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 : OTHMANI Mohammed Salah Eddine

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

UTILISATION DU TUNGSTATE DE CADMIUM ($CdWO_4$) SOUS IRRADIATION LUMINEUSE POUR LA DÉPOLLUTION DES EAUX

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. CHAREF Mahmoud	MCB	Président
Mr. TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Examinateur
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur
Mr. BOUZALEKH Mohamed Yacine		Co-Rapporteur

Année universitaire : 2025-2026



DÉDICACE

je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, qui ont consacré leur vie à mon éducation, à ma formation et à mon bien-être.

À mon père et à ma mère, qui ont veillé sur moi avec amour, patience et dévouement, qui ont consenti tant de sacrifices pour me voir réussir et qui n'ont jamais cessé de m'encourager dans les moments les plus difficiles.

Aucun mot ne saurait exprimer pleinement ma gratitude et mon profond respect envers eux.

Je dédie également ce travail à mes frères et sœurs, pour leur affection, leur soutien et leur présence à mes côtés.

À mes amis, qui ont partagé avec moi les moments de travail, de doute et de réussite.

Enfin, à toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin tout au long de mon parcours.

Avec tout mon amour, mon respect et ma reconnaissance.



Remercîment

Avant tout, je remercie Allah le Tout-Puissant pour Ses innombrables bienfaits, pour la santé, la force, la patience et la volonté qu'Il m'a accordées afin de mener à bien ce travail.

Je tiens à expressément remercier l'Université Ammar Telidji de Laghouat pour la qualité de la formation qu'elle m'a offerte tout au long de mon parcours académique.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à mon encadreur et Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM), Mr TAOUTI Mohamed Benabdallah, pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire, ainsi que pour son accompagnement précieux, sa grande disponibilité, ses conseils judicieux et son soutien constant durant la réalisation de ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Mr SAIDAT pour son soutien, sa bienveillance et son aide précieuse.

Je formule également mes vifs remerciements à mon co-encadreur, Mr BOUZALEK Yacine, pour ses conseils, son aide précieuse et son suivi rigoureux tout au long de ce projet.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme CHATA pour le temps qu'elle m'a accordé et ses précieux conseils

.

Je tiens à remercier chaleureusement les ingénieurs de laboratoire pour leur accueil, leur précieuse collaboration technique et leur entière disponibilité tout au long de nos travaux expérimentaux.

Je remercie aussi l'ensemble de mes enseignants qui ont contribué à ma formation et m'ont transmis leurs connaissances avec dévouement et professionnalisme.

Enfin, j'adresse mes plus vifs remerciements à mes parents, à mes frères et sœurs ainsi qu'à mes amis pour leur soutien moral, leurs encouragements constants et leur confiance tout au long de mes études.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, je témoigne ma sincère reconnaissance

SOMMAIR

Liste des abréviations……...…V

Liste des figures……VI

Liste des tableaux……..……VIII

Introduction générale……1

Chapitre I :Rappels Bibliographique

I.1 Pollution des eaux et méthodes de traitement ……..3

I.1.1 Définition ……3

I.1.2 Types de pollution de l'eau……..3

I.1.3 Impacts sur la santé et l'environnement ……4

I.1.4 Méthodes classiques de dépollution de l'eau ……5

I.1.5 Limites des techniques classiques……5

I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)……6

I.2.1 Notions fondamentales ……...6

I.2.2 Classification des procédés d'oxydation avancée ……..7

I.2.2.1 POA non photochimiques ……..7

I.2.2.2 POA photochimiques ……..……..8

I.2.3 Procédés d'oxydation avancée POA……9

I.3 Photocatalyse hétérogène……10

I.3.1 Principe et mécanisme général……10

I.3.2 Espèces réactives : radicaux hydroxyles et superoxyde……..…11

I.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse……...12

I.3.4 Acte photocatalytique et limitations…….. ……12

I.4 Semi-conducteurs photocatalytiques……..……13

I.4.1 Structure de bande et propriétés des semi-conducteurs……...13

I.4.2 Matériaux classiques : TiO_2 et ZnO……..14

I.4.3 Limites des photocatalyseurs classiques……14

I.4.4 Tungstates métalliques……14

SOMMAIR

I.5 Tungstate de cadmium ($CdWO_4$)……15
I.5.1 Présentation générale……15
I.5.2 Méthodes de synthèse……15
I.5.3 Structure cristalline de $CdWO_4$……15
I.5.4 Propriétés photocatalytiques de $CdWO_4$……16

Chapitre II :Partie expérimentale

II.1 Introduction……18
II.2 Produits chimiques et matériels utilisés……18
II.2.1 Produits chimiques……18
II.2.2 Matériels utilisés……18
II.3 Synthèse du tungstate de cadmium ($CdWO_4$)……19
II.3.1 Méthode de coprécipitation……19
II.3.2 Méthode hydrothermale……20
II.4 Techniques de caractérisation……21
II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)……21
II.4.2 Diffraction des Rayons X (DRX)……22
II.4.2.1 Principe……22
II.4.2.2 Appareillage……23
II.4.2.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites……23
II.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible……24
II.4.4 Détermination de l'énergie de Gap « Eg »……26
II.4.4.1 Introduction……26
II.4.4.2 Méthode de calcul……26
II.5. Test photocatalytique……28
II.5.1 Introduction……28
II.5.2 Objectifs de la manipulation……28
II.5.3 Choix de polluant……29
II.5.4 Protocol de travail……29

Chapitre III :Résultats et discussions

III.1 Introduction……31
III.2. Caractérisations spectroscopique et structurale du composé $CdWO_4$……31
III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)……31

SOMMAIR

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)……..32

III.3. Évaluation de l'activité photocatalytique……..…36

III.3.1. Introduction……36

III.3.2. Courbe d'étalonnage……..36

III.3.3. Activité photocatalytique de $CdWO_4$……..37

III.3.3.1. Résultats photocatalytiques sous lampe LED (source artificielle)……..37

III.3.3.2. Résultats photocatalytiques sous rayonnement solaire (source naturelle)……..39

III.3.3.3. Détermination des paramètres Cinétique de la photodégradation……...42

III.3.2.4 Test de décoloration……43

Conclusion générale……..44

Références bibliographies……46

I. Liste des abréviations

BET : Brunauer–Emmett–Teller

CB : Bande de conduction

$CdWO_4$: Tungstate de cadmium

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DBO_5 : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours

DRX : Diffraction des Rayons X

DRS : Spectroscopie de Réflectance Diffuse

e^- : Électron photogénéré

Eg : Énergie de bande interdite

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

h^+ : Trou photogénéré

L-H : Langmuir-Hinshelwood

MB : Bleu de méthylène

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MET : Microscopie Électronique en Transmission

MO : Orange de méthyle

MWO_4 : Tungstate de métal divalent

•OH : Radical hydroxyle

$O_2•^-$: Radical superoxyde

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

PZC : Point de Zéro Charge

RhB : Rhodamine B

TiO_2 : Dioxyde de titane

UV : Ultraviolet

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

VB : Bande de valence

XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X

ZnO : Oxyde de zinc

II. Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Liste du matériel utilisé……. 17

Chapitre III

Tableau III.1 : Taille moyenne des particules de la phase $CdWO_4$ obtenue…… 35

III. Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée…… 6

Figure I.2 : Principaux systèmes d'oxydation avancée et leur classification……... 7

Figure I.3 : Schéma illustrant la structure de bandes d'un semi-conducteur…… 10

Figure I.4 : Équations de formation des espèces réactives à la surface du photocatalyseur semi-conducteur…….. 11

Figure I.5 : étapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux…... 13

Figure I.6: Structure cristallographique de $CdWO_4$..... 15

Chapitre II

Figure II.1: Four tubulaire utilisé pour le traitement thermique…….. 19

Figure II.2: Bombe de minéralisation utilisée pour la synthèse hydrothermale…….. 20

Figure II.3: Spectromètre FTIR JASCO4200…….. 20

Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X……. 21

Figure II.5: Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN……... 22

Figure II.6 : Représentation schématique d'une raie de diffraction**……** 23

Figure II.7: Représentation schématique de la cellule……. 23

Figure II.8: Appareil UV-Visible utilisé…….. 25

Figure II.9: Méthode de Tauc pour la détermination de l'énergie de bande interdite.. 27

Figure II.10 : Molécule du bleu de méthylène……. 28

Figure II.11: Test photocatalytique Sous Lampe LED (A); Sous soleil (B)…… 29

Chapitre III

Figure III.1 : Spectre d'absorption FTIR du composé $CdWO_4$..... 30

Figure III.2 : Diffractogramme du composé CdWO4 obtenu par précipitation……... 31

Figure III.3: Profil de température du traitement thermique (Calcination) appliqué aux échantillons de $CdWO_4$..... 32

Liste des figures

Figure III.4 : Diffractogrammes du composé $CdWO_4$ traité à différentes températures…… 33

Figure III.5 : Diffractogrammes DRX du composé $CdWO_4$ obtenu par voie hydrothermale…… 34

Figure III.6: Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène…….. 36

Figure III.7: Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous lumière artificielle (avec et sans photocatalyseur)……... 37

Figure III.8: évolution du taux de dégradation en fonction du temps……. 38

Figure III.9: Évolution de l'absorbance sous obscurité et sous irradiation solaire……. 39

Figure III.10: Évolution du taux de dégradation en fonction du temps sous irradiation solaire……. 40

Figure III.11: Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CdWO_4$..... 41

Figure III.12 : Comparaison visuelle de la décoloration de la solution en absence (A) et en présence (B) du photocatalyseur $CdWO_4$……. 42

Introduction générale

L'eau constitue la ressource naturelle la plus indispensable à la vie sur Terre. Pourtant, la pression croissante exercée par l'essor démographique, le développement industriel et l'intensification agricole compromet chaque année un peu davantage la qualité des eaux de surface et souterraines **.** Parmi les contaminants les plus préoccupants figurent les colorants organiques synthétiques. Leur production mondiale dépasse 0,7 million de tonnes par an, et l'on estime que 10 à 15 % de cette quantité est rejetée directement dans les effluents industriels sans traitement adéquat**.** Ces molécules, dont beaucoup sont basées sur des noyaux aromatiques conjugués portant des groupements azo, anthraquinonique ou phtalocyanine, présentent une résistance remarquable à la dégradation biologique et sont détectables dans les milieux aquatiques à des concentrations de l'ordre du milligramme par litre **.**

Les procédés conventionnels de dépollution - adsorption sur charbon actif, coagulation-floculation, précipitation chimique, échange ionique, séparation membranaire ont largement démontré leur efficacité dans de nombreux contextes industriels. Leur limite commune réside cependant dans leur mode d'action : ils transfèrent le polluant d'une phase à une autre sans le détruire, générant des déchets secondaires qui requièrent un traitement ultérieur **.** Face à cet écueil, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont émergé dans les années 1980 comme une alternative prometteuse, fondée sur la production in situ de radicaux hydroxyles HO•, capables de minéraliser complètement les composés organiques les plus réfractaires en CO_2, H_2O et sels minéraux inoffensifs .

Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène occupe une place particulière. Elle repose sur l'activation d'un semi-conducteur solide par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite, générant des paires électron-trou à l'origine d'espèces radicalaires oxydantes. Le TiO_2, photocatalyseur de référence, souffre néanmoins d'une limitation fondamentale : son gap optique élevé ($E_g \approx 3{,}2$ eV) confine son absorption au domaine UV, qui ne représente que 4 à 5 % du spectre solaire. La recherche de matériaux alternatifs actifs sous rayonnement visible ou capables de valoriser le rayonnement solaire naturel constitue donc un axe de recherche majeur **.**

Dans ce contexte, les tungstates métalliques de formule MWO_4 ont suscité un intérêt croissant ces dernières années. Selon le rayon ionique du cation M, ces matériaux adoptent soit la structure scheelite (M = Ca, Sr, Ba, Pb), soit la structure wolframite (M = Cd, Mn, Fe, Zn, Cu, Co), avec des propriétés optiques et électroniques modulables. Plusieurs membres de cette

famille ont démontré une activité photocatalytique prometteuse pour la dégradation de colorants organiques **.**

Le tungstate de cadmium $CdWO_4$, cristallisant dans la structure wolframite monoclinique (groupe d'espace P2/c), est un matériau reconnu de longue date pour ses propriétés physiques. Son potentiel en photocatalyse reste à ce jour peu exploré. Sa bande de valence, dominée par les orbitales O 2p hybridées avec Cd 4d, et sa bande de conduction constituée des orbitales vides W 5d, offrent des positions énergétiques thermodynamiquement compatibles avec la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'eau, conditions nécessaires à la génération d'espèces radicalaires actives **.**

Ce travail s'inscrit dans cette dynamique et a pour objectif la synthèse, la caractérisation et l'évaluation photocatalytique de $CdWO_4$ élaboré par deux voies de chimie douce : la coprécipitation chimique suivie d'une calcination à différentes températures (400, 500 et 600 °C), et la synthèse hydrothermale sous autoclave à 200 °C.

