



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



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

KACHBOUT Yassmine Nour El Houda & BENLARBI Sarah

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**Élaboration de catalyseurs bâtis autour du
ligand tungstate. application photocatalytique**

Jury de soutenance

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. CHAREF Mahmoud	MCB	Président
Mr TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Examineur
Mr TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023

Dédicaces

Avec l'expression de reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé

A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

A mes très chères frères et mes très chère sœurs. Sans

oublier mon binôme Sarah son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que j'aime. Merci!

Yasmine♥



Dédicaces

Je dédie ce travail à ma famille :

A mon cher père, et à ma chère mère, à qui je dois mon existence et la réussite de mes études. Je ne pourrai jamais leur exprimer mon amour sincère, que Dieu les protège.

A mes chers frères et soeur. A mon amie Nour El Houda Yasmine pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

Aux personnes qui me sont les plus chères au monde, à mes chers amis,

Mes proches et mes compagnons qui m'aiment.

Sarah ♥

Remerciements

Nous remercions الله de nous avoir prêté vie, santé et volonté pour achever ce travail.

Ce travail d'initiation à la recherche a été réalisé au sein du Laboratoire pédagogique du département de Génie des Procédés à l'Université Amar Thelidji de LAGHOUAT.

Nous remercions tout particulièrement notre encadreur Monsieur TAOUTI Mohamed Benabdallah, Professeur; à qui nous tenons à exprimer toute nos gratitudes pour avoir nous encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à nos égards.

Nous adressons nos sincères remerciements à M. CHAREF Mahmoud pour avoir accepté de présider le comité d'arbitrage de ce mémoire et à M. TAOUTI Mohamed Bachir pour être examinateur pour ce travail.

Par la même occasion, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette lettre et en particulier :

- *Membres du laboratoire pédagogique du département*

Yasmine & Sarah

Sommaire	I
Liste des abréviations	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VII
Introduction générale	1

Chapitre I : Partie théorique

I.1 Introduction à la catalyse	3
I.1.1 Définition	3
I.1.2 Rôle de la catalyse et du catalyseur	4
I.2 Réactions catalytiques	4
I.2.1 Catalyse homogène	5
-Catalyse acido-basique	5
-Catalyse redox	5
I.2.2 Catalyse hétérogène	5
I.3 Propriétés fondamentales des catalyseurs	6
I.3.1 Activité catalytique	6
I.3.2 Sélectivité du catalyseur	7
I.3.3 Stabilité catalytique	7
I.4 Visualisation des étapes d'une réaction catalytique	7
I.4.1 Différentes étapes du cycle catalytique	7
I.5 Catalyseurs massiques et supportés	8
I.6 Principales méthodes de préparation des catalyseurs	9
I.6.1 Méthodes de chimie douce	9
I.6.1.1 Méthode de Solvatation	10
I.6.1.2 Méthode de Précipitation	10
I.6.1.3 Méthode de Sol-Gel	10
I.6.1.4 Méthode hydrothermale	11
I.6.2 chimie des solides	11

I.7 Photocatalyse	11
I.7.1 Introduction	11
I.7.2 Principe de la photocatalyse	12
I.7.3 Choix du semi-conducteur pour la photocatalyse	13
I.8 Tungstates métalliques	14
I.8.1 Définition	14
I.8.2 Chimie des tungstates	14
- Monotungstates	14
- Paratungstates	16
- Métatungstates	16
I.8.3 Structure des tungstates	16
- Structure monoclinique.	16
- Structure tétragonale	16
- Structure orthorhombique	17
- Structure hexagonale	17
I.8.4 Propriétés catalytiques des tungstates	17
- Catalyseurs d'oxydation	17
- Catalyseurs de réactions redox	17
- Catalyseurs de réactions d'hydrogénation	17
- Catalyseurs dans les réactions d'estérification et de transestérification.	18
- Catalyseurs de décomposition catalytique	18

Chapitre I : Partie expérimentale

II.1 Introduction	19
II.2 Produits chimiques et matériels utilisés	19
II.2.1 Produits chimiques utilisés	19
II.2.2 Matériels utilisés	19
II.3 Synthèse des catalyseurs monométalliques et bimétalliques	20
II.3.1 Composés monométallique	20
II.3.2 Composés bimétalliques	20

II.4 Techniques de caractérisations utilisées	21
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	21
II.4.1.1 Principe	21
II.4.1.2 Loi de Bragg	21
II.4.1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites	22
II.4.1.4 Appareillage	23
II.4.2 Test de la photocatalyse par UV-Visible	24
II.4.2.1 Introduction	24
II.4.2.2 Objectifs de la manipulation	24
II.4.2.3 Choix du colorant	25
II.4.2.4 Principe de la spectrophotométrie UV-Visible	25
II.4.2.5 Manipulation	27

Chapitre III : Résultat et discussion

III.1 Introduction	28
III.2 Caractérisations des catalyseurs	28
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	28
III.2.1.1 Résultats de diffraction dans le cas du tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$	30
III.2.1.2 Résultats de diffraction dans le cas du tungstate d'Yttrium $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$	32
III.2.2 Test de la photocatalyse par UV-Visible	35
III.2.2.1 Courbe d'étalonnage	35
III.2.2.2 Stabilité du colorant bleu de méthylène dans la lumière artificielle	36
III.2.2.3 Résultats des tests photocatalytique	37
Conclusion générale	41
Références bibliographiques	
Résumé	

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔH	variations d'enthalpie
ΔG	enthalpie libre
POA	procédés d'oxydation avancés
Eg	Énergie de gap
BV	la bande de valence
BC	la bande de conduction
3CP	dichloro-3phénol
COV	composés organiques volatils
BM	Bleu de méthylène
DRX	Diffraction des rayons X
d_{hkl}	Distance interoculaire caractérisant une famille de plans Repérés par les indices de Miller h, k, l.

Chapitre I

Figure I.1 : Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyseur et une réaction catalytique	04
Figure I.2 : Étapes successives lors de la catalyse(hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C ₂ H ₄ en éthane C ₂ H ₆ .	06
Figure I.3 : Schéma descriptif de l'acte catalytique en catalyse hétérogène	08
Figure I.4 : Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux	12
Figure I.5 : Structure scheelite des composés tungstates de type AWO ₄	15
Figure I.6 : Structure wolframite des composés tungstates de type AWO ₄	15

Chapitre II

Figure II.1 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	22
Figure II.2 : Représentation schématisée d'une raie de diffraction	23
Figure II.3 : Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN	24
Figure II.4 : Représentation schématisée montrant la mesure d'absorbance	25
Figure II.5 : Appareil UV-visible utilisé	26
Figure II.6 : Chambre lumineuse utilisée pour le test photocatalytique	27

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe Fe ₂ (WO ₄) ₃ .	28
Figure III.2 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe Y ₂ (WO ₄) ₃ .	29
Figure III.3 : Diagramme de traitement thermique utilisé pour la cristallisation des phases amorphes obtenues.	29
Figure III.4 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé Fe ₂ (WO ₄) ₃ en fonction de la température.	30
Figure III.5 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé Fe ₂ (WO ₄) ₃ .	31
Figure III.6 : Diffractogrammes de poudre de Fe ₂ (WO ₄) ₃ à T=550 et 700°C	32
Figure III.7 : Diffractogrammes de poudre d'Y ₂ (WO ₄) ₃ à différentes températures.	33
Figure III.8 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé Y ₂ (WO ₄) ₃ .	34
Figure III.9 : Diffractogrammes de poudre de Y ₂ (WO ₄) ₃ à T=550 et 700°C.	35
Figure III.10 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène	36

Figure III.11 Evolution de la concentration du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$; B. cas de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ C. cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	38
Figure III.12 :Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$; B. cas de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ C. cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	39
Figure III.13 :Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence . des photocatalyseurs type $\text{Fe}_2(1-x)\text{Al}_2x(\text{WO}_4)_3$	41

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés et activité photocatalytique de certains semi-conducteur	13
--	-----------

Chapitre II

Tableau II.1 : Différentes formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques de type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ (M=Y ; Al)	21
--	-----------

Chapitre III

Tableau III.1 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en absence des photocatalyseurs.	36
--	-----------

Tableau III.2 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs.	37
---	-----------

Introduction générale

Introduction générale

Le pot catalytique est sans doute l'exemple le plus connu de la catalyse, mais ce domaine de la chimie possède des retombées quotidiennement pour le grand public. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse que ce soit dans le domaine des fibres synthétiques, les médicaments, les additifs alimentaires [1].

Que serait notre monde sans la catalyse ? Que cette question soit examinée sous l'angle de la vie ou sous celui de notre société moderne, les réponses sont identiques. Sans le pouvoir fascinant qu'ont les catalyseurs d'accélérer fortement la vitesse des réactions sans être consommés et par conséquent de rendre suffisamment rapides les réactions biochimiques aux basses températures des organismes vivants, la vie serait impossible. Il en serait de même pour notre société moderne si l'homme n'était pas parvenu à domestiquer ce pouvoir, le mettant au service de l'industrie chimique, lui permettant de fabriquer de très nombreux produits en quantité importante et à coût modéré. D'abord limitée à la production de composés inorganiques de base (acide sulfurique, ammoniac, acide nitrique, etc.), la catalyse a progressivement étendu le champ de l'industrie chimique, jouant un rôle essentiel dans des domaines aussi divers que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la chimie de spécialités, la chimie fine, la polymérisation, la dépollution, etc [2].

La photocatalyse est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un semi-conducteur solide irradié par des photons de lumière solaire ou ultra violette. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants. Elle présente certains avantages pour le traitement d'eau du fait qu'elle utilise des matériaux à base d'oxydes. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines vu leurs propriétés électroniques, optiques et catalytiques. Ils présentent une bonne stabilité thermique, ce qui leur confit une utilisation large en catalyse. En outre, comme il a été montré que le rayonnement solaire peut être utilisé pour la photocatalyse, le traitement de l'eau selon cette technique peut devenir économiquement compétitif [3].

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des tungstates métalliques sous forme de poudre, par une méthode moins coûteuse qui est la précipitation. Dans ce contexte, nous cherchons à faire en sorte que les matériaux indésirables (bleu de méthylène) présents dans les milieux aqueux subissent une oxydation en présence d'oxydes mixtes (photocatalyseurs), ce qui entraîne une modification de leur structure, les rendant désirables et plus biodégradables.

