gibbs : thermodynamics. Longmans, Green and Company, 1906.2

[2] Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem , Etude comparative entre différents catalyseurs dans la dégradation photocatalytique d'un polluant, Présenté par MOKHTAR Amel & MOUSSA Fouzia

[3] J. W. Gibbs and H. A. Bumstead. Scientific papers of j. willard gibbs : thermodynamics. Longmans, Green and Company, 1906.2

[4] L'optique non linéaire et ses matériaux Propriétés optiques des semi-conducteurs et de leurs hétérostructures R. Planel Laboratoire de Microstructures et de Microélectronique (L2M), UPR-CNRS, BP. 107, 92225 Bagneux cedex, France

[5] K.DJERIOUAT, « Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions : GaInP/GaAs », Thèse de Magister, Université Tlemcen, (2010).

[6] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO2/SiO2 and photocatalysis for azo dyes, Appl. Catal. B30, 2001, 277-285.

[7] J.C Oliveira, Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène. Dégradation de chlorophénols et du 2,4-D, Thèse à l'Université de Lyon I, France, 1992.

[8] M. Muruganandham, M Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO2-suspension, Sol. Energ. Mat. Sol. C.81, 2004, 439-457.

[9] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 175, 2005, 29-38.

[10] S. Xie, X.Y. Liu, Y. Xia, J. Nano. Res., 8(2015) 82−96.

[11] N. Tian, Z. Zhou, S. Sun, Y. Ding, Z. Wang, J. Sci., 316(2007) 732-735.

[12] S.C. Buratto, E. Latocheski, D.C. de Oliveira, J.B. Domingos, J. Braz. Chem. Soc., 31(2020) 1078- 1085.

[13] L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang, J. Heliyon., 5(2019) e01165

[14] https://www.aquaportail.com/definition-13857-catalyse-heterogene.html.

[15] Cours de catalyse et applications Responsable : LAHMAR Hicham, Docteur de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B

[16] UNIVERSITE IBN KHALDOUN - TIARET Faculté des Sciences de la Matière Département de Chimie, Polycopie de Cours Procédé et Méthode de Préparation des Matériaux ,Dr Mohammed Badaoui

[17]Chimie des solides : une autre chimie ,Jean Rouxel professeur au collège de France , directeur de l'institut des matériaux de Nantes (LMN)

[18] AOUISSI Mohamed Lamine ; Mémoire magister ; Université Mohamed Khider Biskra ; 2015

[19] S. Saitzek. « Systemes multifonctionels de materiaux à base d'oxydes de cerium ou vanadium : capteur gaz ou emetteurs IR ». These de Docteur-Universite Sud Toulon- Var, (2005).

[20] S. KAZAOUI, « Etude diélectrique en hyperfréquences des céramiquesferroélectriques de de compositions dérivées de BaTiO3 ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1991).

[21] H. Simon, The Oxford Solid States Basics dont je me suis inspiré pour une partie des annexes.

[22] Berlioux N - Jacob JC - Gilloux JF

[23] Les techniques de caractérisation. file:///C:/Users/System32/Downloads/hassbgli528.pdf

[24] *Bijelic, A. et al. ChemTexts, 2018*

[25] Dr BENCHEKOR Hassiba. (2023a). Elimination d'un colorant par un biomatériau. *Mémoire de Fin D'études En Vue de L'obtention du Diplôme Master*.

[26] S.K. SRIVASTAVA, R. TYAGI ; Water Res. ; Vol.23; 1161-1165 ; (1989).

[27] G. AKAY, B. KESKINLER ; Water Res. Vol. 32, p717-726 ; (1998).

[28] E. LOPEZ, B. SOTO. Water Res. Vol.32; p1314-1322 ; (1998).

[29] N. AHALYA, T.V. RAMACHANDRE; Res. J. Chem. Environ. 7; 71-79; (2003).

[30] Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHALE; Dyes and Pigments; 37 ; (1998).

[31] H. BOUKHATEM ; Thèse de doctorat ; Université de Blida; (2018).

[32] Zhang, J. ; Tian, B. ; Wang, L. ; Xing, M. ; Lei, J. Mécanisme de photocatalyse. En photocatalyse ; Springer : Berlin/Heidelberg, Allemagne, 2018 ; Tome 11, p. 1-15. [Google Scholar] [CrossRef]

[33] Saravanan, R. ; Gracia, F. ; Stephen, A. Principes de base, mécanismes et défis de la photocatalyse. Dans les nanocomposites pour la photocatalyse induite par la lumière visible ; Springer : Berlin/Heidelberg, Allemagne, 2017 ; p. 19-40. [Google Scholar] [CrossRef]

[34] Schneider, J. ; Matsuoka, M. ; Takeuchi, M. ; Zhang, J. ; Horiuchi, Y. ; Anpo, M. ; Bahnemann, D.W. Comprendre la photocatalyse TiO2 : mécanismes et matériaux. Chimique. Tour. 2014, 114, 9919-9986. [Google Scholar] [Référence croisée]

[35] Mémoire de fin d'étude en master Intitulé :Synthèse, caractérisation et propriétés photocatalytiques de couches minces de TiO2. Université Mohamed khider Biskra

[36] Wafae Halim. Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO2 : M (M=Pd, Ag, Cu, Ni...) : caractérisation et applications en photocatalyse. Matériaux.Le Mans Université; Université Hassan II (Casablanca, Maroc), 2021. Français

[37] Roumayssaa Hazime. Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique : application aux pesticides. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. ⟨NNT : 2012LYO10343⟩. ⟨tel-01138083⟩

[38] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor Photocatalysis, Chem. Soc. Rev. 22, 1993, 417-425

[39] Mukhopadhyay, CLAravinda, D. BORISSON, W. FREYLAND, Electrode position of Ti from TiCL4 in the ionic methyl methyl-3-butyl-imidazolium bis (trifluoro methyl sulfone) imide at roomtemperature: étude sur la formation des phases par microscopie à effet tunnel électrochimique in situ, ElectrochimicaActa, (50), 1275-1281, (2005) p.10.