Le mémoire est structuré en trois chapitres complémentaires :

- Le premier chapitre constitue une revue bibliographique couvrant la problématique de la pollution des eaux par les colorants organiques, les procédés d'oxydation avancée, les principes de la photocatalyse hétérogène, les propriétés des semi-conducteurs photocatalytiques et, plus spécifiquement, les propriétés structurales et photocatalytiques du tungstate de cadmium.
- Le deuxième chapitre détaille la partie expérimentale : les protocoles de synthèse mis en œuvre et les techniques de caractérisation employées (DRX, IRTF, spectrophotométrie UV-Visible), ainsi que le dispositif expérimental d'évaluation photocatalytique.
- Le troisième chapitre présente et discute l'ensemble des résultats obtenus : identification et caractérisation structurale des phases synthétisées, puis évaluation de leurs performances photocatalytiques pour la dégradation du bleu de méthylène sous lampe UV artificielle et sous lumière solaire naturelle, accompagnée d'une analyse cinétique comparative.

Chapitre I :Rappels bibliographies

I.1 Pollution des eaux et méthodes de traitement

I.1.1 Définition

La pollution de l'eau désigne toute modification physique, chimique ou biologique de la composition naturelle d'une masse d'eau, résultant de l'introduction de substances étrangères d'origine anthropique ou naturelle. Cette altération rend l'eau impropre à ses usages ordinaires : alimentation humaine, irrigation agricole, usage industriel ou maintien des équilibres écologiques aquatiques. La notion de pollution est donc relative aux usages considérés et aux seuils de tolérance fixés par les réglementations nationales et internationales [1].

À l'échelle mondiale, la pression exercée sur les ressources hydriques ne cesse de s'intensifier. Selon les données de la FAO, 70 % des prélèvements d'eau douce sont destinés à l'agriculture, 19 % aux besoins industriels et 11 % aux usages domestiques urbains. La croissance quasi exponentielle de la population humaine, conjuguée à l'intensification des activités agricoles et industrielles, entraîne une augmentation continue de la demande en eau douce, tandis que les ressources disponibles restent fixes ou se dégradent sous l'effet des changements climatiques **[1].**

Face à cette situation, la protection des ressources naturelles en eau et le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux usées sont devenus des enjeux environnementaux centraux du XXIe siècle. Les rejets industriels non traités constituent aujourd'hui l'une des sources de contamination les plus préoccupantes, en raison de la diversité et de la persistance des polluants qu'ils véhiculent **[2].**

I.1.2 Types de polluants

Les polluants sont extrêmement variés dans leur nature chimique, leur origine et leur comportement dans le milieu récepteur. On les regroupe classiquement en trois grandes catégories.

- Les polluants organiques représentent la classe la plus étudiée dans le contexte du traitement des eaux industrielles. Ils comprennent les colorants synthétiques, les pesticides et herbicides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les médicaments, ainsi que les détergents et tensioactifs. Les colorants organiques occupent une place particulière : leur production mondiale dépasse 0,7 million de tonnes par an, et l'on estime que 10 à 15 % de cette quantité est rejetée directement dans les effluents sans traitement préalable, en raison des pertes lors des procédés de teinture **[3-4]**. Ces

composés sont utilisés à grande échelle dans les industries textile, papier, cuir, cosmétique, alimentaire et pharmaceutique. Leur structure chimique, souvent basée sur des noyaux aromatiques conjugués portant des groupements azo (–N=N–), anthraquinonique ou phtalocyanine, leur confère une grande stabilité et une résistance notable à la dégradation par les voies biologiques conventionnelles **[2].**

- Les polluants inorganiques englobent les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, chrome hexavalent, arsenic), les nitrates et phosphates d'origine agricole, les fluorures, les cyanures et les sels dissous en excès. Ces composés sont issus principalement de l'industrie minière et métallurgique, de la galvanoplastie, des engrais chimiques et des effluents de certaines industries chimiques. Leur dangerosité tient à leur caractère non biodégradable et à leur tendance à se bioaccumuler tout au long des chaînes trophiques, atteignant des concentrations dangereuses dans les organismes supérieurs **[5].**
- Les polluants biologiques (bactéries pathogènes, virus entériques, parasites protozoaires) proviennent essentiellement des rejets d'eaux usées domestiques insuffisamment traitées et des eaux de ruissellement agricole. Ils constituent un risque sanitaire immédiat dans les zones à faible couverture en assainissement et sont à l'origine de nombreuses maladies hydriques (choléra, typhoïde, hépatite A) **[1].**

Parmi l'ensemble de ces polluants, les colorants organiques concentrent une part importante de la recherche en traitement des eaux. Ils sont détectables à des concentrations très faibles (1 mg/L suffit pour colorer visiblement un cours d'eau), résistants à la biodégradation et potentiellement mutagènes ou cancérigènes pour les organismes aquatiques et l'homme **[3].**

I.1.3 Impacts sur la santé et l'environnement

Sur le plan écologique, les colorants absorbent et diffusent le rayonnement solaire dans la colonne d'eau, réduisant la transparence et limitant la photosynthèse des végétaux aquatiques. Cette perturbation entraîne une diminution de la teneur en oxygène dissous, provoquant des phénomènes d'eutrophisation et d'hypoxie défavorables à la faune aquatique. Certains colorants azoïques se fragmentent sous l'action de bactéries anaérobies en amines aromatiques dont la toxicité et le potentiel mutagène sont documentés. Les métaux lourds, quant à eux, se fixent sur les sédiments et s'intègrent dans les réseaux trophiques, causant des intoxications chroniques chez les poissons, les oiseaux piscivores et, in fine, chez l'homme **[4].**

Pour la santé humaine, l'exposition chronique à des eaux contaminées par des colorants industriels est associée à des irritations cutanées, des pathologies respiratoires, des troubles hépatiques et rénaux, ainsi que des effets cancérigènes à long terme. Le bleu de méthylène (BM), colorant cationique thiazinique couramment utilisé comme polluant modèle dans les

études de dépollution, provoque à forte dose une méthémoglobinémie, des effets neurotoxiques et des troubles gastro-intestinaux **[2].** Le rhodamine B, autre colorant de référence, est classé comme potentiellement cancérigène et présente une forte résistance à la dégradation dans les conditions environnementales naturelles **[5].**

La persistance de ces composés dans l'environnement est aggravée par leur résistance aux traitements biologiques conventionnels des stations d'épuration, conçues principalement pour éliminer la matière organique biodégradable et les nutriments, mais inefficaces face aux molécules aromatiques stables **[6].**

I.1.4 Méthodes classiques de dépollution de l'eau

Face à la diversité et à la persistance des polluants aquatiques, plusieurs procédés de traitement conventionnels ont été développés et mis en œuvre à différentes échelles.

L'adsorption sur charbon actif (CA) ou sur des matériaux naturels comme les zéolites, l'argile et la bentonite, est l'une des techniques les plus répandues pour l'élimination des colorants. Elle repose sur l'interaction physico-chimique entre les molécules de polluant et la surface du matériau adsorbant, gouvernée par des forces de Van der Waals, des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène. Le charbon actif est particulièrement efficace grâce à sa très grande surface spécifique (500 à 1500 m^2/g) et sa porosité développée. Cependant, cette technique génère un adsorbant saturé en polluants qui nécessite une régénération thermique ou chimique coûteuse, ou une élimination en tant que déchet dangereux **[6].**

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique qui consiste à déstabiliser les colloïdes et particules en suspension par ajout de coagulants (sels d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, sels ferriques $FeCl_3$) neutralisant les charges de surface, puis à favoriser leur agrégation en flocs macroscopiques séparables par décantation ou filtration. Ce procédé est efficace pour les matières en suspension et certains colorants colloïdaux, mais peu performant pour les colorants dissous. Il génère des volumes importants de boues chargées en polluants concentrés, dont l'élimination représente un coût supplémentaire et un risque environnemental secondaire **[7].**

La précipitation chimique est principalement utilisée pour l'élimination des métaux lourds et de certains anions. Les polluants sont convertis en composés insolubles (hydroxydes, sulfures, carbonates) par ajustement du pH, puis séparés par sédimentation. Son efficacité est bonne pour les métaux (rendements supérieurs à 99 % pour Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} en conditions optimales), mais elle est peu adaptée aux polluants organiques dissous **[5].**

L'échange ionique utilise des résines synthétiques portant des groupements ioniques échangeables pour retirer sélectivement des ions de la solution. Les résines cationiques échangent leurs ions H^+ ou Na^+ contre des cations polluants (métaux lourds, colorants cationiques), tandis que les résines anioniques agissent sur les anions. Ce procédé offre de hauts rendements et permet la récupération des polluants échangés, mais son coût d'investissement et de régénération est élevé **[6].**

La séparation membranaire regroupe plusieurs procédés différenciés par la taille des pores de la membrane et la pression appliquée : microfiltration (0,1–10 µm), ultrafiltration (0,001–0,1 µm), nanofiltration (< 0,001 µm) et osmose inverse. Ces technologies offrent des rendements d'élimination très élevés, y compris pour les micropolluants organiques et les métaux dissous. Cependant, les coûts d'investissement, d'exploitation (consommation énergétique, remplacement des membranes) et de gestion des concentrats restent élevés, limitant leur déploiement à grande échelle dans les pays en développement **[7].**

I.1.5 Limites des techniques classiques

Malgré leur efficacité dans de nombreuses applications, les méthodes conventionnelles présentent des limitations importantes qui justifient le développement d'alternatives plus performantes.

Le problème fondamental de la majorité de ces procédés est qu'ils transfèrent le polluant d'une phase à une autre, de la phase aqueuse vers un adsorbant solide. Le polluant reste donc présent dans l'environnement sous une forme différente, et son traitement final nécessite une étape supplémentaire souvent coûteuse et génératrice de risques secondaires **[6].**

Des préoccupations économiques limitent l'application de plusieurs de ces procédés dans les pays à revenus intermédiaires : le coût du charbon actif, la gestion des membranes ou la régénération des résines représentent des charges difficiles à absorber pour des industries de taille modeste. C'est précisément pour répondre à ces limitations que les procédés d'oxydation avancée ont été développés, avec comme objectif la destruction totale des polluants plutôt que leur simple transfert de phase **[7].**

I.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.1 Notions fondamentales

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont été définis pour la première fois par Glaze, Kang et Chapin en 1987 comme des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et conduisant à la production en quantité suffisante de radicaux hydroxyles

(HO•) pour dégrader les polluants organiques réfractaires. Le radical hydroxyle est un oxydant extrêmement puissant, avec un potentiel standard d'oxydation de 2,80 V/ENH, dépassé uniquement par le fluor (3,06 V/ENH). Sa réactivité non sélective lui permet d'oxyder la quasi-totalité des composés organiques, y compris les molécules aromatiques les plus stables, conduisant à leur minéralisation complète en CO_2, H_2O et sels minéraux inoffensifs **[5].** La figure I.1 représente l'évolution annuelle des études sur les procédés d'oxydation avancée.

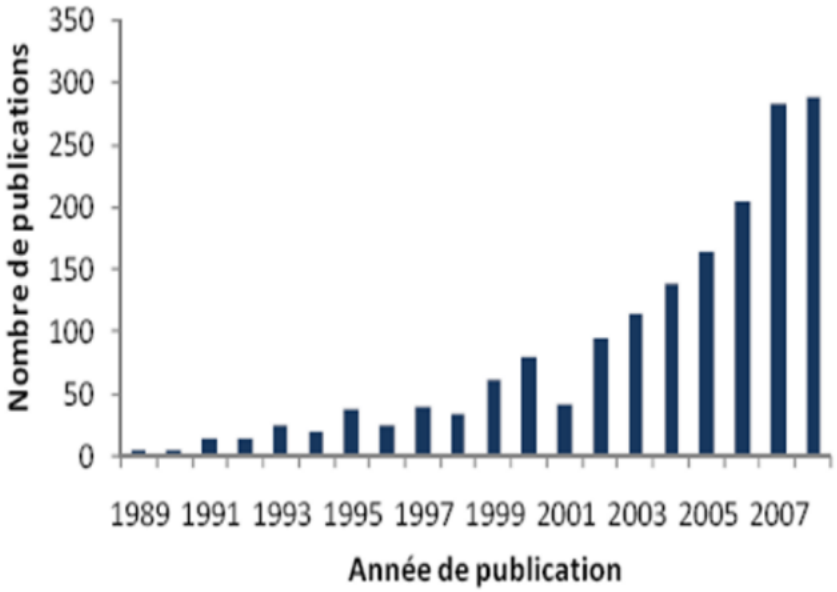


Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée **[8].**

I.2.2 Classification des procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent diverses voies pour la production de radicaux hydroxyles : activation catalytique, électrochimique ou photochimique. La figure I.2 regroupe les principaux systèmes selon ses modes d'activation **[6]**.