Introduction générale

Ce mémoire est composé de deux parties, l'une théorique et l'autre expérimentale, et elle est divisée en trois chapitres :

- ↗ Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur l'élaboration des catalyseurs et les méthodes suivi d'un bref aperçu sur le principe des procédés photocatalytiques.
- ↗ Le deuxième chapitre vise à fournir une description de toutes les méthodes expérimentales utilisées dans la synthèse et la caractérisation des catalyseurs ainsi que le protocole utilisé lors de l'étude de la dégradation du bleu de méthylène.
- ↗ Le dernier chapitre rassemble l'ensemble des résultats obtenus, plus précisément les résultats de la synthèse et de la caractérisation des tungstates monométalliques et bimétalliques, et l'évaluation de leur efficacité photocatalytique.

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

Chapitre I

Partie théorique

Chapitre I: Partie théorique

I.1 Introduction à la catalyse

I.1.1 Définition

Le terme catalyse désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir [1]. La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet :

- ↗ De diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique.
- ↗ D'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives [2].

Par définition, l'effet du catalyseur ne peut être que cinétique, il se retrouve en effet intact en fin de réaction. Sa présence ne peut donc modifier les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (variations d'enthalpie ΔH , d'enthalpie libre ΔG) et la constante d'équilibre liée à ces grandeurs. Les conséquences de cette remarque sont très importantes. En premier lieu, il ne faut pas espérer obtenir, en présence d'un catalyseur, une réaction thermodynamiquement impossible dans les conditions de l'expérience (ΔG positif et grand) [3].

En d'autre terme la catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

On appelle catalyseur toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. La notion de catalyseur est intuitive et elle est passée dans le langage courant pour désigner, par exemple, une personne physique ou morale provoquant par son action ou son exemple une importante transformation politique ou sociale, dont elle n'est pas le moteur.

La définition du catalyseur s'est précisée peu à peu et s'est progressivement distinguée de celle assez voisine de l'initiateur. Un initiateur est une substance qui produit aussi l'accélération de certains processus chimiques, mais, ce faisant, il est nécessairement détruit. Les peroxydes organiques sont, par exemple, des initiateurs de la polymérisation du styrène liquide en polystyrènes solides (matières plastiques) [3].

Chapitre I: Partie théorique

I.1.2 Rôle de la catalyse et du catalyseur

L'intervention d'un catalyseur a pour rôle de remplacer plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalytique par une succession d'étapes plus facile. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée ou non catalytique (**Figure I.1**) [2].

En outre, la majorité des catalyseurs sont des "catalyseurs positifs". Ces derniers accélèrent les réactions chimiques et ils sont aussi appelés « promoteurs » dans la science. Cependant, il existe aussi des « catalyseurs négatifs » qui ralentissent ou stoppent les réactions chimiques. Ceux-ci sont utilisés moins souvent que les catalyseurs positifs. Un catalyseur négatif est appelé « inhibiteur ».

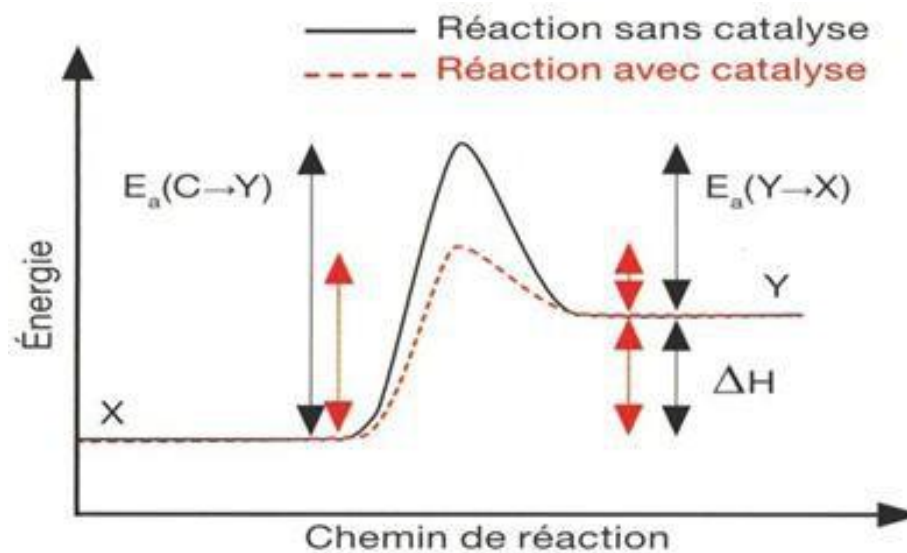


Figure I.1: Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyseur et une réaction catalytique.

I.2 Réactions catalytiques

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur ceci conduit à trouver le catalyseur adéquat pour un type de réaction catalytique. On note la catalyse homogène (réactifs et catalyseur forment une seule phase), la catalyse hétérogène (réactifs et catalyseur forment au moins deux phases) et la catalyse enzymatique. Par ailleurs, il existe des réactions catalytiques qui sont catalysées par un des produits de la réaction, ces réactions sont connues par des réactions auto-catalytiques, il s'agit d'une transformation "auto catalysée". On s'intéressera ici qu'à la catalyse homogène et hétérogène [4].

Chapitre I: Partie théorique

I.2.1 Catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et forme une seule phase avec les réactifs. Il est engagé lors de la première étape de la réaction, puis régénéré sous sa forme initiale à la fin de cette réaction. Il n'apparaît donc pas dans le bilan global de la réaction. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par apport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [5]. On peut citer:

- Catalyse acido-basique

Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (isomérisation, alcoylation, hydratation), des acides carboxyliques et des alcools (estérification), des esters (hydrolyse), voire des substrats saturés (isomérisation d'alcane en milieu super acide) [5].

- Catalyse redox

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent [5].

I.2.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse [6]. Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs. Plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée.

A titre d'exemple, la réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide [7]. De plus, la réaction de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane est réalisée sur un catalyseur métallique de palladium ou de Nickel supporté sur la silice (Figure I.2).

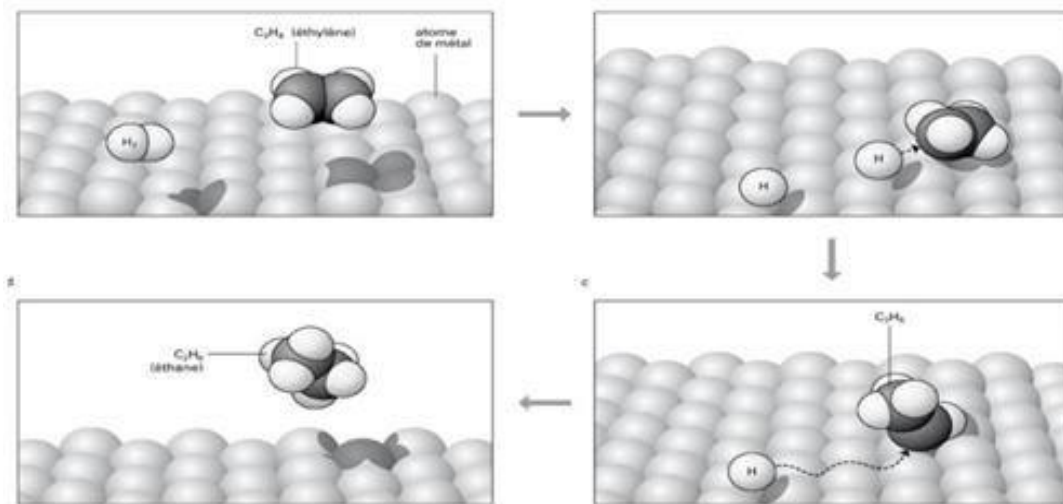


Figure I.2: Étapes successives lors de la catalyse (hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C₂H₄ en éthane C₂H₆.

I.3 Propriétés fondamentales des catalyseurs

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs – réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction. Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique, le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui-même. Les principes directeurs de la catalyse concernant trois concepts de base sont : la « sélectivité » et « l'activité » et « stabilité » du catalyseur.

I.3.1 Activité catalytique

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce à la présence d'un catalyseur. Elle est représentée, en général, par le taux de conversion globale du réactif. Elle dépend de plusieurs facteurs : la composition chimique du catalyseur, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [8].

I.3.2 Sélectivité du catalyseur

Il est bien connu qu'un catalyseur est utilisé pour activer une réaction chimique. Il peut aussi activer d'autres réactions secondaires. En général, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on

Chapitre I: Partie théorique

peut orienter une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création de composés intermédiaires. La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentrations des réactifs, température). On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites [9].

I.3.3 Stabilité catalytique

Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution des propriétés catalytiques des catalyseurs. En outre, un catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque des réactifs et des produits formés et comme généralement les réactions catalytiques sont réalisées à haute température, le catalyseur utilisé perd stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif (agglomération des particules métalliques en agrégats) ou par colmatage de ces sites actifs [9].

I.4 Visualisation des étapes d'une réaction catalytique

I.4.1 Différentes étapes du cycle catalytique

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide. La formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord désorber du solide, puis migrer vers la phase fluide (Figure I.3). Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1. Transfert par diffusion des réactifs vers la surface du catalyseur
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
3. Interaction entre réactifs adsorbés à la surface et formation des produits
4. Désorption des produits de la surface catalytique ;
5. Transfert par diffusion des produits quittant le catalyseur vers la phase fluide.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière [10].