[40] V. ILIVE, D. TOMOVA; J. Photochem, Photobiol. A: Chem.; 159, 281-287; (2003).

[41] P. Parhi, T. Karthik and V. Manivannan, Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465, 380-386 .

[42] Y. Zhang, N. Holzwarth and R. Williams, Physical Review B, 1998, 57, 12738.

[43] Hu, X., Gao, D., Li, Y. *et al.* Fabrication of novel $CuWO_4$ nanoparticles (NPs) for photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. *SN Appl. Sci.* 1, 119 (2019). https://doi.org/10.1007/s42452-018-0113-9

[44] W. A. Harrison. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond Dover Publications, 1989

[45] Cours Physique des semi-conducteurs Fondamentaux , Capteurs à semi-conducteurs et applications, NOËL SERVAGENT

[46] Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. Recent Advances in Semiconductors for Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting. Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 7520–7535, DOI: 10.1039/C3CS60378 View Google Scholar)

عنوان المذكرة:

تحضير محفّز ضوئي قائم على تنغستات النحاس ($CuWO_4$) وتطبيقه في التحلل الضوئي لصبغة أزرق الميثيلين في وسط مائي.

اللقب : فشكار الإسم : هناء إناس المؤطر : التاوتي محمد بن عبدالله

اللقب : معطاالله الإسم : إسراء

ملخص: الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحضير وتوصيف مركب تنغستات النحاس($CuWO_4$) ، بالإضافة إلى تقييم خصائصه الفوتوكاتاليتيكية تجاه تفكك صبغة أزرق الميثيلين.

تم تحضير مركب $CuWO_4$ باستخدام طريقة بسيطة واقتصادية تُعرف بالكيمياء اللطيفة. سمح تحليل المطيافية بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) بتحديد الروابط الكيميائية المميزة، حيث تُعزى القمم إلى تشوه روابط(O–W–O) واهتزازات الاستطالة لرابطة.(Cu–O)

كما مكّنت التحاليل البنيوية باستخدام حيود الأشعة السينية (DRX) من تحديد الأطوار البلورية المتشكلة بدقة. وأظهرت أحجام البلورات المقدّرة بواسطة معادلة ديباي-شيرر الطابع النانوي لمركب$CuWO_4$ ، حيث بلغ متوسط الحجم حوالي 42 نانومتر.

في وجود هذه المواد الفوتوكاتاليتيكية، يمكن أن تصل نسبة تفكك أزرق الميثيلين إلى 86%، مع حركية تفاعل من المرتبة الأولى.

الكلمات المفتاحية: الفوتوكاتاليز، تنغستات النحاس، أزرق الميثيلين، العمليات الأكسدية المتقدمة(POA)

Memory title: Preparation of a copper tungstate ($CuWO_4$)-based photocatalyst and its application in the photodegradation of methylene blue in an aqueous medium.

Name: matallah First name: i s Directed by : TAOUTI Mohamed Benabdallah
Name: fechkeur First name:

Abstract: The main objective of this study is the synthesis and characterization of copper tungstate ($CuWO_4$), as well as the evaluation of its photocatalytic properties toward the degradation of methylene blue.The $CuWO_4$ compound was prepared using a simple and cost-effective method known as soft chemistry.Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy analysis enabled the identification of the characteristic chemical bonds, corresponding to the deformation of O–W–O bonds and the stretching vibrations of Cu–O bonds.Structural analyses carried out using X-ray diffraction (XRD) allowed for precise identification of the formed crystalline phases. The crystallite sizes estimated using the Debye–Scherrer equation revealed the nanometric nature of $CuWO_4$, with an average size of about 42 nm.In the presence of this photocatalyst, the degradation rate of methylene blue can reach up to 86%, following a first-order reaction kinetics.

Keywords: photocatalysis, copper tungstate, methylene blue, AOPs (Advanced Oxidation Processes)

Titre du mémoire : Élaboration de photocatalyseur à base de tungstate de cuivre ($CuWO_4$). Application à la photodégradation du bleu de méthylène en milieu aqueux

Nom: FECHKEUR Prénom: Hana Ines Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah
Nom: MATALLAH Prénom: Isra

Résumé : L'objectif principal de cette étude est la synthèse et la caractérisation du tungstate de cuivre $CuWO_4$, ainsi que l'évaluation de ses propriétés photocatalytiques vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène. Le composé $CuWO_4$ a été préparé par une méthode simple et économique, qui est la chimie douce. L'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a permis d'identifier ses différentes liaisons chimiques caractéristiques, correspond à la déformation des liaisons O-W-O et aux vibrations d'élongation de la liaison Cu-O. Les analyses structurales, réalisées par diffraction des rayons X (DRX), ont permis d'identifier avec précision les phases cristallines formées. Les tailles de cristallites estimées par l'équation de Debye-Scherrer révèlent le caractère nanométrique de $CuWO_4$, la valeur moyenne est de l'ordre de 42 nm. En présence de ces photocatalyseurs, le taux de dégradation du bleu de méthylène peut atteindre 86 %, avec une cinétique de réaction de premier ordre.

Mots clés : photocatalyse, tungstate de cuivre, bleu de méthylène, POA