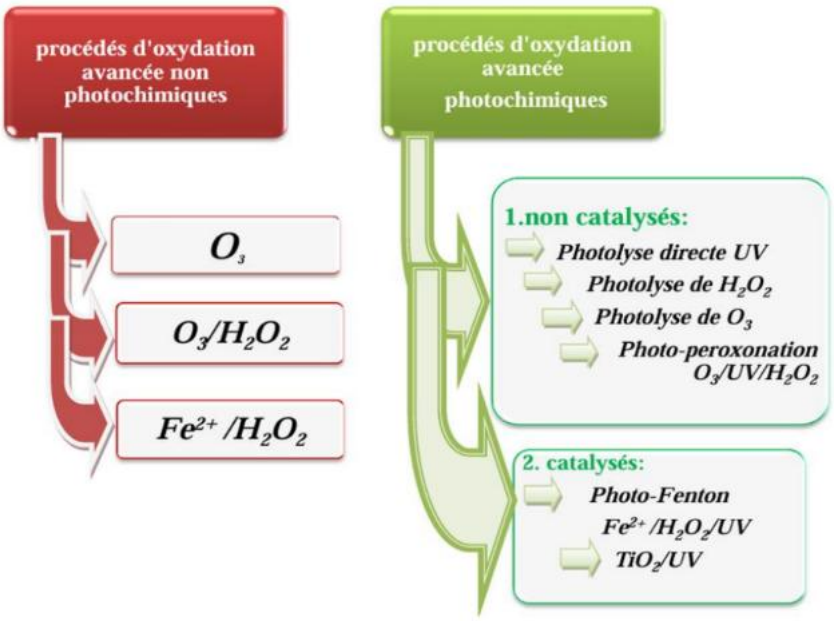


Figure I.2 : Principaux systèmes d'oxydation avancée et leur classification **[6]**.

On distingue deux grandes familles : les POA non photochimiques et les POA photochimiques.

I.2.2.1 POA non photochimiques

A. Procédé d'ozonation (O_3)

L'ozone moléculaire (O_3) est un oxydant puissant (E° = 2,07 V/ENH) capable de dégrader une large gamme de composés organiques par deux voies concurrentes : l'attaque électrophile directe de O_3 sur les liaisons insaturées des alcènes et des cycles aromatiques, et la voie radicalaire résultant de la décomposition de l'ozone en milieu basique, qui génère des radicaux $HO^{\bullet}$ plus réactifs. L'instabilité de l'ozone impose sa production sur site, immédiatement avant utilisation. Bien que les effluents chargés en colorants réactifs, basiques ou acides soient décolorés rapidement, une minéralisation complète par ozonation seule s'avère difficile à atteindre, et certains colorants dispersés ou soufrés résistent efficacement à cette technique **[6]**.

B. Procédé de peroxonation (H_2O_2/O_3)

Le couplage du peroxyde d'hydrogène à l'ozone accroît la production de radicaux hydroxyles via la réaction :

$$O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\ HO^{\bullet} + O_2 \text{.....I.1}$$

Les radicaux $HO^{\bullet}$ ainsi générés sont les principaux agents oxydants de ce procédé. Son efficacité sur les composés aromatiques est supérieure à celle de l'ozonation seule, car la voie radicalaire prend nettement le dessus sur l'attaque électrophile directe de l'ozone **[6]**.

C. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Le procédé Fenton repose sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux en milieu acide (pH optimal 2–4) :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^{-} \text{ ……I.2}$$

Les radicaux hydroxyles produits attaquent les substrats organiques par arrachement d'hydrogène ou addition électrophile. Ce procédé est économique et facile à mettre en œuvre, mais il nécessite un ajustement précis du pH et génère des boues de fer en fin de traitement, qui constituent un déchet secondaire à gérer **[6]**.

I.2.2.2 POA photochimiques

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée couplent une source d'irradiation lumineuse à des réactifs chimiques ou à un catalyseur solide. On distingue les procédés non catalysés et les procédés catalysés.

I.2.2.2.1 POA photochimiques non catalysés

A. Photolyse directe (UV seule)

La photolyse directe consiste à irradier le milieu réactionnel par un rayonnement UV de longueur d'onde choisie pour que l'énergie des photons soit absorbée directement par les molécules polluantes. Un photon à 254 nm représente environ 4,89 eV, énergie suffisante pour provoquer des ruptures homolytiques ou hétérolytiques des liaisons chimiques d'une molécule organique R, conduisant à sa fragmentation **[8]**. En présence d'oxygène dissous, les radicaux organiques R• formés réagissent avec O_2 pour générer des radicaux peroxyles ROO• qui poursuivent la chaîne d'oxydation. Cette technique présente toutefois des inconvénients : son efficacité reste limitée, son spectre d'action est restreint aux composés absorbants entre 200 et 300 nm, et elle est peu adaptée aux mélanges complexes de polluants **[8]**.

B. Photolyse H_2O_2/UV

Ce procédé améliore la photolyse directe par l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel. La photolyse de H_2O_2 sous rayonnement UV (longueurs d'onde 200–280 nm) génère directement des radicaux hydroxyles :

$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ HO\bullet$**……I.3**

Les réactions en chaîne qui suivent conduisent à la dégradation des substrats organiques. L'efficacité de ce procédé est très sensible à la concentration en H_2O_2 : il existe une valeur optimale au-delà de laquelle un effet inhibiteur apparaît, car H_2O_2 en excès devient lui-même piégeur de radicaux **[8]**.

C. Photolyse O_3/UV

Le procédé O_3/UV est largement utilisé dans la production d'eau potable pour éliminer les polluants organiques toxiques et inactiver les microorganismes. Sous irradiation UV, l'ozone absorbe les photons et se décompose en oxygène singulet et molécule d'O_2. En solution aqueuse, cette décomposition conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon la séquence réactionnelle **[8]** :

$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$**…….I.4**

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ HO\bullet$**……I.5**

D. Photo-peroxonation (O_3/H_2O_2/UV)

Le couplage des trois agents — ozone, peroxyde d'hydrogène et rayonnement UV — assure une décomposition de l'ozone plus rapide et plus complète que les deux procédés précédents pris séparément, d'où une production accrue de radicaux HO•. Ce procédé cumule en effet plusieurs voies de formation des radicaux et offre de ce fait une plus grande polyvalence. Ses applications restent néanmoins limitées aux cas spécifiques justifiant son coût élevé, lié notamment à la nécessité d'une dissolution efficace du gaz O_3 **[8]**.

I.2.2.2.2 POA photochimiques catalysés

A. Photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV)

Le procédé photo-Fenton couple la réaction de Fenton classique à une irradiation UV/Visible. L'apport photonique assure la régénération des ions Fe^{2+} à partir des ions Fe^{3+} produits lors de la réaction de Fenton (photoréduction de Fe^{3+}), ce qui augmente considérablement la vitesse globale de production des radicaux HO• par rapport au Fenton seul. L'efficacité de ce procédé dépend des concentrations en Fe^{3+} et H_2O_2, ainsi que de l'intensité lumineuse **[6]**.

B. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite, générant des paires électron-trou à sa surface. À la surface de TiO_2 irradié par UV ($\lambda < 400$ nm), les trous oxydent les molécules d'eau et les ions OH^- adsorbés en radicaux HO•, tandis que les électrons réduisent l'oxygène dissous en radicaux superoxydes $O_2^{\bullet -}$. Ces espèces réactives dégradent ensuite les polluants organiques adsorbés jusqu'à leur minéralisation complète **[6]**.

I.2.3 Avantages des POA dans la dépollution de l'eau

Les POA présentent plusieurs avantages décisifs par rapport aux procédés conventionnels. Ils permettent la minéralisation totale des polluants organiques en CO_2, H_2O et sels minéraux sans production de boues secondaires. Leur spectre d'action est très large, couvrant des composés structurellement très différents, y compris les molécules réfractaires aux traitements biologiques. Ils peuvent être combinés entre eux pour traiter des matrices complexes. La photocatalyse solaire, en particulier, peut fonctionner sans apport de réactifs chimiques coûteux, ce qui représente un avantage économique considérable dans le contexte algérien, caractérisé par un ensoleillement moyen de 2 500 heures par an **[1]**.

I.3 Photocatalyse hétérogène

I.3.1 Principe et mécanisme général

La photocatalyse hétérogène est fondée sur la capacité d'un semi-conducteur solide à absorber des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite E_g ($E_g = E_c - E_v$). Cette absorption provoque le passage d'électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), créant simultanément des lacunes électroniques appelées trous (h^+) dans la bande de valence. Il en résulte un système oxydoréducteur, où les électrons constituent des sites de réduction et les trous des sites d'oxydation **[9]**.

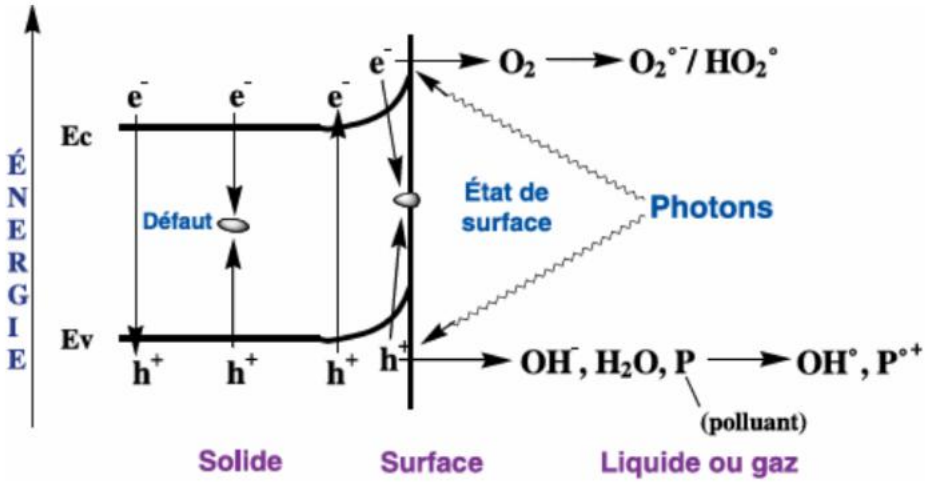


Figure I.3 : Schéma illustrant la structure de bandes d'un semi-conducteur **[9]**.

Si leur durée de vie le permet avant recombinaison, les électrons photogénérés sont transférés vers des accepteurs d'électrons adsorbés à la surface, tandis que les trous sont comblés par des donneurs d'électrons. L'oxygène moléculaire dissous O_2 est l'accepteur d'électron le plus courant en milieu aqueux aéré. Sa réduction par les électrons de la BC conduit à la formation du radical anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$, ou de sa forme protonée le radical hydroperoxyle $HO_2^{\bullet}$ (pKa = 4,7) en milieu acide. Ces espèces, moins réactives que $HO^{\bullet}$, peuvent néanmoins réagir entre elles ou avec d'autres intermédiaires pour former H_2O_2, qui se décompose à son tour en radicaux hydroxyles **[9]**.

La voie la plus directe de formation de $HO^{\bullet}$ est l'oxydation par les trous h^+ des molécules d'eau et des ions OH^- adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce radical, parmi les plus réactifs et les moins sélectifs, attaque la plupart des molécules organiques en produisant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2, amorçant une cascade d'oxydation **[9]**. Les composés organiques P dont le potentiel rédox est supérieur à celui de la BV peuvent eux-mêmes se comporter en donneurs d'électrons, conduisant à la formation d'un radical cation $P^{\bullet +}$ susceptible de réagir ensuite avec H_2O, $O_2^{\bullet -}$ ou O_2 **[9]**. Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des polluants adsorbés, dont l'objectif final est la minéralisation complète. La figure I.4 résume l'ensemble des équations de formation des espèces réactives à la surface du semi-conducteur.

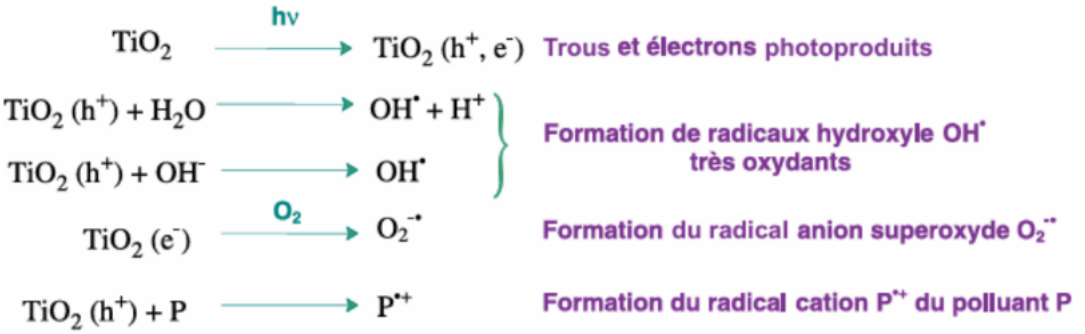


Figure I.4 : Équations de formation des espèces réactives à la surface du photocatalyseur semi-conducteur **[9]**.

I.3.2 Espèces réactives : radicaux hydroxyles et superoxyde

Les **radicaux hydroxyles (HO•)**, formés par oxydation de l'eau et des ions OH^- de surface par les trous photogénérés, sont l'espèce centrale de la photocatalyse. Leur potentiel d'oxydation de 2,80 V/ENH leur confère une réactivité non sélective vis-à-vis de la quasi-totalité des composés organiques.

Les **radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet -}$)**, issus de la réduction de O_2 par les électrons de la BC, jouent un rôle double : d'une part, ils participent directement à l'oxydation de certains substrats ; d'autre part, ils amorcent une cascade réactionnelle vers H_2O_2 puis HO•, amplifiant la production d'espèces oxydantes. Leur rôle de piège à électrons est indispensable pour retarder la recombinaison des porteurs de charge **[10]**.