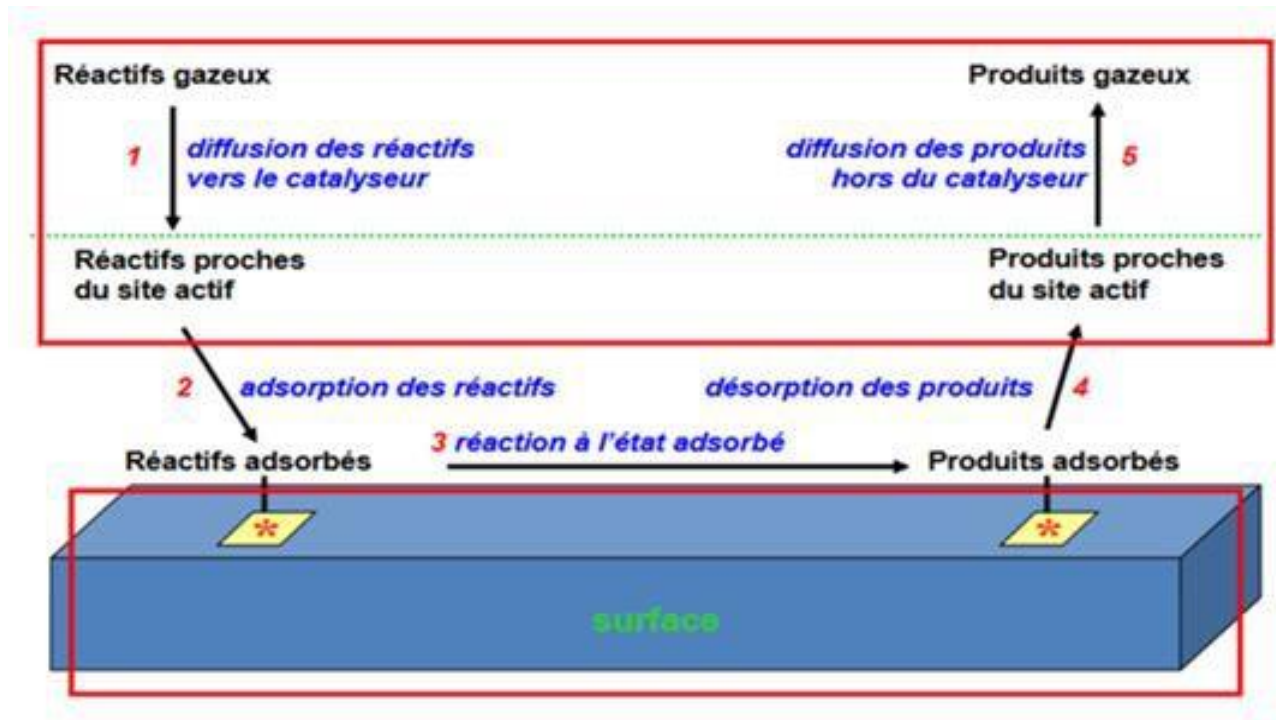


Figure I.3 : Schéma descriptif de l'acte catalytique en catalyse hétérogène [10].

I.5 Catalyseurs massiques et supportés

Un catalyseur massique ou catalyseur solide, catalyse une réaction en phase liquide ou en phase gazeuse, dont la réaction a lieu à l'interface entre le solide et la phase gazeuse. Elle sera donc d'autant plus performante que cette surface est importante. Pour cette raison, les catalyseurs massiques présentent généralement des surfaces spécifiques très importantes. Lorsque la phase active ne possède pas les qualités mécaniques de résistance à l'écrasement ou au frottement, on la dépose sur un support. Il est aussi parfois nécessaire de disperser la phase active entre des masse solides ou liquides afin d'accroître la surface de contact. Par exemple, le nickel réduit à 673K, présente une aire spécifique égale à $35\text{cm}^2/\text{g}$; le même nickel déposé à 5% sur magnésie, présente une aire de $400\text{m}^2/\text{g}$ [11].

Les principaux supports utilisés en catalyse hétérogène sont souvent des oxydes minéraux (silice, alumine, aluminosilicates, oxydes de titane, de zirconium ou de cérium...). Le choix du support repose sur un certain nombre de critères liés à leurs propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique), ainsi qu'aux contraintes liées à leurs applications industrielles (nature de la réaction).

Une typologie de ces oxydes peut être établie sur la base de leur fonction au sein du

Chapitre I: Partie théorique

catalyseur et on distinguera alors les supports ayant une fonction de dispersants inertes, les supports jouant le rôle de promoteur vis-à-vis de l'agent actif et les supports participant à l'acte catalytique. Un support ne jouant que le rôle de dispersant inerte, sera principalement utilisé du fait de ses propriétés physiques (surface spécifique en particulier) et permettra de contrôler l'activité du catalyseur en jouant sur le rapport atomique (agent actif accessible aux réactifs/agent actif total). Un support jouant le rôle de promoteur, impose la géométrie, voire les propriétés électroniques (par le biais de la polarité des liaisons support/agent actif total) de l'agent actif dispersé sur sa surface. Un agent actif aura une activité catalytique (exprimée par atome actif exposé) bien supérieure à celle de l'agent actif non supporté.

Le choix du support est aussi important que celui du métal. Il présente de nombreux avantages. Il facilite la formation de petites particules métalliques et permet une meilleure dispersion de la phase active. Par conséquent, il offre une densité élevée de sites actifs. Le support doit satisfaire certains critères tels que la stabilité thermique. Cette dernière est indispensable pour supporter les conditions souvent sévères utilisées dans les procédés catalytiques. Le support n'est pas nécessairement inerte, car il peut exister des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [12].

I.6 Principales méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreux travaux de recherche se réfèrent aux diverses méthodes de préparation des systèmes catalytiques [12-13]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant les caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique des catalyseurs avec différentes morphologies et des compositions de phases variables. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

Parmi les méthodes actuelles de synthèse des matériaux : la méthode de la chimie douce et la méthode de la chimie solide

I.6.1 Méthodes de chimie douce

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallines plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus

Chapitre I: Partie théorique

utilisées sont :

- ↗ La solvataion
- ↗ La précipitation
- ↗ Le sol-gel
- ↗ L'hydrothermale [14]

I.6.1.1 Méthode de Solvataion

La solvataion est le processus de formation d'interactions entre des molécules d'un solvant avec des molécules ou des ions d'un soluté. Dans la solution, les ions solutés (solvates) se dispersent et sont entourés de molécules de solvant, la même chose intervient dans les molécules de solvant. Les forces d'interaction conduisent également à une structure ordonnée des molécules de solvant autour du soluté et on parle également d'une coquille de solvate autour des particules de soluté [15].

I.6.1.2 Méthode de Précipitation

La précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stoechiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque), suivie d'un lavage et filtration du précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active [14].

I.6.1.3 Méthode de Sol-Gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre, ect). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide (« sol ») à l'état solide (« gel »). L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques [16]. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis désagglomérée dans un mortier avant d'être calciné. La calcination ou le chauffage intense sert aussi à décomposer les groupes alcoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. Les principales étapes du procédé sol-gel sont résumées dans [17].

Chapitre I: Partie théorique

I.6.1.4 Méthode hydrothermale

L'hydrothermale est un processus de cristallisation des substances en solution aqueuse à haute pression et température élevée. Cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectue dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination. La méthode hydrothermale utilise l'eau sous pression et température au-dessus de son point d'ébullition normal pour le but d'accélérer la réaction entre les solides. L'eau liquide ou vapeur sert comme un milieu de transmission de pression [18]

I.6.2 chimie des solides

La chimie des solides est l'étude des propriétés physiques et chimiques des solides. Elle est considérée comme la méthode de préparation la plus classique, très utilisée dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitative. Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients à savoir:

- ↗ Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (Vitesse de chauffage et temps de recuit)
- ↗ Mise en jeu de haute température qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie [19-20]

I.7 Photocatalyse

I.7.1 Introduction

L'utilisation du pouvoir oxydant par la photosensibilisation d'un semi-conducteur est un processus très intéressant dans le domaine de traitement de l'eau et de l'air. Depuis plusieurs années, la chimie de l'environnement s'est intéressée à la photocatalyse afin de dégrader les contaminants organiques dans l'eau. Ce procédé a montré son efficacité et un coût relativement bas car, il utilise une énergie renouvelable abondante, surtout dans les pays du sud, qui est l'énergie solaire et des semi-conducteurs à coût limité comme le dioxyde de Titane. Le procédé ne consomme pas ainsi d'énergie fossile et peut ne pas nécessiter un

Chapitre I: Partie théorique

prétraitement de l'effluent organique.

I.7.2 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est une technique de dépollution qui se classe parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), cela s'agit d'une réaction chimique d'oxydo-réduction initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption de photons. L'énergie de ces photons doit être au moins égale à celle de la largeur de bande interdite du matériau (E_g) pour promouvoir le déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) et générer ainsi un site oxydant (lacune positive ou trou : h^+) dans la bande de valence (figure I.4).

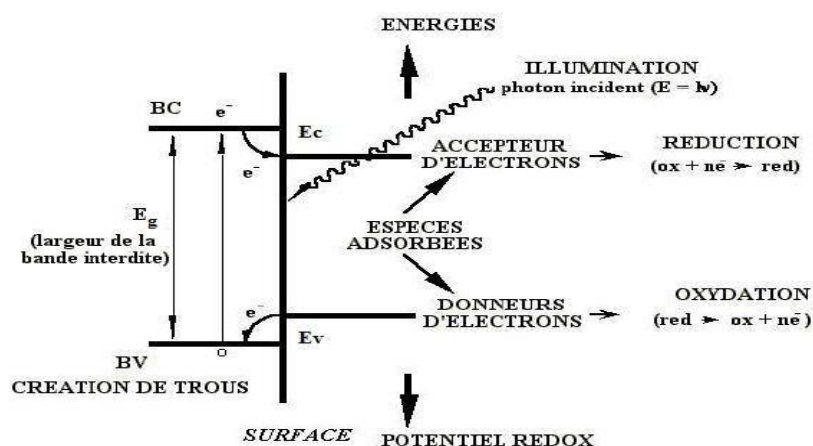


Figure I.4 : Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux [21].

- ↗ L'électron photogénéré à la bande de conduction constitue également un site réducteur (e^-).
- ↗ La bande interdite (Energie de gap E_g) correspond à l'écart énergétique entre la bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC).
- ↗ La présence d'une paire électron-trou au sein du photocatalyseur fait que celui-ci possède des propriétés oxydoréductrices : $\text{semi-conducteur} + h\nu \longrightarrow e^- (_{BC}) + h^+ (_{BV})$
- ↗ La paire e^-/h^+ formée par excitation lumineuse du photocatalyseur peut se recombiner pour donner de la chaleur ou bien être consommée par une réaction avec des espèces présentes à la surface du catalyseur [22].

Chapitre I: Partie théorique

I.7.3 Choix du semi-conducteur pour la photocatalyse

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent le dioxyde de titane TiO_2 comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique, et cela grâce à une grande stabilité chimique dans une solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce. Beaucoup d'études ont été faites afin de prouver l'efficacité de TiO_2 [23].

Dans l'étude comparative réalisée par Oliveira et al. [24] sur la décomposition du dichloro-3phénol (3CP), il a été constaté la supériorité de l'activité du dioxyde de titane par rapport aux photocatalyseurs ZrO_2 et MoO_3 , tous ayant des caractéristiques physiques similaires (gap, surface spécifique et limite d'absorption dans l'ultraviolet), (Tableau I.1).