I.3.3 Facteurs influençant la photocatalyse

Les principaux facteurs opératoires gouvernant la cinétique de dégradation photocatalytique sont les suivants **[11]** :

La **concentration en catalyseur** conditionne le nombre de sites actifs disponibles. Au-dessus d'une valeur optimale (généralement 0,5 à 2 g/L), l'excès de particules opacifie la suspension et limite la pénétration du rayonnement.

La **concentration initiale du polluant** gouverne la cinétique : d'ordre un apparent à faible concentration, elle tend vers l'ordre zéro à haute concentration lorsque la surface est saturée.

Le **pH** agit sur la charge de surface du catalyseur et l'état d'ionisation du polluant. Pour le bleu de méthylène (colorant cationique), un pH basique favorise l'adsorption et la disponibilité des ions OH^-.

Le **flux lumineux** détermine le taux de génération des paires e^-/h^+ : la vitesse est proportionnelle à l'intensité à faible flux, puis à sa racine carrée à fort flux.

La **taille des particules** et la **structure cristalline** influencent la surface active et le taux de recombinaison.

La **température**, peu influente entre 20 et 80 °C, peut affecter indirectement la solubilité de O_2.

Le **débit** dans les réacteurs en flux conditionne le temps de contact entre le polluant et le catalyseur irradié.

I.3.4 Acte photocatalytique et limitations

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).

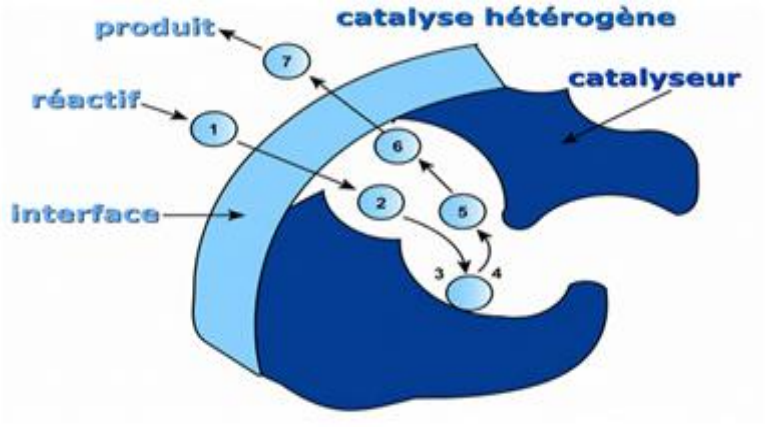


Figure I.5 : étapes d'un cycle catalytique pour un catalyseur hétérogène poreux **[14].**

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].**

I.4 Semi-conducteurs photocatalytiques

I.4.1 Structure de bande et propriétés des semi-conducteurs

Un semi-conducteur présente une conductivité électrique intermédiaire entre celle des métaux et des isolants. Sa structure électronique se caractérise par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite Eg comprise entre 0,5 et 4 eV. Pour un usage photocatalytique, le semi-conducteur doit être :

- Capable d'absorber la lumière visible et/ou UV,
- Etre biologiquement et chimiquement inerte,
- Photostable,
- Peu coûteux,
- Et présenter des niveaux de bandes thermodynamiquement adaptés à l'oxydation de l'eau et à la réduction de l'oxygène **[11]**.

I.4.2 Matériaux classiques : TiO_2 et ZnO

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous trois formes allotropiques : anatase (Eg = 3,2 eV), rutile (Eg = 3,0 eV) et brookite (Eg = 3,3 eV). La phase anatase est la plus photocatalytiquement active. Le TiO_2 Degussa P25 (70 % anatase / 30 % rutile) est la référence internationale pour les comparaisons de performance, grâce à l'effet de jonction entre les deux phases qui ralentit la recombinaison des porteurs. La grande stabilité chimique de TiO_2 en milieu aqueux, sa non-toxicité et son faible coût en font le photocatalyseur de référence, dont la supériorité a été établie par rapport à ZrO_2, MoO_3, CdS, SnO_2 et Fe_2O_3 pour la dégradation de nombreux polluants **[11]**.

L'oxyde de zinc (ZnO, Eg = 3,37 eV) présente une mobilité électronique nettement supérieure à celle de TiO_2 (155 $cm^2/V{\cdot}s$). Son activité photocatalytique est comparable dans certaines conditions, mais sa dissolution partielle en milieu acide et sa photocorrosion sous UV prolongé limitent sa durabilité **[10]**.

I.4.3 Limites des photocatalyseurs classiques

La limitation fondamentale partagée par TiO_2 et ZnO est leur bande interdite large (Eg ≈ 3,2–3,4 eV), confinant leur absorption au domaine UV qui ne représente que 4 à 5 % de l'énergie solaire incidente, contre 43 % pour le visible (400–700 nm). Des stratégies de

modification ont été explorées telles que le dopage anionique (N, C, S, F), dopage par des métaux de transition (Fe, Cr, V), couplage avec d'autres semi-conducteurs, dépôt de nanoparticules métalliques nobles. La recherche de semi-conducteurs intrinsèquement actifs sous lumière visible constitue donc un axe de développement majeur **[11]**.

I.4.4 Tungstates métalliques

Les tungstates constituent une famille étendue de matériaux inorganiques de formule générale MWO_4, aux propriétés optiques et électroniques remarquables exploitées en photoluminescence, dans les scintillateurs, les applications micro-ondes, les fibres optiques et la catalyse **[12]**. La structure cristalline dépend du rayon ionique du cation M : les grands cations (Ba^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}) donnent la structure **scheelite** (tétragonale, WO_4^{2-} tétraédrique), tandis que les petits cations (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}) adoptent la structure **wolframite** (monoclinique, WO_6 octaédrique distordu) **[12]**. Plusieurs membres de cette famille ont démontré une activité photocatalytique prometteuse :

- $SrWO_4$ pour le BM, la rhodamine B et le méthylorange
- $CuWO_4$ ($Eg \approx 2,67$ eV) avec un taux de dégradation du BM de 96,3 % en 120 min sous irradiation solaire directe
- $MnWO_4$, $FeWO_4$ et $ZnWO_4$ dans diverses conditions **[13].**

I.5 Tungstate de cadmium ($CdWO_4$)

I.5.1 Présentation générale

Le tungstate de cadmium $CdWO_4$ est reconnu depuis plusieurs décennies comme un excellent scintillateur (rendement d'environ 20 photons/keV, densité 7,9 g/cm³), utilisé dans les tomographes médicaux et les détecteurs de sécurité industrielle **[14]**. Son potentiel en photocatalyse demeure relativement inexploré par rapport à d'autres tungstates, ce qui en fait un sujet d'étude original et justifie pleinement le présent travail.

I.5.2 Méthodes de synthèse

La **méthode solide-solide** (calcination de CdO et WO_3 à 700–900 °C) est simple et économique, mais conduit à des cristallites de grande taille et une surface spécifique faible (< 5 m²/g) **[12]**.

La **méthode hydrothermale** (autoclave, 120–200 °C, 12–48 h) permet d'obtenir des morphologies contrôlées (nanofils, nanotiges, nano-plaquettes) de haute qualité cristalline et de surface active élevée **[14]**.

La **coprécipitation** (mélange de Cd^{2+} et WO_4^{2-} en solution, suivi d'une calcination à 400–600 °C) est accessible et conduit à des nanoparticules de 20 à 70 nm **[13]**.

La **méthode sol-gel** offre un contrôle fin de la stœchiométrie à l'échelle moléculaire, avec des surfaces spécifiques intermédiaires (10–50 m^2/g) **[12]**.

I.5.3 Structure cristalline de $CdWO_4$

$CdWO_4$ cristallise dans la structure wolframite monoclinique (groupe d'espace P2/c, n° 13, Z = 2). Les paramètres de maille affinés sont : a = 5,027 Å, b = 5,861 Å, c = 5,079 Å, β = 91,47°, volume V = 149,6 $Å^3$, densité théorique 7,99 g/cm^3 **[14]**. Les octaèdres WO_6 et CdO_6 partagent des arêtes pour former des chaînes infinies alternées parallèles à l'axe c.

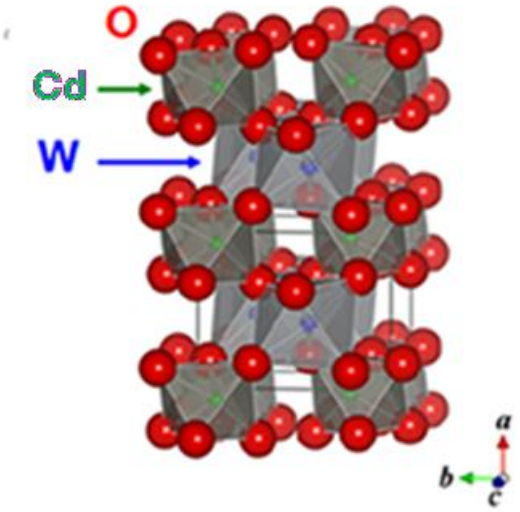


Figure I.6: Structure cristallographique de $CdWO_4$.

I.5.4 Propriétés photocatalytiques de $CdWO_4$

La bande de valence de $CdWO_4$ est dominée par les orbitales 2p (O) hybridées avec 4d (Cd), et la bande de conduction par les orbitales vides 5d (W). Le bas de la BC se situe à environ −0,5 V vs ENH et le sommet de la BV à environ +3,5 V vs ENH (pour Eg = 4,0 eV) **[14]**. Ces positions sont thermodynamiquement compatibles avec la réduction de O_2 en $O_2^{\bullet-}$ ($E° = -0,33$ V) par les électrons et l'oxydation de H_2O en $HO^{\bullet}$ ($E° = +2,80$ V) par les trous. Des études ont documenté une activité photocatalytique de $CdWO_4$ sous irradiation UV pour la dégradation du BM, avec des cinétiques de premier ordre. Un pH basique (9–11) favorise la dégradation en milieu riche en ions OH^-, et la présence d'oxygène dissous est indispensable **[13]**.

Chapitre II :Partie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble des protocoles d'élaboration du tungstate de cadmium $CdWO_4$ et les techniques de caractérisation structurales et spectroscopiques utilisées dans cette étude. Le dispositif mis en place pour l'évaluation de l'activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène (BM) est également décrit en détail.

Les techniques de caractérisations mises en œuvre sont :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectrophotométrie UV-Visible

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés

II.2.1 Produits chimiques

Les réactifs utilisés au cours de ce travail sont listés ci-dessous.

- Nitrate de cadmium tétrahydraté : $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (M = 308,47 g/mol)
- Tungstate de sodium dihydraté : $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (M = 329,85 g/mol)
- Bleu de méthylène (BM, $C_{16}H_{18}ClN_3S$), colorant cationique thiazinique, utilisé comme polluant organique modèle

II.2.2 Matériels utilisés

Le tableau II.1 répertorie l'ensemble des appareils et matériels utilisés au cours de ce travail.

Tableau II.1 : Liste du matériel utilisé

Matériel / Appareil	Caractéristiques / Marque	Localisation
Balance électronique de précision	Précision 10^{-4} g	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Plaque à agitation magnétique	Vitesse réglable	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Étuve de séchage	Réglable jusqu'à 200°C	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Four tubulaire	Nabertherm	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Centrifugeuse	3500 rpm	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Diffractomètre DRX	PANALYTICAL EMPYREAN (Kα Cu, λ = 1,5406 Å)	PTAPC, Laghouat
Spectromètre IRTF	JASCO 4200, domaine 400–4000 cm^{-1}	Labo. LPCM, Univ. Laghouat
Spectrophotomètre UV-Visible	SECOMAM	Labo. LPCM, Univ. Laghouat

II.3 Synthèse du tungstate de cadmium ($CdWO_4$)

Le tungstate de cadmium a été préparé par chimie douce selon deux méthodes : La méthode de coprécipitation en voie aqueuse à température ambiante, suivie d'un traitement thermique à des températures variables et la méthode hydrothermale. La chimie douce présente l'avantage d'être simple, rapide, économique et de permettre l'obtention de poudres nanométriques sans équipements spécifiques à haute pression.

II.3.1 Méthode de coprécipitation

Le principe repose sur la réaction de double décomposition entre une solution d'ions Cd^{2+} et une solution d'ions WO_4^{2-}. En mélangeant ces deux solutions dans des proportions stœchiométriques, le tungstate de cadmium précipite quasi instantanément selon la réaction :

$$Cd(NO_3)_2.4H_2O + Na_2WO_4.2H_2O \rightarrow CdWO_4 \downarrow +2NaNO_3 + 6H_2O \ldots\ldots\ldots \textbf{II.1}$$

Deux solutions ont été préparées séparément dans de l'eau distillée :

- **S_1** : 0,9254 g (soit 3.10^{-3} mole) de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ dissous dans 25 mL d'eau distillée.
- **S_2** : 0,9896 g de (soit 3.10^{-3} mole) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dissous dans 25 mL d'eau distillée.

La solution **S_1** est versée lentement dans la solution **S_2** maintenue sous agitation magnétique constante à température ambiante. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 30 minutes supplémentaires afin d'assurer une réaction complète et une dispersion homogène du précipité. Le précipité obtenu est ensuite filtré sous vide, lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les ions NO_3^- et Na^+ résiduels, puis séché à l'étuve à 100 °C pendant 2 heures. La poudre blanche obtenue constitue le précurseur amorphe de $CdWO_4$, notée échantillon « précipité ».

Le précipité blanc obtenu, après filtration et séchage, est encore amorphe ou faiblement cristallisé. Un traitement thermique est indispensable pour cristalliser la phase wolframite pure.

- **Traitement thermique**

Afin de cristalliser la phase wolframite et d'étudier l'effet de la température sur la qualité cristalline et les propriétés photocatalytiques de $CdWO_4$, la poudre précipitée a été calcinée à trois températures différentes dans un four tubulaire : T = 400 °C, 500 °C et 600 °C

Pour chaque traitement, la montée en température s'effectue à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à la température cible, maintenue en isotherme pendant 4 heures (pour donner aux molécules une bonne chance de se disperser), suivie d'un refroidissement lent sous courant d'air jusqu'à la température ambiante.



Figure II.1: Four tubulaire utilisé pour le traitement thermique

II.3.2 Méthode hydrothermale

Un réacteur téflon de 45 mL a été rempli d'un mélange en proportions équimolaires de Nitrate de cadmium et de tungstate de sodium. On ajoute une quantité d'eau à ce mélange, à condition qu'elle ne dépasse pas les deux tiers de la capacité du réacteur pour éviter toute surpression causée par la dilution de la solution. L'autoclave est en acier inoxydable qui contient le réacteur. Ces autoclaves sont prévus pour effectuer des processus de synthèse hydrothermale sous très haute pression et très haute température. L'autoclave est placé dans une étuve préchauffée à la température de 200°C pendant 4h. Une fois la réaction hydrothermale achevée, l'autoclave est extrait de l'étuve puis soumis à deux protocoles distincts de refroidissement:

- Soit par immersion dans de l'eau froide (Refroidissement rapide)
- Soit à l'air ambiant / sous courant d'air (Refroidissement lent)

Les précipités de $CdWO_4$ obtenus sous forme de poudres sont soigneusement lavés à l'eau distillée séparés par filtration, puis séchés à l'étuve à une température de 100°C pendant 2 h. La figure II.2 montre le récipient fermé où se passe la réaction.

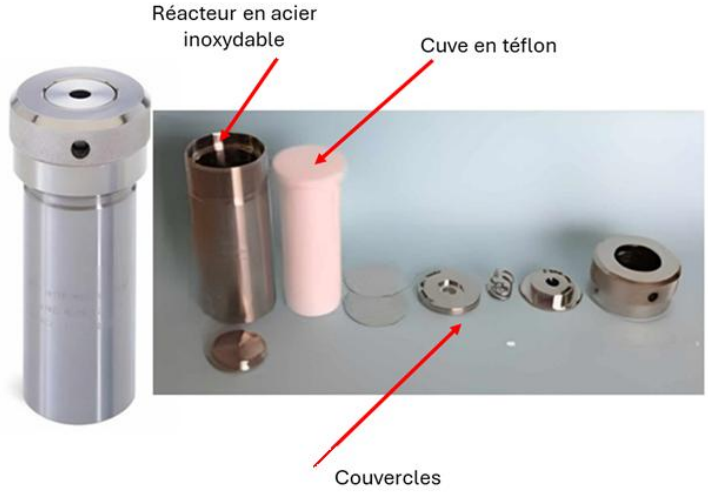


Figure II.2: Bombe de minéralisation utilisée pour la synthèse hydrothermale.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique non destructrice permettant d'identifier les liaisons chimiques et les fonctions présentes dans un matériau. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une liaison, la molécule absorbe le rayonnement et l'on enregistre une diminution de l'intensité transmise.

Le spectre infrarouge de $CdWO_4$ a été enregistré sur un spectromètre FTIR de marque JASCO 4200 (Figure II.3) dans le domaine 400–4000 cm^{-1}. Les pastilles d'analyse ont été préparées par mélange de la poudre de $CdWO_4$ avec du bromure de potassium (KBr), pour un rapport massique d'environ 1/100, puis comprimées sous presse hydraulique.



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.

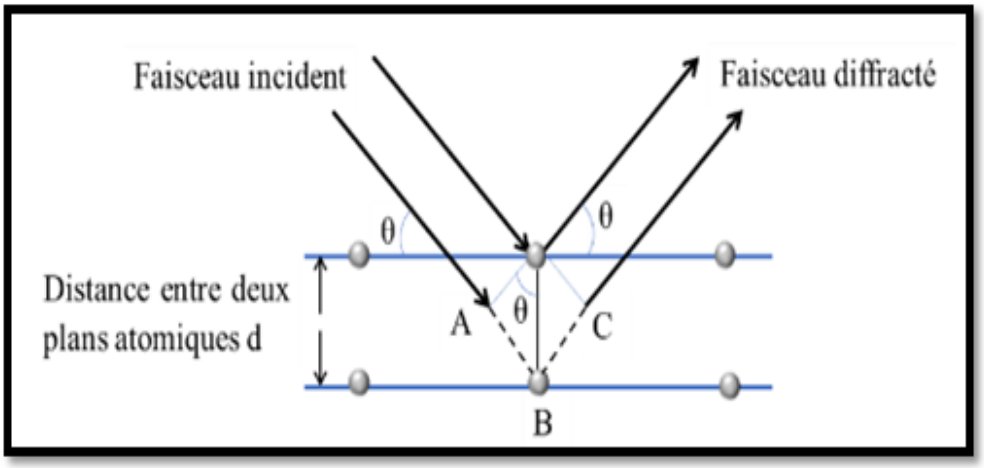


Figure II.4 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

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

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

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).

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad \text{.....II.3}$$

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

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

θ : Angle de diffraction (radian)

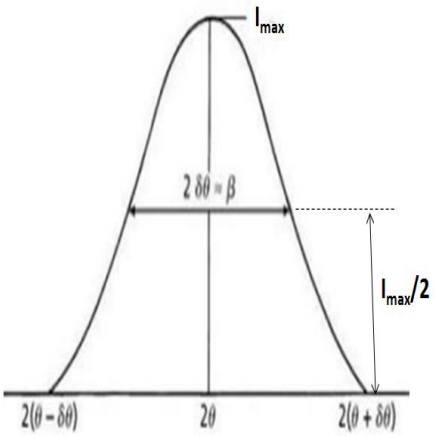


Figure II.6 : Représentation schématique d'une raie de diffraction**.**

II.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ε et de la longueur du trajet optique

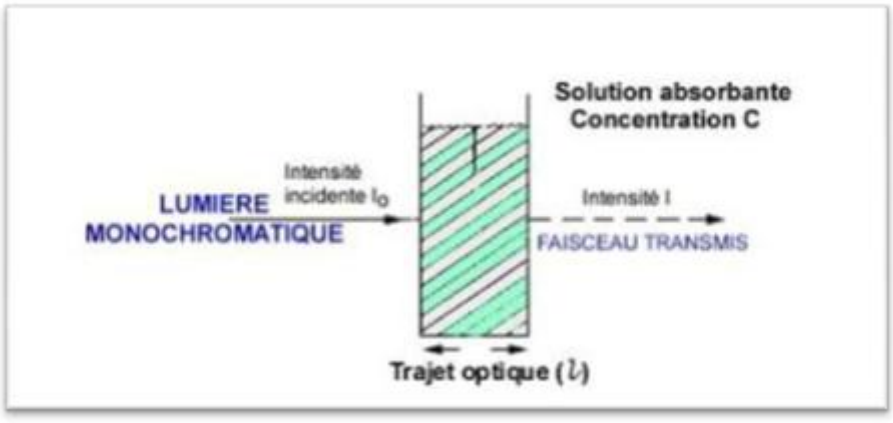


Figure II.7: Représentation schématique de la cellule

L'absorbance A est définie comme suit :

$$A = Log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -LogT \quad \text{.....II.4}$$

La transmittance T est définie par la relation suivante :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{.....II.5}$$

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).

$$A = Log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.l.C \quad \text{.....II.6}$$

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 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 $CdWO_4$, 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 :

$$h\nu = \frac{hC}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(nm)} \text{ .....II.7}$$

- **Calcul du coefficient d'absorption**

On calcule le coefficient d'absorption : α

$$\alpha = \frac{2,303}{L}.A \text{ .....II.8}$$

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.9**
  - Dans le cas indirect, on utilise : $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ **.....II.10**

- **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).

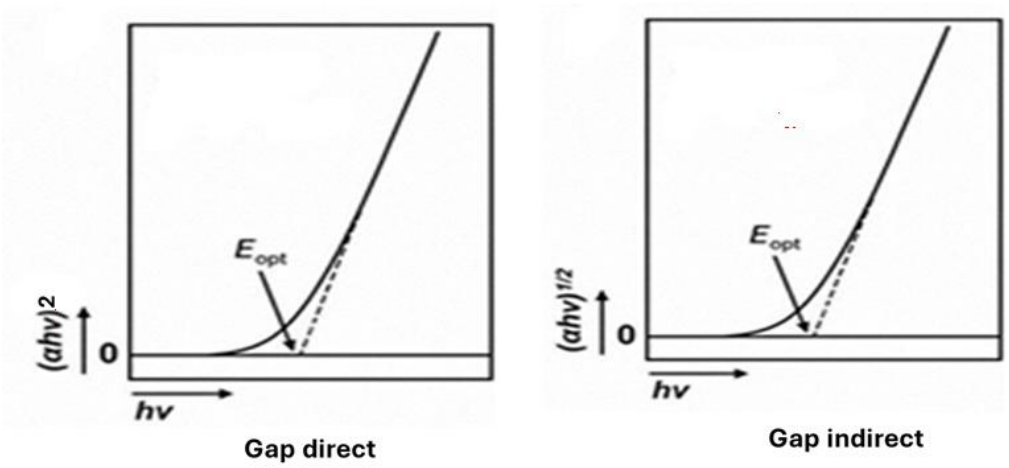


Figure II.9: Méthode de Tauc pour la détermination de l'énergie de bande interdite.

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.

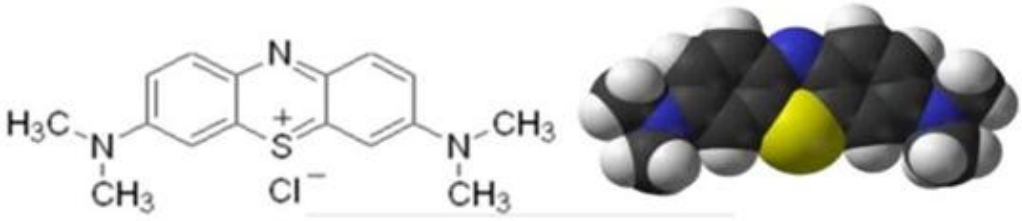


Figure II.10 : Molécule du bleu de méthylène

II.5.4 Protocol de travail

Le test de photodégradation, réalisé en absence et en présence du photocatalyseur **$CdWO_4$**, 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 (BM) 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 **$CdWO_4$** 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.11**

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

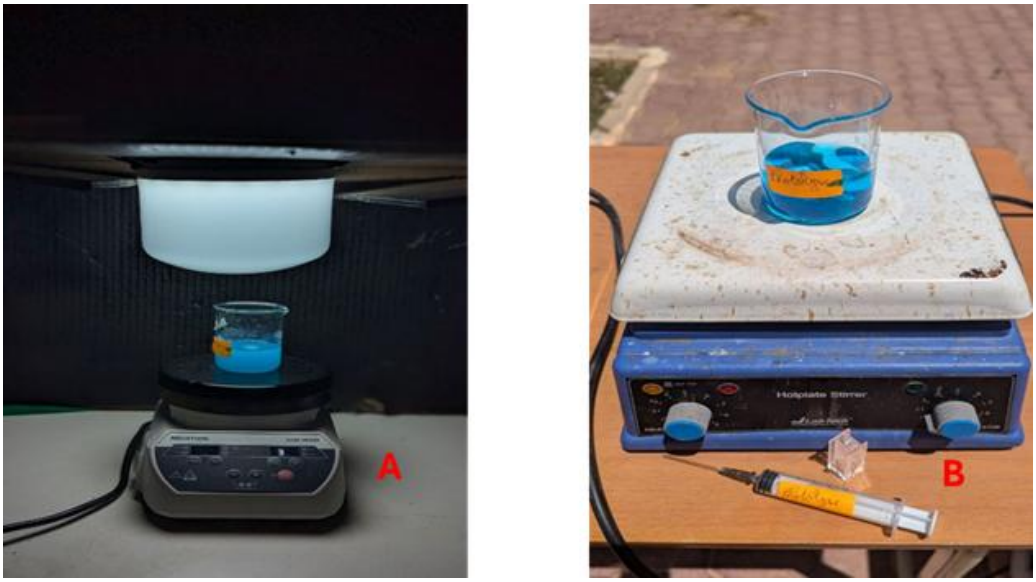


Figure II.11: Test photocatalytique Sous Lampe LED (A); Sous soleil (B)

Chapitre III :Résultats et discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre regroupe et analyse l'ensemble des résultats obtenus lors de la synthèse et de la caractérisation du tungstate de cadmium $CdWO_4$. Deux voies d'élaboration ont été explorées : la coprécipitation chimique suivie de calcination à différentes températures (400, 500 et 600 °C), et la synthèse hydrothermale. Les échantillons ainsi produits ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène a ensuite été évaluée sous deux sources d'irradiation distinctes : une lampe LED (60 W) et la lumière solaire naturelle. Les résultats sont présentés et discutés simultanément pour faciliter leur interprétation.