Tableau I.1: Propriétés et activité photocatalytique de certains semi-conducteurs [24]

	Largeur de la bande interdite E_g (ev)	Longueur d'onde maximale absorbée (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vitesse de décomposition du 3CP ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1}$)
TiO_2	3,1	390	50	5,2
ZrO_2	3,2	377	56	0,3
MoO_3	3,15	382	40	0,4

Muruganandham et al. [25] trouvent aussi que le photocatalyseur TiO_2 a une activité supérieure à celles de ZnO , CdS , SnO_2 et Fe_2O_3 , pour la dégradation photocatalytique du colorant azoïque. Evgenidou et al. [26] confirment par ailleurs l'efficacité du TiO_2 comparé au ZnO dans la dégradation de l'insecticide « diméthoate ». Enfin, Mills et al. [27] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du « pentachlorophénol » sur différents semi-conducteurs et les ont classés par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : SnO_2 , WO_3 , CdS , ZnO , TiO_2 .

Le développement de nouveaux semi-conducteurs ayant des propriétés performantes pour les applications environnementales font l'objet de très nombreux travaux de recherche depuis plusieurs années. Les tungstates de type scheelite représentent une classe importante de matériaux inorganiques utilisés dans ce but. Ils sont d'une importance capitale en raison de leurs propriétés structurales et optiques intéressantes qui les rendent très efficaces dans le domaine de la purification de l'eau et de l'oxydation catalytique de gaz polluants, comme capteurs chimiques ou capteurs catalytiques [28].

I.8 Tungstates métalliques

I.8.1 Définition

La plupart des minéraux industriels, encore appelés minéraux utiles par opposition aux minéraux métalliques, sont des sels, bien que quelques-uns soient des silicates ou des oxydes. On distingue les minéraux peu solubles et celle les minéraux solubles. Les tungstates d'une façon générale se sont des minéraux peu solubles [29].

Les tungstates constituent une famille très importante de matériaux inorganiques ayant de larges applications dans de nombreux domaines, tels que la photoluminescence, les applications micro-ondes, les fibres optiques, les matériaux scintillateurs, les capteurs d'humidité, la catalyse, la photocatalyse etc.....Ils sont divisés en plusieurs familles: les tungstates doubles ou binaires, les tri-tungstates etc... Ces deux familles impliquent un grand nombre de cations répartis à travers tout le tableau périodique (alcalins, alcalino-terreux, métaux, métaux de transition, lanthanides) [30].

I.8.2 Chimie des tungstates

La chimie de tungstates s'est développée rapidement. Malaguti [31], en poursuivant les recherches de Berzelius et de Wöhler, a mis en évidence trois oxydes de tungstène. Anthon a décrit de nombreux tungstates et Laurent a distingué divers acides de tungstène [31].

Les chimistes contemporains, grâce aux techniques modernes, ont pu développer certains chapitres de la chimie de tungstates en leur donnant un aspect nouveau. Les exemples les plus frappants sont : les iso, les hétéros, les polyacides, les composés interstitiels et les tungstates [32].

Le classement par valeurs du rapport semble ne pas avoir de signification, car il masque la possibilité d'un nombre supplémentaire de types. Pour cela on peut classer les tungstates comme suit : les monotungstates, les paratungstats, les métatungstats et les pertungstats alcalins [33].

- **Monotungstates**

Ils se trouvent en solution à l'état d'ion simple $(\text{WO}_4)^{2-}$, qui se transforme facilement avec condensation et complexion. Les réactions sont équilibrées et réversibles, et d'une grande mobilité. L'anion monotungstatique n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus de $\text{pH}=8$ [34].

Chapitre I: Partie théorique

La structure des monotungstates dépend du métal. Les composés sont quadratiques pour les grands rayons cationiques et monocliniques pour les petits. On distingue ainsi, suivant la structure, deux groupes de tungstates isomorphes: Type scheelite (CaWO_4) et Type wolframite (FeWO_4). Les figures I.5 et I.6 représentent la structure générale des composés type scheelite et wolframite.

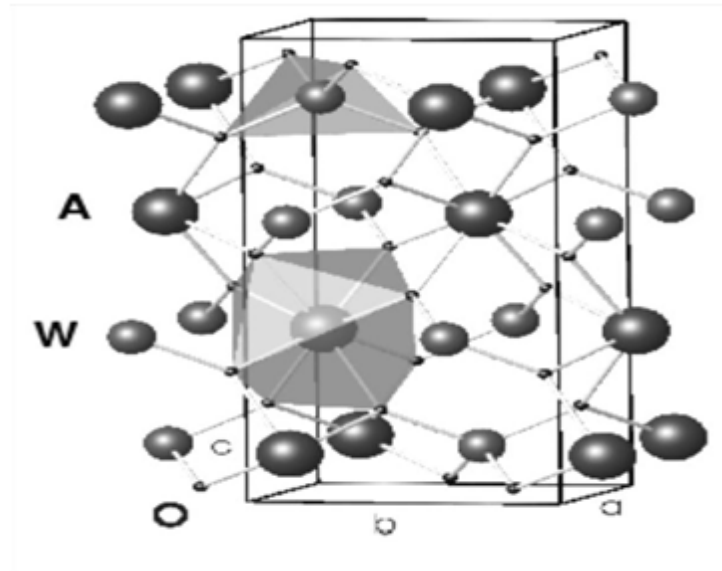


Figure I.5 : Structure scheelite des composés tungstates de type AWO_4 [34].

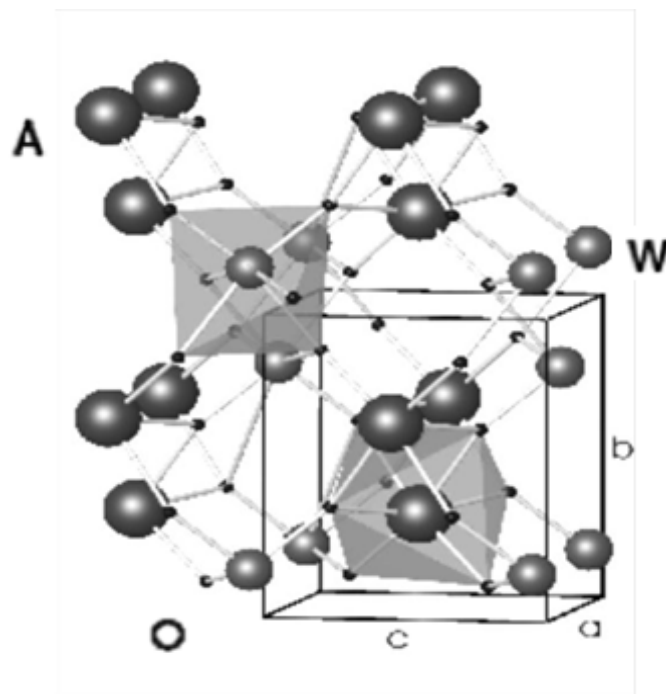


Figure I.6 : Structure wolframite des composés tungstates de type AWO_4 [34].

Chapitre I: Partie théorique

- Paratungstates

Ce sont des isopolytungstates, sels courants pour sodium, potassium, ammonium. Le rapport moléculaire entre l'oxyde tungstique et l'oxyde alcalin y est 12/5, soit 2,4. En générale hydratés, ils sont obtenus à partir des solutions. Les sels alcalins sont préparés par cristallisation des solutions du tungstate normal après addition d'acide chlorhydrique, en restant dans les limites de pH de 7 à 1,5, qui laissent ces sels stables. Certains autres paratungstates se forment par double décomposition en solution aqueuse [34].

- Métatungstates

Dans ces sels, le rapport WO_3/M_2O a la valeur de 4. On en connaît deux espèces : les métatungstates vrais et les pseudométatungstates. Ces deux sortes de sels diffèrent par la solubilité [32]. Les « vrais » sont très solubles dans l'eau, ceux de sodium, potassium, baryum notamment. Les pseudos sont au contraire, peu solubles, sauf celui de sodium.

Les métatungstates « vrais » cristallisent facilement par refroidissement suffisant de leurs solutions aqueuses, car, de solubilité extrême en général, ils donnent des gommages ou des solutions sirupeuses à chaud. On les connaît comme hydrates riches, généralement efflorescents, pour la plupart des éléments métalliques. La densité de leurs solutions saturées peut être considérable ; elle dépasse souvent 3.

Le sel le plus courant est celui de sodium, $Na_2O_4WO_3 \cdot 10H_2O$, il cristallise par saturation à l'ébullition, puis refroidissement à 0°C. La purification par recristallisation dans l'eau est très efficace, car sa solubilité varie fortement avec la température [34].

I.8.3 Structure des tungstates

Voici quelques exemples de structures courantes pour les tungstates :

- **Structure monoclinique :** Certains tungstates adoptent une structure cristalline monoclinique. Par exemple, le tungstate de sodium (Na_2WO_4) forme une structure monoclinique où les ions tungstate et les ions sodium sont arrangés dans une configuration cristalline spécifique.
- **Structure tétragonale :** D'autres tungstates peuvent avoir une structure cristalline tétragonale. Le tungstate de calcium ($CaWO_4$) est un exemple où les ions calcium et les ions tungstate forment une structure tétragonale.

Chapitre I: Partie théorique

- **Structure orthorhombique** : Certains tungstates, comme le tungstate de plomb (PbWO_4), adoptent une structure cristalline orthorhombique. Dans cette structure, les ions tungstate et les ions plomb sont arrangés de manière ordonnée selon une symétrie orthorhombique.
- **Structure hexagonale** : Certains peuvent présenter une structure cristalline hexagonale, comme le tungstate de zinc (ZnWO_4). Dans cette structure, les ions tungstate et les ions zinc sont disposés de manière hexagonale.

Il est important de noter que ces exemples représentent seulement quelques-unes des structures possibles des tungstates. Les tungstates peuvent former une grande variété de structures cristallines en fonction des différents métaux avec lesquels ils interagissent. Les techniques de caractérisation expérimentale, telles que la diffraction des rayons X, sont souvent utilisées pour déterminer précisément la structure des tungstates [35].

I.8.4 Propriétés catalytiques des tungstates

Les tungstates présentent des propriétés catalytiques intéressantes dans de nombreuses réactions chimiques en raison de la présence du tungstène et de l'oxygène. Voici quelques-unes des propriétés catalytiques des tungstates :

- **Catalyseurs d'oxydation** : Les tungstates peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation. Par exemple, le tungstate de magnésium (MgWO_4) a été étudié comme catalyseur pour l'oxydation de divers composés organiques, tels que les alcanes et les alcools.
- **Catalyseurs de réactions redox** : Les tungstates sont également efficaces en tant que catalyseurs dans les réactions redox, où les espèces chimiques subissent des changements d'état d'oxydation. Par exemple, le tungstate de sodium (Na_2WO_4) a été utilisé comme catalyseur dans les réactions d'oxydation sélective de composés organiques.
- **Catalyseurs de réactions d'hydrogénation** : Certains tungstates peuvent catalyser les réactions d'hydrogénation, où les composés organiques sont réduits par l'hydrogène. Par exemple, le tungstate de nickel (NiWO_4) a été étudié comme catalyseur pour l'hydrogénation sélective des alcènes.

Chapitre I: Partie théorique

- **Catalyseurs dans les réactions d'estérification et de transestérification :** Les tungstates peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'estérification et de transestérification, qui sont largement utilisées dans la production d'esters. Les tungstates de métaux tels que le tungstate de zinc (ZnWO_4) et le tungstate de cérium ($\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$) ont montré une activité catalytique dans ces réactions.
- **Catalyseurs de décomposition catalytique :** Certains tungstates sont utilisés comme catalyseurs dans la décomposition catalytique de divers composés, tels que les hydrocarbures. Par exemple, les tungstates de bismuth ($\text{Bi}_2(\text{WO}_4)_3$ et Bi_2WO_6) ont été étudié pour leur capacité à catalyser la décomposition catalytique de composés organiques volatils (COV).

Il convient de noter que les propriétés catalytiques des tungstates peuvent varier en fonction de leur composition, de leur structure cristalline et des conditions réactionnelles. La conception et la modification des tungstates permettent d'optimiser leurs performances catalytiques dans des applications spécifiques [35].

Chapitre II

Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction

Le but de cette partie expérimentale est de synthétiser et caractériser des tungstates monométalliques et bimétalliques, qui seront utilisés pour test de la photodégradation d'un colorant commercial qui est le bleu de méthylène (BM). Les cations choisis sont : Fe, Y et Al.

L'étude se déroule en plusieurs étapes :

- Maîtrise de la chimie des tungstates métalliques, qui commence par le choix du solvant adéquat pour la synthèse,
- La préparation des molybdates monométalliques type $M_2(WO_4)_3$ et $M_{2(1-x)}M'_{2x}(WO_4)_3$ (M ; M' = Fe ; Y ; Al) par une méthode économique qui est la chimie douce
- Caractérisation des phases obtenues par : DRX
- Traitement thermique des phases amorphes,
- Etude des propriétés photocatalytiques

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés

II.2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Nitrate de fer hydraté $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.
- Nitrate d'yttrium hydraté $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.
- Chlorure d'aluminium anhydre $AlCl_3$.
- Tungstate de sodium hydraté $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.
- Bleu de méthylène

II.2.2 Matériels utilisés

- Etuve
- Balance électronique de précision 10^{-4}
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse
- Four à moufle de marque PROTHERM FURNACES (Disponible au niveau du laboratoire de département de Génie des Procédés)
- Four tubulaire de marque PROTHERM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux)
- Diffractomètre des rayons X de marque PANalytical EMPYREAN (Disponible au niveau du plateau technique des analyses physico chimique « PTAPC » à Laghouat)

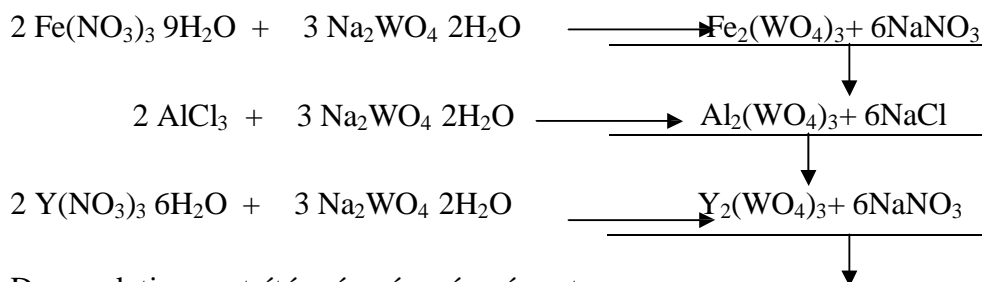
Chapitre II : Partie expérimentale

- Spectrophotomètre UV-Visible de SECOMAM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux)

II.3 Synthèse des catalyseurs monométalliques et bimétalliques

II.3.1 Composés monométalliques

Les composés monométalliques de type $M_2(WO_4)_3$ ($M=Fe ; Al ; Y$) ont été synthétisés par précipitation sous forme de poudre, selon les réactions suivantes :



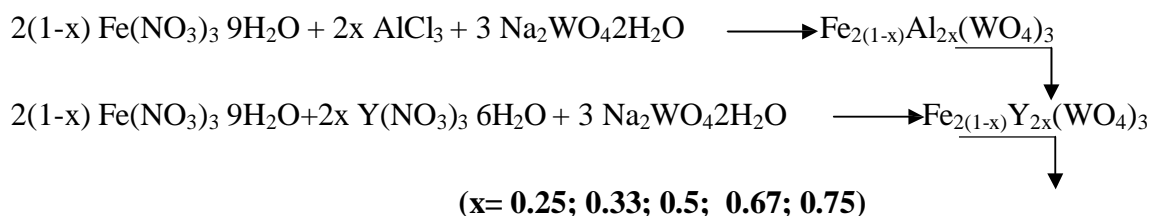
Deux solutions ont été préparées séparément :

- $6 \cdot 10^{-2}$ mole de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en solution dans 200 ml d'eau.
- $4 \cdot 10^{-2}$ mole soit de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ soit $AlCl_3$, soit $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en solution dans 200 ml d'eau.

On verse lentement la solution **b** dans la solution **a** avec agitation pendant dix (10) minutes. Laisser au repos, un précipité s'est formé. Après filtration, la masse obtenue a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée, ensuite introduite dans l'étuve à $80^\circ C$ afin de bien séché pendant deux heures.

II.3.2 Composés bimétalliques

Le même protocole de synthèse, cité précédemment, a été utilisé pour la synthèse des catalyseurs mixtes, selon la réaction générale suivante :



Cette fois, trois solutions ont été préparées séparément :

- $6 \cdot 10^{-2}$ mole de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ en solution dans 200 ml d'eau.
- X moles de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en solution dans 100 ml d'eau.
- Y moles soit de $AlCl_3$, soit de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en solution dans 100 ml d'eau.

Chapitre II : Partie expérimentale

Remarque : $X+Y = 4.10^{-2}$ moles

On verse la solution **b** dans la solution **c**, une nouvelle solution (**b+c**) se forme. On verse lentement cette solution (**b+c**) dans la solution **a** avec agitation suivie d'une filtration et enfin un séchage. Le tableau II.1 résume l'ensemble des formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques.

Tableau II.1 : Différentes formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques de type $Fe_{2(1-x)}M_{2x}(WO_4)_3$ (M=Y ; Al)

	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 6.10^{-2} moles	
Rapport molaire Fe/M (M=Al; Y)	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$AlCl_3$ ou bien $Y_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$
1/1 (x=0,5)	2.10^{-2} moles	2.10^{-2} moles
2/1 (x=0,33)	$2,66.10^{-2}$ moles	$1,34.10^{-2}$ moles
3/1 (x=0,25)	3.10^{-2} moles	10^{-2} moles
1/2 (x=0,66)	$1,34.10^{-2}$ moles	$2,66.10^{-2}$ moles
1/3 (x=0,75)	10^{-2} moles	3.10^{-2} moles

II.4 Techniques de caractérisations utilisées

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

II.4.1.1 Principe

L'analyse par diffraction des rayons X permet de connaître la structure du matériau, D'estimer la qualité de sa cristallisation et de déterminer la taille moyenne des cristallites. En outre, elle permet l'identification des phases présentes dans le composé par comparaison avec les diagrammes répertoriés dans les fichiers **J.C.P.D.F** [36]

II.4.1.2 Loi de Bragg

Considérons un faisceau de rayon **X** de longueur d'onde λ tombant avec une incidence θ sur une famille de plans cristallins (**hkl**) définis par leur distance inter réticulaire d_{hkl} . Il y a diffraction si la loi suivante appelée loi de Bragg, est vérifiée :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \dots\dots\dots(\text{II.1})$$

Où

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

θ : angle de diffraction

Chapitre II : Partie expérimentale

n_r : Ordre de réflexion

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

On peut démontrer la loi de Bragg géométriquement, considérons deux rayons parallèles frappant deux atomes situés sur une même droite perpendiculaire à la surface, La différence de marche entre les deux faisceaux diffractés par deux plans réticulaires consécutifs est égale à $2d_{hkl}\sin\theta$. Les interférences sont constructives lorsque cette différence de marche est un multiple entier n de la longueur d'onde λ . (Figure II.1) [37].

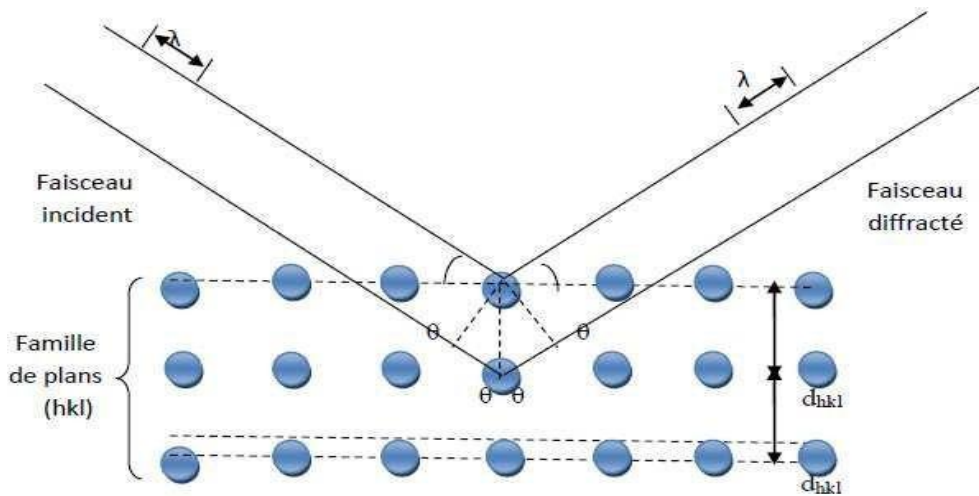


Figure II.1 : Diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [37].