III.2. Caractérisations spectroscopique et structurale du composé $CdWO_4$

III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Des analyses par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été enregistrées dans la gamme allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} afin de confirmer les groupements fonctionnels présents dans le réseau de $CdWO_4$. Cette analyse a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques caractéristiques du matériau (Figure III.1).

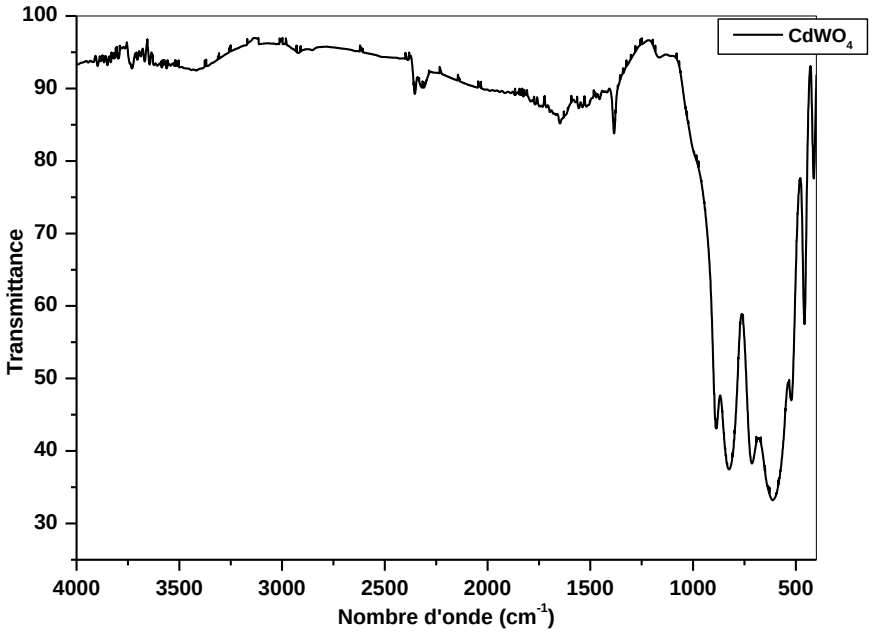


Figure III.1 : Spectre d'absorption FTIR du composé $CdWO_4$

Le spectre révèle des bandes d'absorption fondamentales, caractéristiques des modes de vibration du réseau $CdWO_4$:

- **Région 1620 cm^{-1} et 3430 cm^{-1} :** Ces bandes correspondent respectivement aux vibrations de déformation $\delta_{O\text{-}H}$ et d'élongation O-H des molécules d'eau physisorbées. L'absence de bande intense vers 1384 cm^{-1}(groupements nitrates NO_3^- confirme la haute pureté de nos échantillons.
- **Bandes entre 700 cm^{-1} et 860 cm^{-1}:** Ces bandes intenses correspondent aux vibrations d'élongation (stretching modes) des liaisons W-O au sein des octaèdres WO_6, signant la formation de la phase Wolframite.
- **Bandes entre 500 cm^{-1} et 650 cm^{-1}:** Elles sont attribuées aux vibrations de déformation complexes et de pontage des liaisons mixtes W-O-W.
- **Bande vers 410 cm^{-1} - 460 cm^{-1} :** Cette absorption est assignée aux vibrations d'élongation de la liaison métal-oxygène Cd-O.

III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse, par diffraction des rayons X sur poudre du composé obtenu par précipitation, montre qu'il est partiellement cristallisé. L'absence de pics fins indique que la précipitation directe ne permet pas d'obtenir un ordre cristallin à longue distance (Figure III.2).

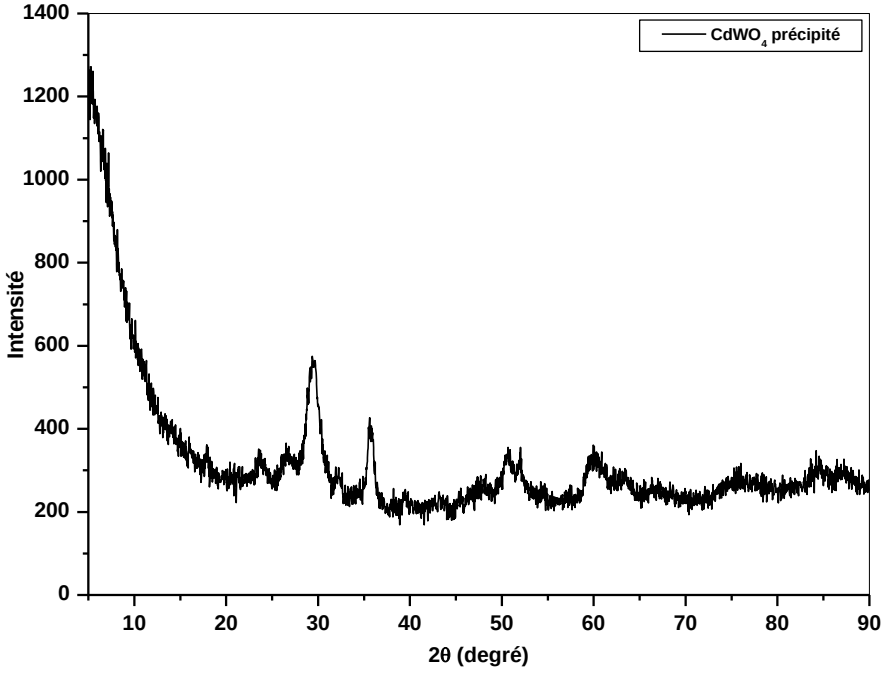


Figure III.2 : Diffractogramme du composé CdWO4 obtenu par précipitation

Afin d'obtenir la phase cristalline CdWO4, 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.

En ce qui concerne le traitement thermique, nous avons effectué une montée et une descente en température selon le profil illustré dans la figure III.3

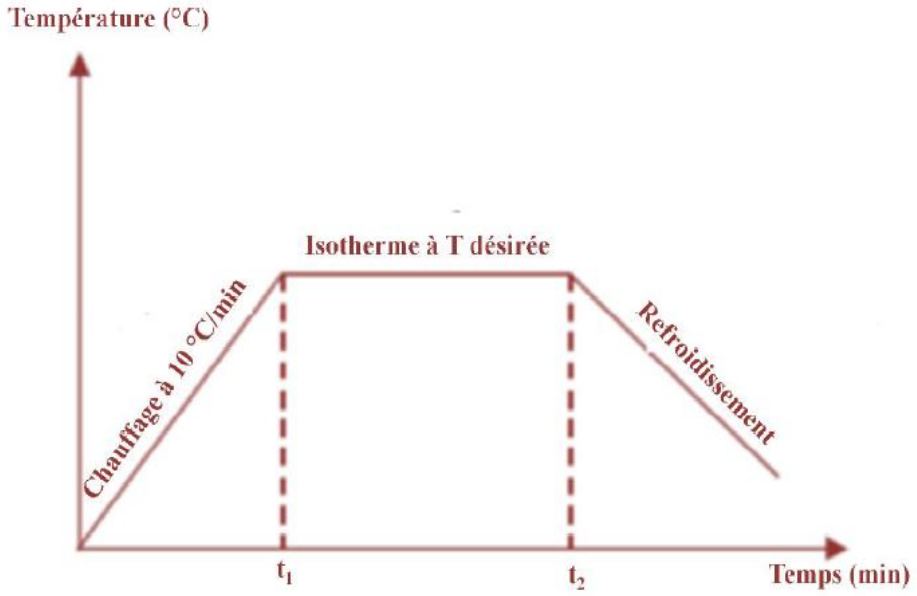


Figure III.3: Profil de température du traitement thermique (Calcination) appliqué aux échantillons de $CdWO_4$ **(t_2-t_1=4h)**

Les différents diffractogrammes des phases obtenues après traitement thermique sont illustrés dans la figure III.4

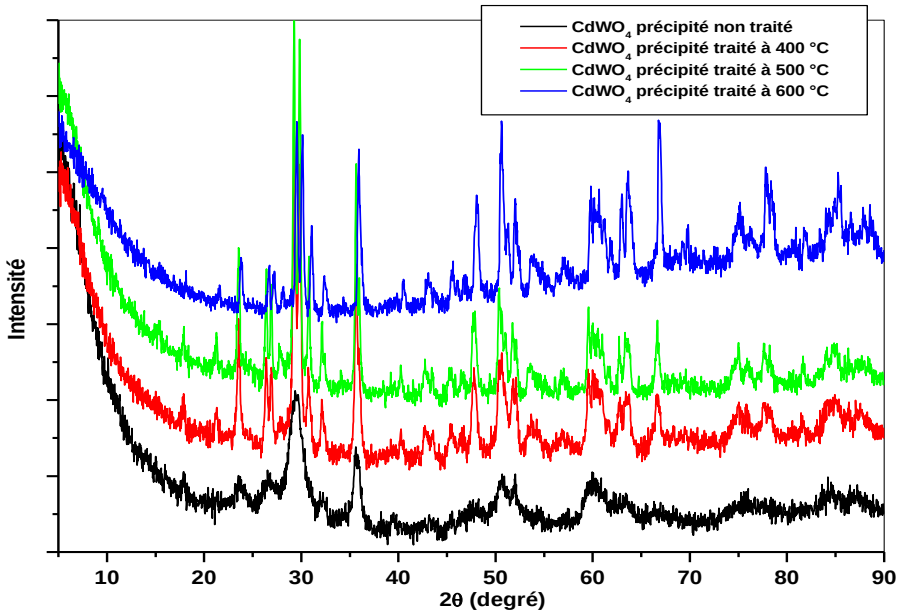


Figure III.4 : Diffractogrammes du composé $CdWO_4$ traité à différentes températures.

D'après cette figure, on remarque que l'intensité des pics de diffraction augmente avec l'élévation de la température de calcination. Ce résultat indique une amélioration de la cristallinité de nos échantillons. À la température de 400°C, les pics sont relativement larges, ce qui suggère une taille de cristallites plus faible. Aux températures de 500°C et 600°C, les pics deviennent plus intenses et plus étroits, confirmant la croissance des domaines cristallins sans apparition de phases secondaires, ce qui prouve la stabilité thermique de la phase Wolframite. La présence de plusieurs raies bien définies prouve que la phase a été bien cristallisée. L'identification de cette phase s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références ICSD (67911). Il s'agit de la phase wolframite $CdWO_4$ qui cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace *P*2/c, avec les paramètres de maille suivants : a = 5,028 Å, b = 5,862 Å, c = 5,067 Å et β = 91,50°.

En ce qui concerne les résultats de la méthode hydrothermale, l'analyse par DRX du composé $CdWO_4$, traité à 200°C pendant 4 heures, est montrée sur le diffractogramme suivant.

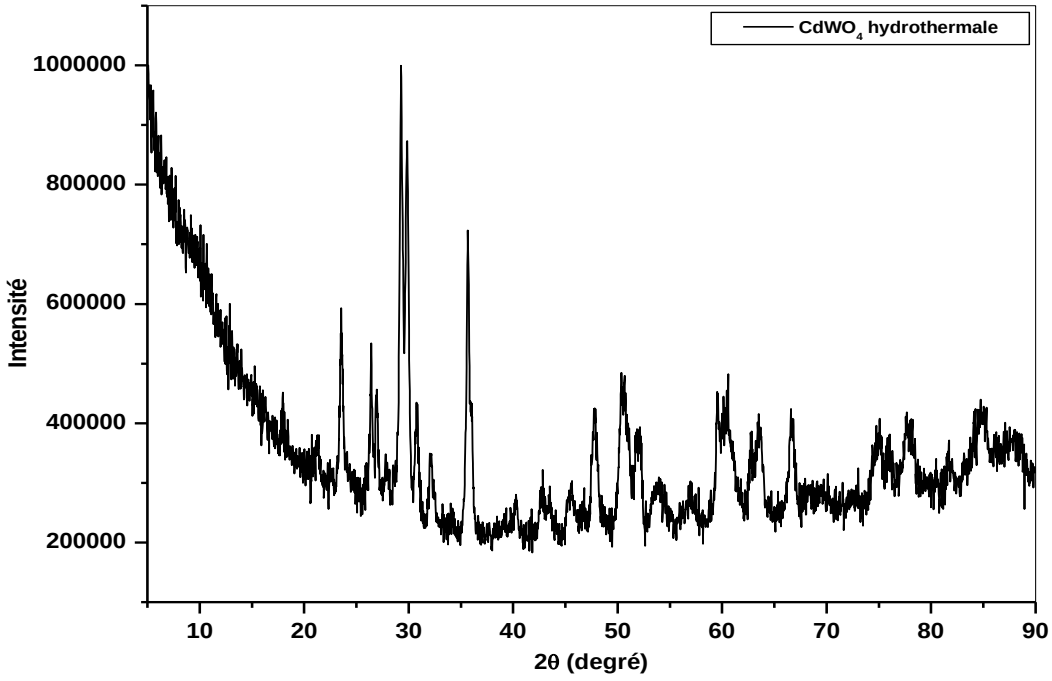


Figure III.5 : Diffractogrammes DRX du composé $CdWO_4$ obtenu par voie hydrothermale.

L'analyse de ce profil de diffraction montre que tous les pics de Bragg observés sont très intenses et bien définis, ce qui témoigne d'une excellente cristallinité du matériau. Ils correspondent parfaitement à ceux de la phase pure monoclinique de type Wolframite (groupe d'espace P2/c). Aucun pic supplémentaire correspondant à des réactifs résiduels ou à des phases secondaires n'a été décelé.

Ce résultat confirme l'efficacité de la voie hydrothermale pour l'obtention directe d'un matériau hautement cristallisé à une température relativement basse (200°C), sans recours à une étape de traitement à haute température.

- **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.3), 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 $CdWO_4$ obtenue

	$CdWO_4$			
2θ (°)	29,55	30,14	50,6	66,83
D (nm)	32,88	30,48	21,97	25,05
	D_{moy} (nm) = 27,6			

Les résultats sont très encourageants et montrent qu'on a pu élaborer des particules de composé $CdWO_4$ de tailles nanométriques.

III.3. Évaluation de l'activité photocatalytique

III.3.1. Introduction

L'évaluation de l'activité photocatalytique du composé $CdWO_4$ synthétisé constitue une étape essentielle pour déterminer ses performances de dégradation vis-à-vis des polluants organiques.

Pour ce faire, nous avons choisi le bleu de méthylène (BM) comme molécule modèle en solution aqueuse. Les tests ont été menés sous deux types d'éclairage différents : sous une lampe artificielle (LED-60 W) et sous la lumière naturelle du soleil, afin de comparer l'efficacité de nos différents échantillons. Le suivi de la décoloration de la solution est réalisé par la mesure de la variation de l'absorbance en fonction du temps à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

III.3.2. Courbe d'étalonnage

Avant de procéder aux tests de photodégradation, il est indispensable d'établir une courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène afin de vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert dans notre gamme de travail. Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est lmax= 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.6.

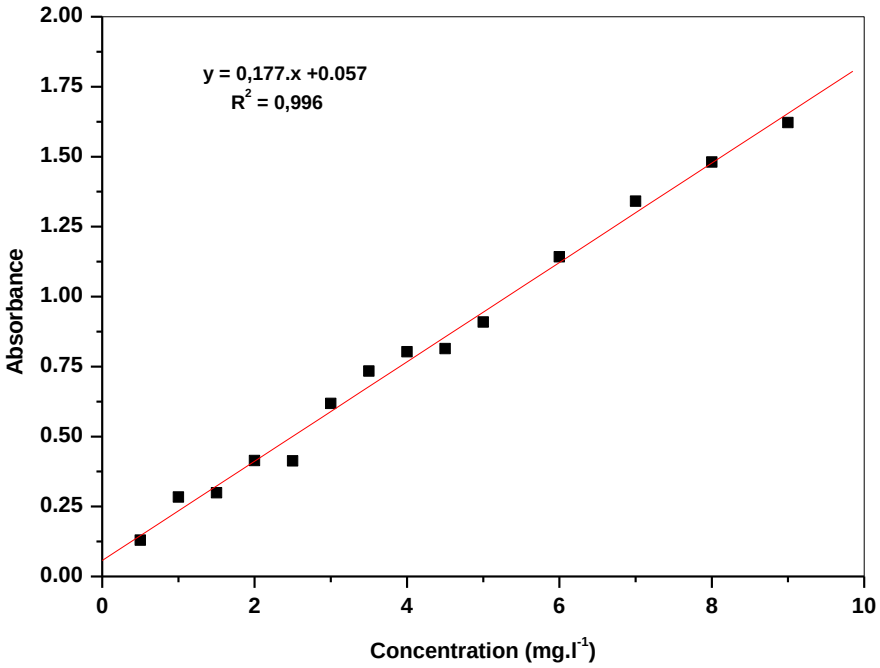


Figure III.6: Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène

Les résultats obtenus, montrent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du bleu de méthylène, confirmant la validité de la loi de Beer-Lambert sur toute la gamme de concentrations étudiée. Le coefficient de régression, R^2 = 0,996, atteste d'une excellente linéarité. Cette relation confirme la proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. Elle va nous permettre par la suite de convertir directement les valeurs d'absorbance mesurées au cours du temps en concentrations relatives (C/C_0).

III.3.3. Activité photocatalytique de $CdWO_4$

L'activité photocatalytique du composé $CdWO_4$ a été évaluée sous irradiation **LED** et solaire afin de comparer son efficacité et l'influence de la source lumineuse sur la dégradation des polluants.

III.3.3.1. Résultats photocatalytiques sous lampe LED (source artificielle)

Afin d'évaluer le pouvoir photocatalytique de la phase $CdWO_4$ 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.7 et III.8.

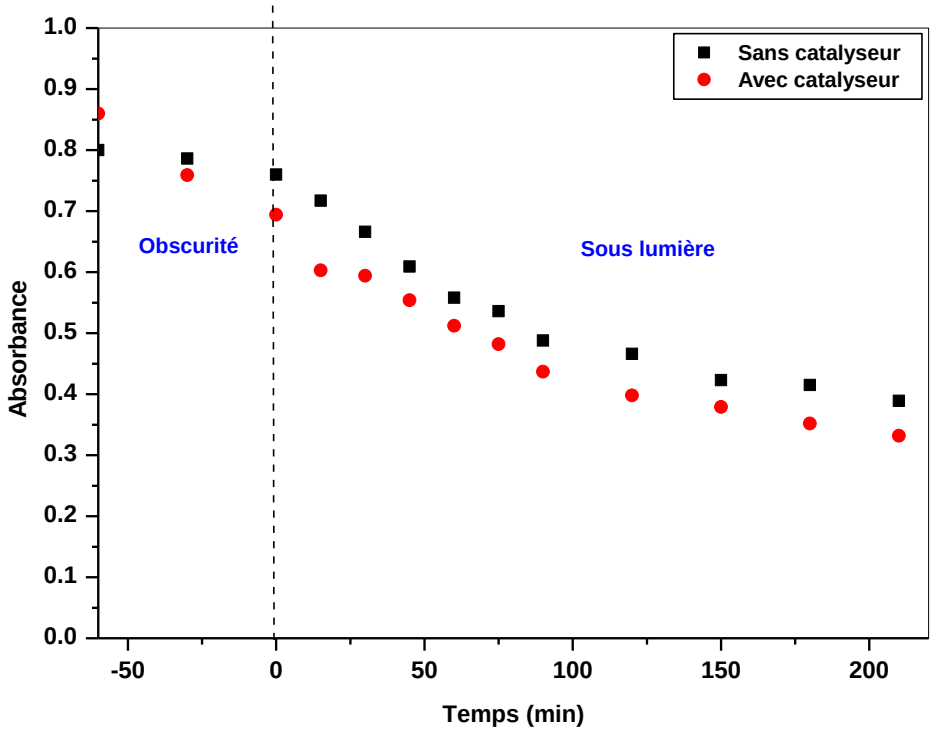


Figure III.7: Évolution de l'absorbance en fonction du temps sous lumière artificielle (avec et sans photocatalyseur)

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 photocatalyseur.

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 environ 19% de la masse initiale.

Après l'allumage de la lampe LED, l'absorbance diminue progressivement dans les deux cas. Cependant, la diminution est plus ou moins importante en présence du catalyseur.

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

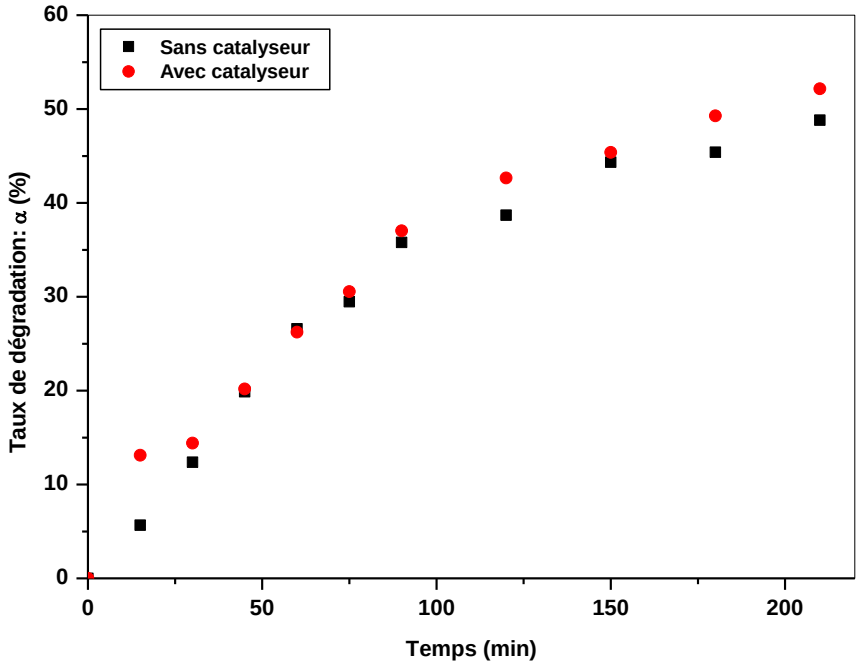


Figure III.8: évolution du taux de dégradation en fonction du temps

En présence du photocatalyseur, le taux de dégradation atteint environ 52 % , alors qu'il est de 48 % en absence. L'écart relativement faible suggère que, sous irradiation LED, la contribution spécifique du $CdWO_4$ 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 composé $CdWO_4$.

III.3.3.2. Résultats photocatalytiques sous rayonnement solaire (source naturelle)

Les tests photocatalytiques ont été ensuite réalisés en utilisant le rayonnement solaire naturel comme source lumineuse, afin d'évaluer le potentiel applicatif réel du $CdWO_4$ dans des conditions environnementales. 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 $CdWO_4$, sous soleil (source naturelle). Les résultats d'absorbance et du taux de dégradation du bleu de méthylène sont illustrés dans les figures III.10 et III.11.

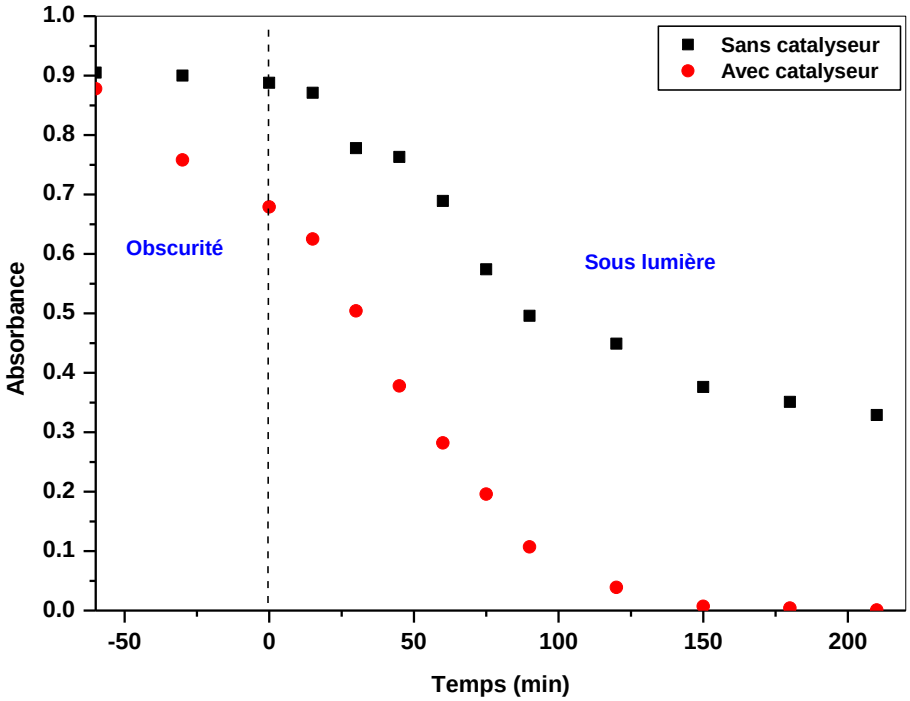


Figure III.9: Évolution de l'absorbance sous obscurité et sous irradiation solaire.

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 20% 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 $O_2^{\bullet -}$.

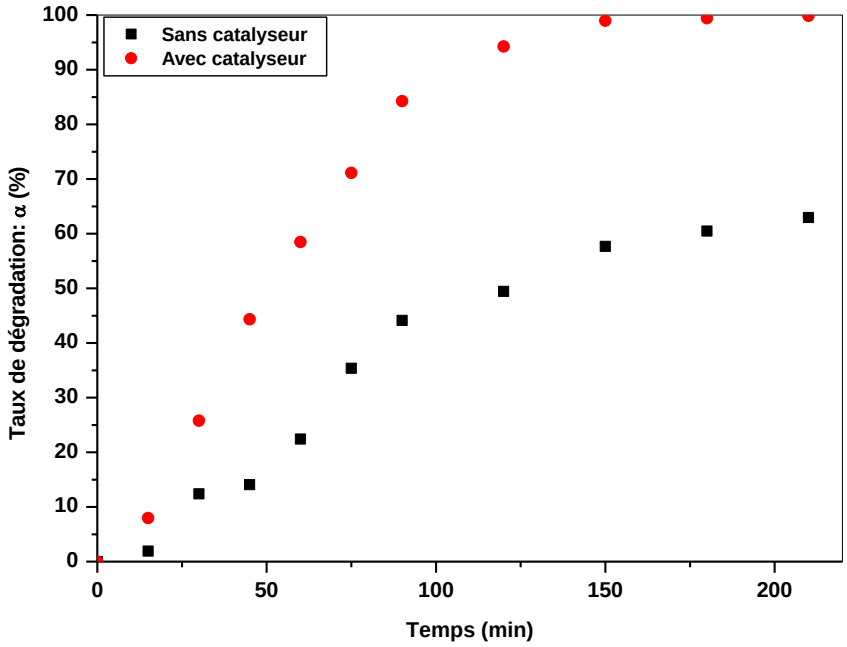


Figure III.10: Évolution du taux de dégradation en fonction du temps sous irradiation solaire.