II.4.1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites

Le calcul de la taille moyenne des grains se fait grâce à l'équation de Scherrer qui est basée sur l'élargissement des pics de diffraction liée à la taille des cristallites [38].

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots\text{II.2}$$

D : diamètre moyen des cristallites

λ : longueur d'onde des rayons X

β : largeur du pic à mi-hauteur

θ : angle de diffraction de la raie (hkl).

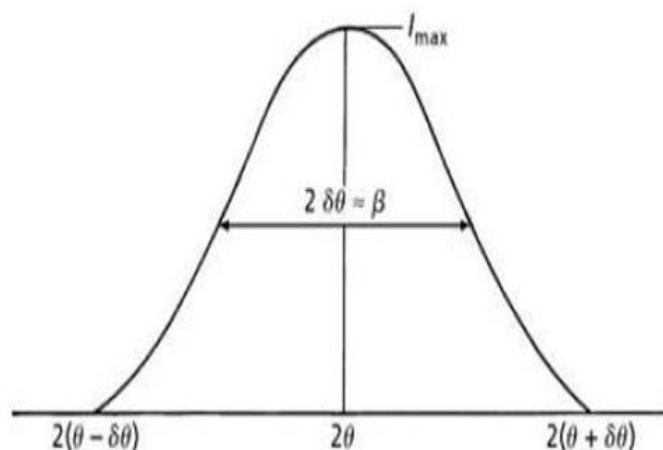


Figure II.2 : Représentation schématique d'une raie de diffraction.

II.4.1.4 Appareillage

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

- ✓ Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- ✓ Anticathode en cuivre, $K_{\alpha 1}$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- ✓ Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.

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



Figure II.3 : Diffractomètre PANalytical EMPYREAN.

II.4.2 Test de la photocatalyse par UV-Visible

II.4.2.1 Introduction

Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique du $(\text{WO}_4)_3$, un énorme intérêt est porté à la photocatalyse. La pollution atmosphérique et les sources d'énergies propres sont deux des problèmes auxquels on a consacré le plus de temps et d'efforts en recherche. Les scientifiques se doivent de trouver des méthodes peu coûteuses, environnementalement bénignes et efficaces pour pallier à ces défis. La photocatalyse se veut une avenue intéressante pour ces deux problèmes.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène ce processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur.

II.4.2.2 Objectifs de la manipulation

- Vérifier la loi de Beer-Lambert
- Suivre La cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du colorant (bleu méthylène) exposé à la lumière artificielle (lampe LED de puissance 45

Chapitre II : Partie expérimentale

watt) par la variation de la concentration en solution du polluant organique en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers (10 min) .

- Utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible de type SECOMAM qui permet de mesurer directement les absorbances correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale.

II.4.2.3 Choix du colorant

Le colorant choisi pour les applications de photodégradation est le bleu de méthylène. C'est un colorant standard pour évaluer l'activité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs techniques et il est couramment utilisé en raison de la structure stable de ses molécules.

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un composé organique dont le nom chimique est 3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [39]. Nous avons choisi de travailler avec le BM dans notre étude parce qu'il répond aux critères suivants :

- Sa solubilité élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible.
- En solution aqueuse, il est peu ou pas toxique.

II.4.2.4 Principe de la 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.

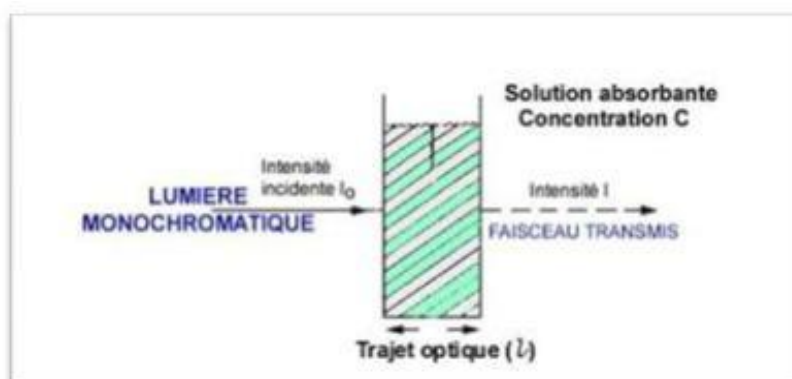


Figure II.4: Représentation schématique montrant la mesure d'absorbance

Chapitre II : Partie expérimentale

L'absorbance A est définie comme suit : $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$ II.3

T : Transmittance

I₀: 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).

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C$$
II.4

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

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

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

C : La concentration (mol/l) [40].

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



Figure II.5 : Appareil UV-Visible utilisé

Chapitre II : Partie expérimentale

II.4.2.5 Manipulation

Durant toutes les manipulations, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Dans un bécher on verse un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Bleu méthylène) d'une concentration 10 mg/l à température ambiante.
- Une quantité de 50 mg de catalyseurs (monométalliques $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$; $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ et les bimétalliques $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$) est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration de catalyseur de 1g/L ; quantité nécessaire pour absorber tous les photons.
- Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité, en contact avec les particules de semi-conducteur, durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.
- Après 30 min d'adsorption et avant de se mettre la solution à la lumière artificielle, avec une seringue un prélèvement de 4 ml est effectué, l'échantillon est filtré par centrifugeuse afin d'éliminer le catalyseur ensuite le filtrat recueillie et analysé par spectrophotométrie UV-visible correspondant à $t=0$ minute.
- Pour suivre la cinétique de la dégradation, la solution est soumise à la lumière artificielle (Figure II.6), la dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prises de 4 ml, dans des intervalles de 10 min. Les échantillons prélevés sont filtrés, le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV-visible. A la fin de la manipulation, on trace la courbe qui correspond à la variation de l'absorbance en fonction du temps d'exposition $A=f(t)$.



Figure II.6 : Chambre lumineuse utilisée pour le test photocatalytique.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de différentes manières pour caractériser les catalyseurs ainsi que suivre le mouvement de photodégradation d'un colorant. Pour mieux évaluer le travail, nous discuterons ensuite les différents résultats obtenus.

III.2 Caractérisations des catalyseurs

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN, sur les poudres des différents composés synthétisés $M_2(WO_4)_3$ ($M = Fe ; Y$), montre la formation d'une phase complètement amorphe dans le cas du $Fe_2(WO_4)_3$ (Figure III.1) et une phase partiellement amorphe dans le cas du composé $Y_2(WO_4)_3$ (Figure III.2).

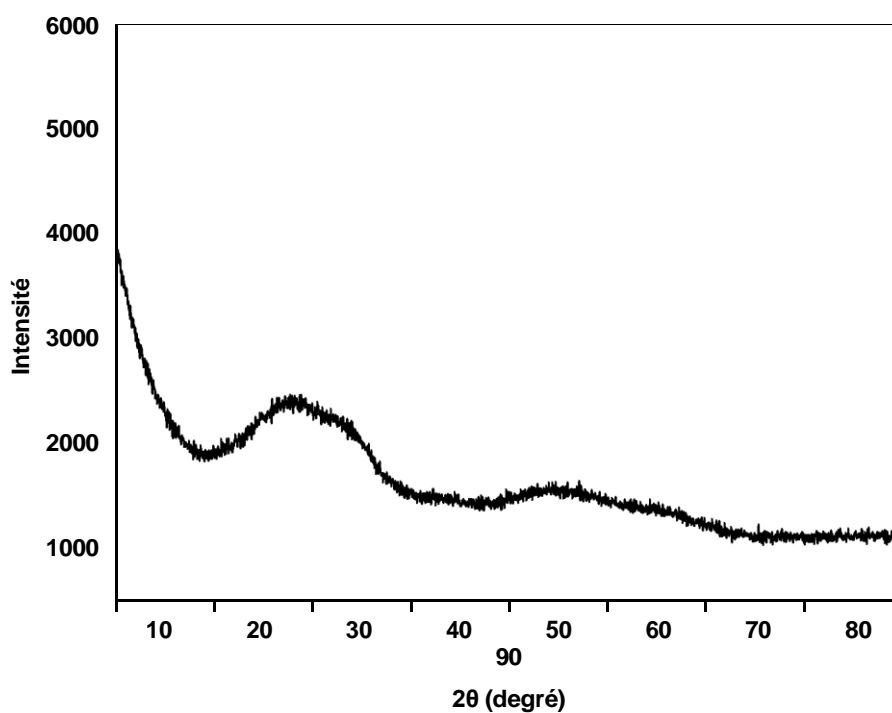


Figure III.1 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $Fe_2(WO_4)_3$.

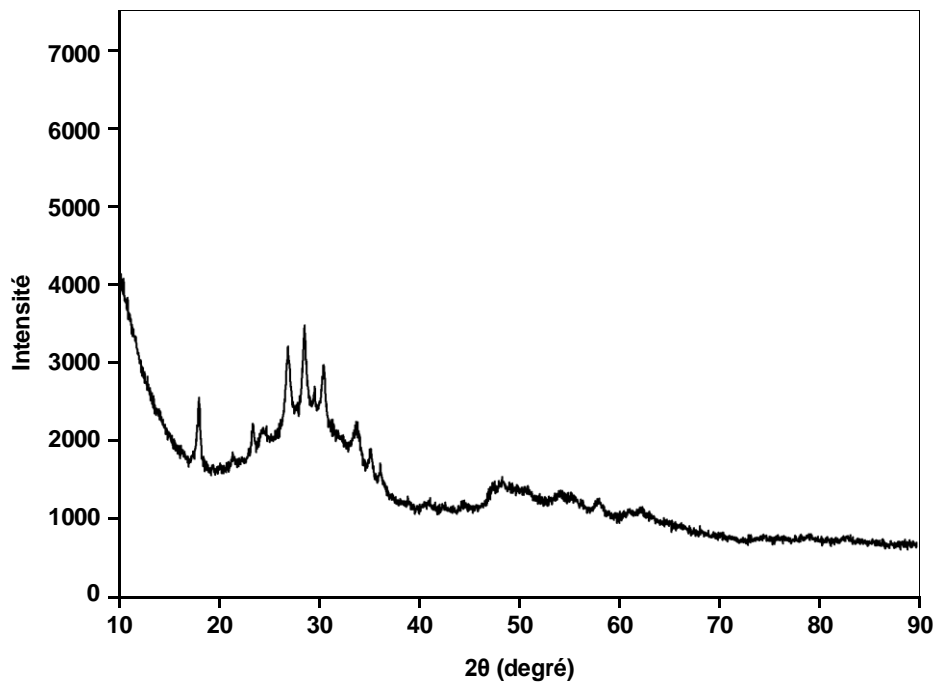


Figure III.2 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $Y_2(WO_4)_3$.