Deux observations majeures se dégagent en absence du photocatalyseur : le taux de dégradation augmente progressivement mais reste modéré tout au long de l'irradiation. À t = 210 min, il n'atteint qu'environ 60–65 %, ce qui correspond à la photolyse directe du colorant par les photons solaires, sans intervention catalytique.

En présence de $CdWO_4$, comme photocatalyseur, la dégradation est beaucoup plus rapide et efficace. Dès les premières minutes d'irradiation, le taux augmente rapidement, et atteint 99% à la fin de l'expérience, démontrant une excellente activité photocatalytique du $NiWO_4$ sous lumière 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.3.3.3. Détermination des paramètres Cinétique de la photodégradation

Sur le plan cinétique, la dégradation du bleu de méthylène en présence de $CdWO_4$ suit généralement un modèle de pseudo-premier ordre, suivant l'équation simplifiée : $-\ln\frac{C}{C_0} = K.t \Rightarrow K = \frac{-\ln\frac{C}{C_0}}{t}$. Cette droite permet d'extraire graphiquement les constantes de vitesse apparentes K(pente) et les coefficients R^2. La figure III.12 représente le tracé de $-\ln\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps d'exposition.

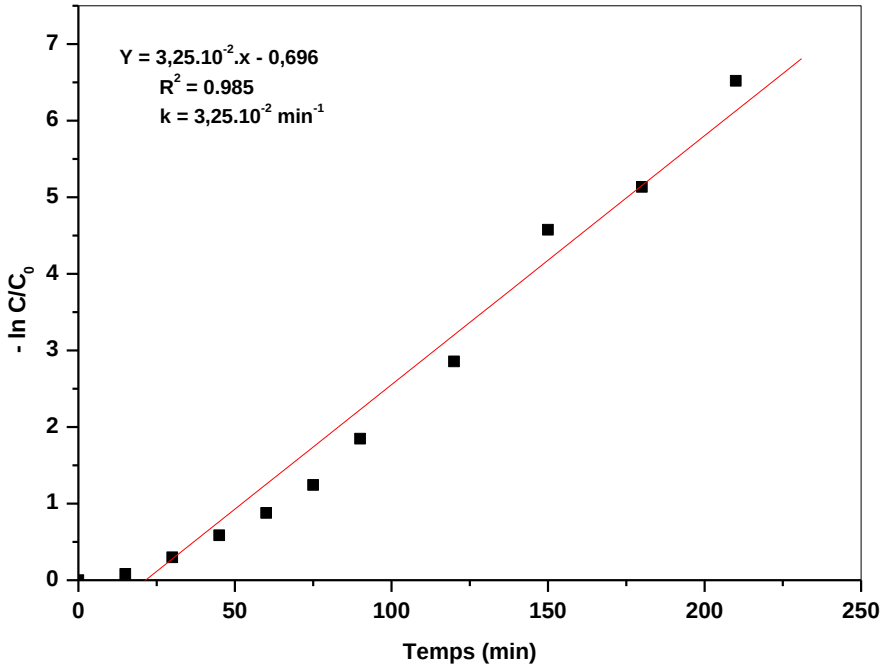


Figure III.11: Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence de $CdWO_4$

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 $3{,}52\times10^{-2}$ min^{-1}.

III.3.2.4 Test de décoloration

La figure III.13 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.12 : Comparaison visuelle de la décoloration de la solution en absence (A) et en présence (B) du photocatalyseur $CdWO_4$.

La comparaison visuelle démontre l'efficacité du processus :

- En absence de photocatalyseur (photolyse), la solution reste bleue. La photodégradation est inefficace.
- En présence du photocatalyseur (photocatalyse), la solution devienne très claire, montrant ainsi la dégradation presque 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.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'élaboration, la caractérisation et l'évaluation photocatalytique du tungstate de cadmium $CdWO_4$ vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse. Deux voies de synthèse par chimie douce ont été mises en œuvre : la coprécipitation chimique suivie d'un traitement thermique à 400, 500 et 600 °C, et la synthèse hydrothermale à 200 °C sous autoclave.

Sur le plan structural, l'analyse par diffraction des rayons X a confirmé, pour l'ensemble des échantillons, la formation exclusive de la phase wolframite monoclinique de $CdWO_4$ (groupe d'espace P2/c, a = 5,028 Å, b = 5,862 Å, c = 5,067 Å, β = 91,50°), sans détection d'aucune impureté cristalline. Les diffractogrammes montrent une évolution progressive de la qualité cristalline avec la température de traitement. Les tailles de cristallites estimées par l'équation de Debye-Scherrer révèlent le caractère nanométrique de $CdWO_4$, la valeur moyenne est de l'ordre de 27 nm.

La caractérisation par spectroscopie IRTF a corroboré ces résultats en révélant les absorptions caractéristiques des modes de vibration de la liaison W-O dans les octaèdres WO_6 (700–860 cm^{-1}), des liaisons W-O-W (500–650 cm^{-1}) et Cd-O (410–460 cm^{-1}), signatures typiques de la structure wolframite. L'absence de bande à 1384 cm^{-1} confirme l'élimination complète des ions nitrates résiduels issus de la synthèse.

L'évaluation photocatalytique a mis en évidence la capacité de $CdWO_4$ à dégrader le bleu de méthylène sous les deux sources d'irradiation testées. La cinétique de dégradation sous lumière solaire naturelle est plus rapide que celle sous lampe LED artificielle (60 W), ce qui s'explique par la large bande interdite de $CdWO_4$ ($E_g \approx 4{,}0$ eV). Ce matériau nécessite des photons UV pour générer des paires électron-trou, et le rayonnement solaire ne contient qu'une fraction réduite d'UV (4–5 % du spectre total). Néanmoins, l'activité observée sous lumière solaire reste significative et ouvre des perspectives d'application en conditions naturelles.

La modélisation cinétique a montré que la dégradation photocatalytique du BM par $CdWO_4$ suit une loi de pseudo-premier ordre ($R^2 > 0{,}98$), la constante de vitesse est de l'ordre de $3{,}52\times10^{-2}$ min^{-1}.

En définitive, ce travail démontre que $CdWO_4$ nanométrique, élaboré par des voies de synthèse simples et économiques, constitue un photocatalyseur actif pour le traitement des effluents chargés en colorants organiques. Le contexte algérien, avec son ensoleillement exceptionnel, renforce la pertinence de poursuivre le développement de tels matériaux en vue d'applications de dépollution solaire à grande échelle.

Ces résultats ouvrent certaines perspectives. L'ingénierie de la surface par dopage ou couplage avec d'autres semi-conducteurs (hétérojonctions) pourrait étendre la réponse spectrale de $CdWO_4$ vers le visible. L'étude de l'effet du pH, de la charge catalytique et de la concentration initiale permettrait d'optimiser les conditions opératoires. Enfin, des tests de stabilité et de recyclabilité du photocatalyseur constitueraient une étape indispensable avant toute mise en application à plus grande échelle.

Références bibliographies

[1] FAO. AQUASTAT — *Utilisation de l'eau dans le monde*. 2007, www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm.

[2] R. G. SARATALE et G. D. SARATALE. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011, vol. 26.

[3] N. KOPRIVANAC et H. KUSIC. *Hazardous Pollutants in Wastewater*. New Science Publishers, New York, 2009.

[4] F. HAI, K. YAMAMOTO et K. FUKUCHI. *Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007, vol. 37.

[5] S. KHENCHELAOUI. *Effet du traitement thermique et chimique des noyaux de dattes sur leurs capacités de rétention des ions métalliques*. [Mémoire de master]. École Nationale Polytechnique (BIOGEP), Alger, 2012.

[6] M. Y. BOUZALEKH. *Amélioration des performances de sorption d'une argile locale par des procédés chimiques*. [Mémoire de master]. Université Amar Telidji, Laghouat, 2017.

[7] S. TRABELSI. *Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancés*. [Thèse de doctorat]. Université de Carthage, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, 2012.

[8] M. ISMAIL. *Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible*. [Thèse de doctorat]. Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, Tunis, 2011.

[9] S. LACOMBE et al. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'Actualité Chimique*. 2007, n° 308-309, p. 79-91.

[10] S. HELALI. *Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB)*. [Thèse de doctorat]. Université Claude Bernard Lyon I, 2012.

[11] A. Aloui . (2010). *Contribution à l'étude des composés phénoliques des feuilles de Globularia alypum L. et de leur activité antioxydante* [Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine].

[12] F. Belhadj. 2015. Caractérisation et l'étude des Colorants Alimentaires ; Diplôme de Master
en Chimie ; Analyse Spectrale en Chimie ; Université Abd El-Hamide Ibn Badis Mostaganem ; P4, 5, 6,7.

[13] Z. BARZGARI, A. GHAZIZADEH et S. Z. ASKARI. Preparation of Mn-doped ZnO nanostructured for photocatalytic degradation of orange G under solar light. *Research on Chemical Intermediates*. 2016, vol. 42, n° 5, p. 4303–4315.

[14] Y. N. KACHBOUT et S. BENLARBI. *Élaboration de catalyseurs bâtis autour du ligand tungstate. application photocatalytique*. [Mémoire de master]. Université Amar Telidji, Laghouat, 2023.

عنوان المذكرة :استخدام تونغستات الكادميوم ($CdWO_4$) تحت الإشعاع الضوئي لتطهير المياه.

الاسم واللقب :عثماني محمد صلاح الدين المؤطر :التاوتي محمد بن عبد الله

ملخص الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تصنيع وتوصيف تونغستات النحاس$CdWO_4$ ، بالإضافة إلى تقييم خصائصه التحفيزية الضوئية تجاه تفكيك مادة أزرق الميثيلين. تم تحضير مركب$CdWO_4$ بطريقة بسيطة واقتصادية وهي الكيمياء الناعمة تسمح التحليل بالطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) بتحديد الروابط الكيميائية المميزة المختلفة للمركب، والتي تتوافق مع تشوه روابط$CdWO_4$ واهتزازات الاستطالة لرابطة$CdWO_4$ كما مكنت التحاليل الهيكلية، التي أُجريت بواسطة حيود الأشعة السينية(DRX) ، من تحديد الأطوار البلورية المتشكلة بدقة. وتُظهر أحجام البلورات المقدرة بمعادلة ديباي-شيرير (Debye-Scherrer)الطبيعة النانومترية لمركب$CdWO_4$ ، حيث تبلغ القيمة المتوسطة حوالي 27 نانومتر. في وجود هذه المحفزات الضوئية، يمكن أن تصل نسبة تفكيك أزرق الميثيلين إلى 99%، مع حركية تفاعل من الرتبة الأولى.

الكلمات المفتاحية :التحفيز الضوئي، تونغستات النحاس، أزرق الميثيلين، عمليات الأكسدة المتقدمة.(POA)

Memory title: Use of cadmium tungstate ($CdWO_4$) under light irradiation for water depollution.

Name: OTHMANI First name: Mohammed salah edinne Directed by:TAOUTI Mohamed Benabdallah

Abstract: The main objective of this study is the synthesis and characterization of copper tungstate $CdWO_4$, as well as the evaluation of its photocatalytic properties regarding the degradation of methylene blue. The $CdWO_4$ compound was prepared by a simple and economical method, which is soft chemistry. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis allowed the identification of its different characteristic chemical bonds, corresponding to the deformation of $CdWO_4$bonds and the stretching vibrations of the $CdWO_4$ bond. Structural analyses, carried out by X-ray diffraction (XRD), precisely identified the crystalline phases formed. The crystallite sizes estimated by the Debye-Scherrer equation reveal the nanometric nature of $CdWO_4$, with an average value of around 27 nm. In the presence of these photocatalysts, the degradation rate of methylene blue can reach 99%, following a first-order reaction kinetics.

Keywords: Photocatalyse, metals tungstate, methylene blue, POA

Titre du mémoire : Utilisation du tungstate de cadmium ($CdWO_4$) sous irradiation lumineuse pour la dépollution des eaux

Nom: OTHMANI Prénom:Mohamed Salah Eddine

Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah

Résumé : L'objectif principal de cette étude est la synthèse et la caractérisation du tungstate de cuivre $CdWO_4$, ainsi que l'évaluation de ses propriétés photocatalytiques vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène. Le composé $CdWO_4$ 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 Cd-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 $CdWO_4$, la valeur moyenne est de l'ordre de 27 nm. En présence de ces photocatalyseurs, le taux de dégradation du bleu de méthylène peut atteindre 99 %, avec une cinétique de réaction de premier ordre.

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