Afin de tenter la recristallisation de ces deux phases amorphes, on a effectué un traitement thermique selon le profil de température montré dans la figure III.3.

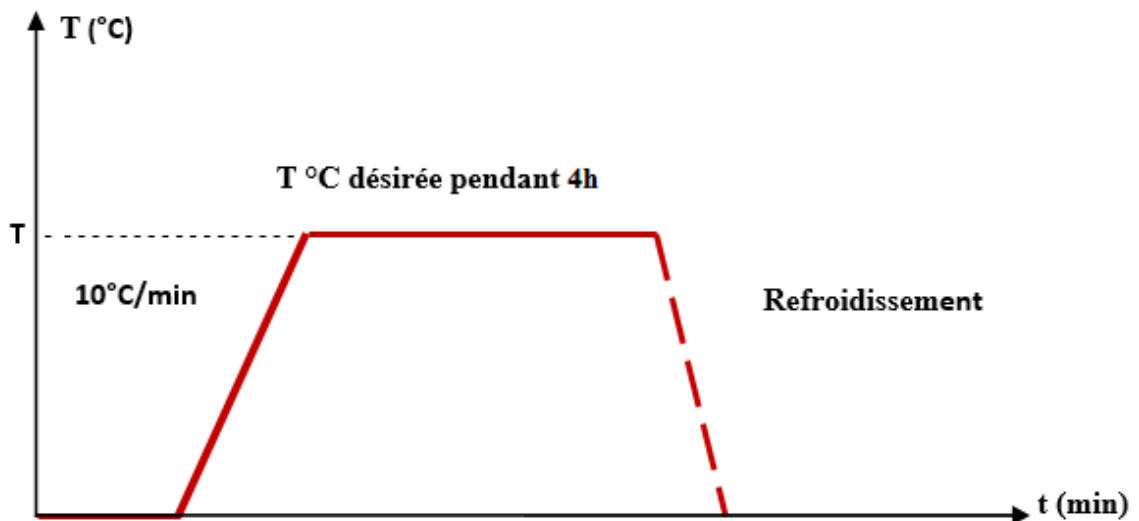


Figure III.3: Diagramme de traitement thermique utilisé pour la cristallisation des phases amorphes obtenues.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.2.1.1 Résultats de diffraction dans le cas du tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$

La cristallisation de la phase amorphe $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ a été réalisée à différentes températures. Les températures choisies sont : 200, 400 et 550°C avec une montée en température de 10°C.mn⁻¹. Pour chaque traitement thermique effectué, un diagramme sur poudre a été enregistré afin d'identifier la ou les phases cristallines en fonction de la température.

L'étude a montré qu'aucun arrangement de la phase amorphe n'a été observé pour les traitements thermiques à 200 et 400°C. Cette phase commence à s'arranger qu'à 550°C (Figure III.4).

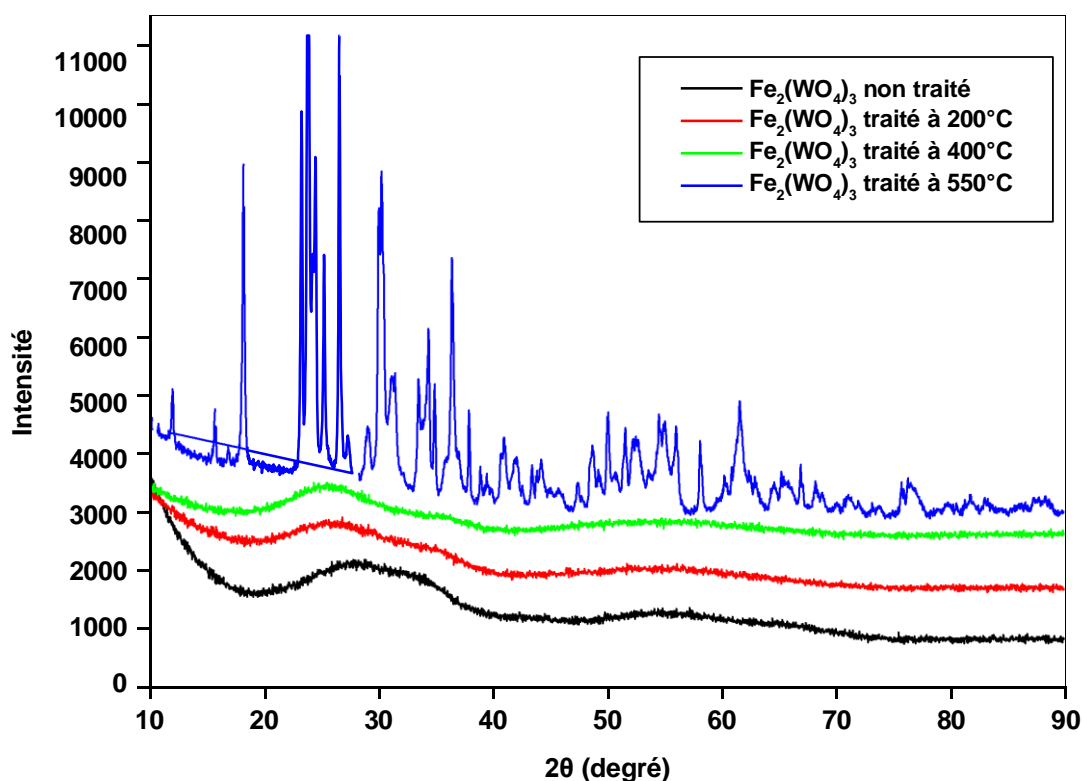


Figure III.4 : Evolution des diffractogrammes de poudre du composé $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ en fonction de la température.

La présence de plusieurs raies bien définies prouve que la phase a été relativement bien cristallisée. L'identification de la phase ou des phases présentes s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier JCPDS (Joint

Chapitre III : Résultats et discussions

Committee for Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel X'PERT HighScore (Version 3.0) qui permet de déterminer les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur.

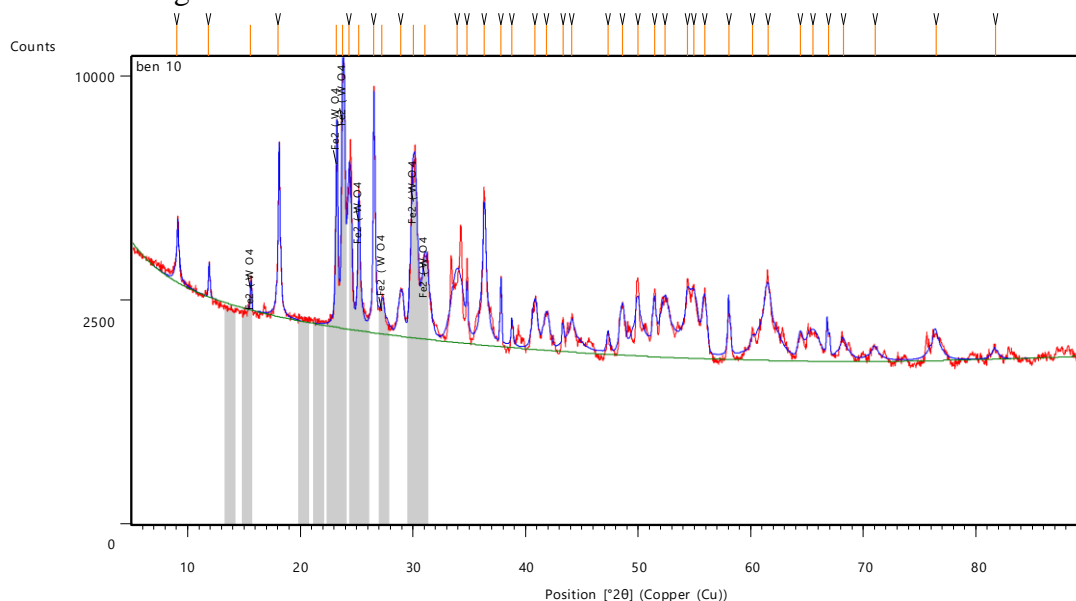


Figure III.5 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$.

Les résultats du traitement graphique, montrent bien qu'il s'agit bien de la structure du composé $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ (code : 00-038-0200), qui cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille $a=15,86 \text{ \AA}$; $b=9,28 \text{ \AA}$; $c=18,32 \text{ \AA}$ et $\beta=125,76^\circ$.

Afin de bien vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (550°C). Les différents diffractogrammes à différentes températures de traitement (550°C et 700°C), montrent l'apparition de certains pics et l'apparition d'autres (Figure III.6). Le tungstate de fer présente une instabilité thermique au-dessus de 550°C . Il se décompose, probablement en oxydes WO_3 et Fe_2O_3 .

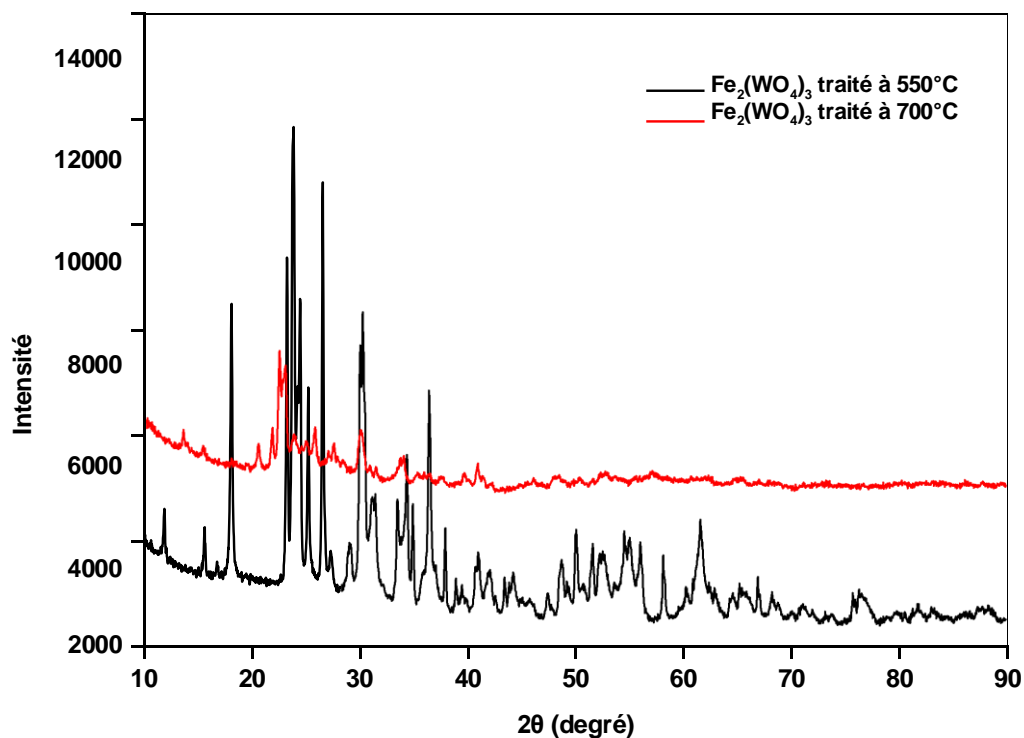


Figure III.6 : Diffractogrammes de poudre de Fe₂(WO₄)₃ à T=550 et 700°C.

III.2.1.2 Résultats de diffraction dans le cas du tungstate d'Yttrium Y₂(WO₄)₃

Le même traitement thermique a été effectué dans le cas de la cristallisation de la phase partiellement amorphe Y₂(WO₄)₃. Le comportement thermique de cette phase a été suivi par chauffage dans un four de la température ambiante à la température désirée pendant quatre heures (Fig.III.3). Pour chaque traitement thermique effectué, un diffractogramme sur poudre a été enregistré (Fig.III.7).

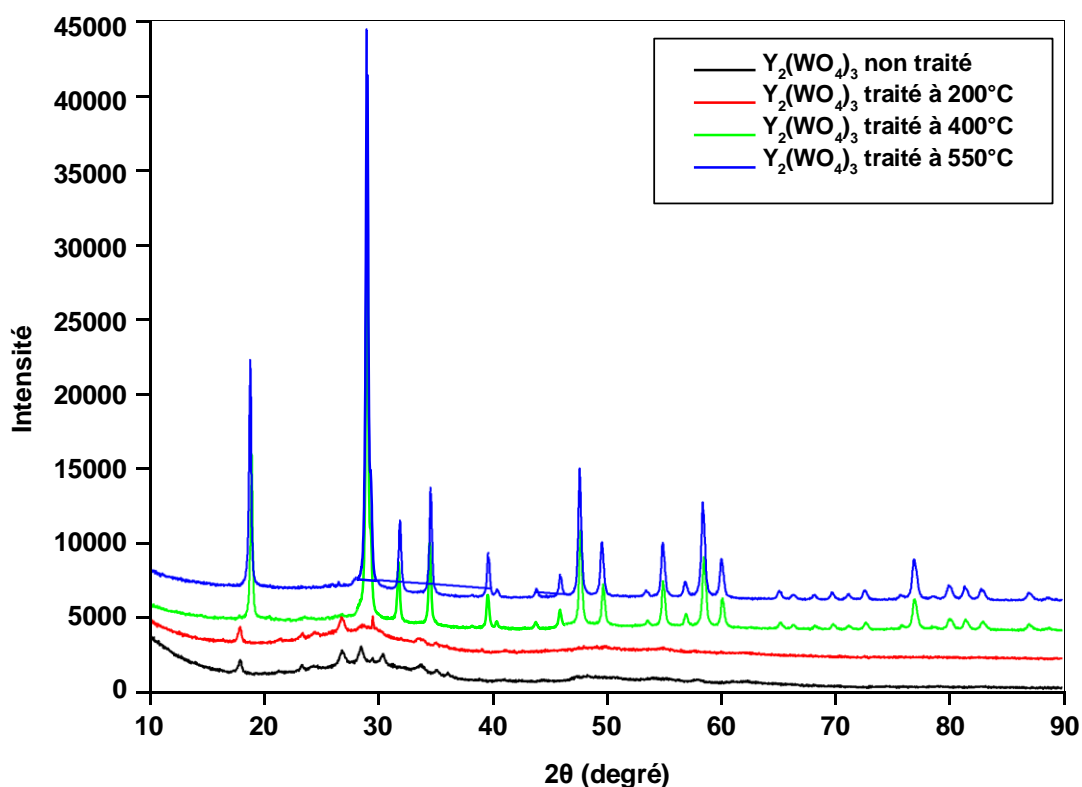


Figure III.7 : Diffractogrammes de poudre d' $Y_2(WO_4)_3$ à différentes températures.

L'étude a montré que plus la température augmente plus cette phase amorphe commence à s'arranger. Les phases à 400 et 550°C étaient bien cristallisées.

A l'aide du logiciel X'PERT HighScore, l'affinement de la phase obtenue à 550°C et la comparaison de son diagramme expérimental aux données de références du fichier JCPDS, montrent bien qu'il s'agit de la structure du composé $Y_2(WO_4)_3$ (code : 01-070-4480) (Avec certaines impuretés). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille $a=10,07 \text{ \AA}$; $b=13,93 \text{ \AA}$; $c=9,98 \text{ \AA}$ (Figure III.8).

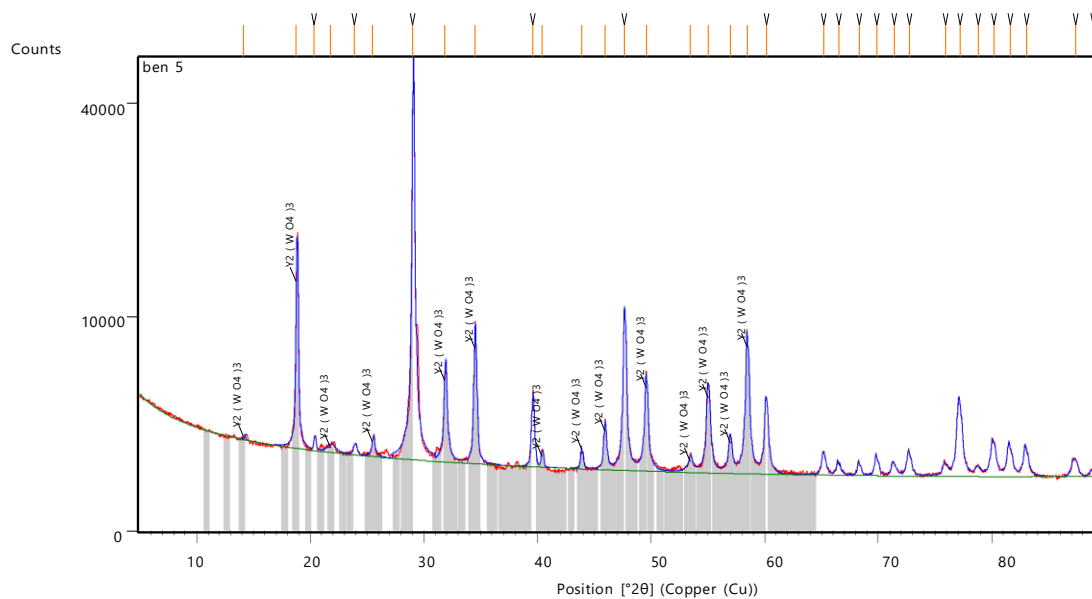


Figure III.8 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé $Y_2(WO_4)_3$.

On a essayé de même vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (550°C). Les différents diffractogrammes à différentes températures de traitement (550°C et 700°C), montrent que la phase cristalline $Y_2(WO_4)_3$ reste stable même à 700°C (figure III.9).

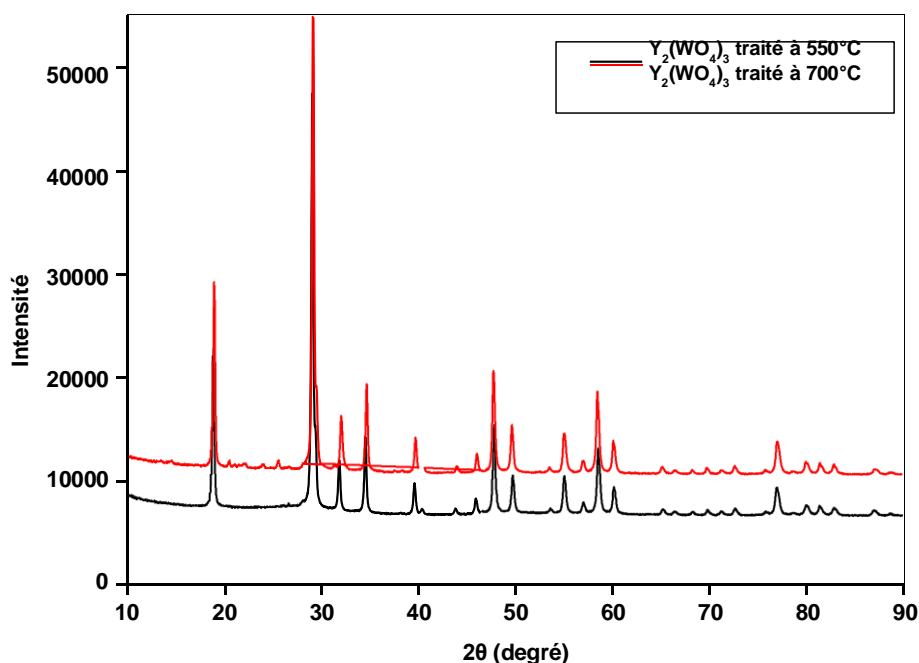


Figure III.9 : Diffractogrammes de poudre de $Y_2(WO_4)_3$ à $T=550$ et 700°C .

Chapitre III : Résultats et discussions

Remarque

Dans le but de l'étude de l'effet de synergisme vis-à-vis le test de photocatalyse des différents catalyseurs monométalliques, nous avons essayé de préparer des solutions solides bimétalliques de type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{M}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($M = \text{Y}; \text{Al}$) ($x = 0.25; 0.33; 0.5; 0.67; 0.75$). Les composés ont été bien préparés, mais on n'a pas pu identifier les phases obtenues.

III.2.2 Test photocatalytique

Des tests photocatalytiques pour le bleu de méthylène ont été réalisés en présence de tungstates monométalliques $\text{M}_2(\text{WO}_4)_3$ ($M = \text{Fe}; \text{Y}; \text{Al}$) et de tungstates bimétalliques $\text{M}_{2(1-x)}\text{M}'_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($M' = \text{Fe}, \text{Al}$) en utilisant des lampes LED (45 Watt) et UV pour voir s'il y a une photolyse.

III.2.2.1 Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$. Nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des concentrations connues (1, 2, 4, 6, 8, 10 mg.l^{-1}). Les résultats ainsi trouvés sont montrés dans la figure III.10.

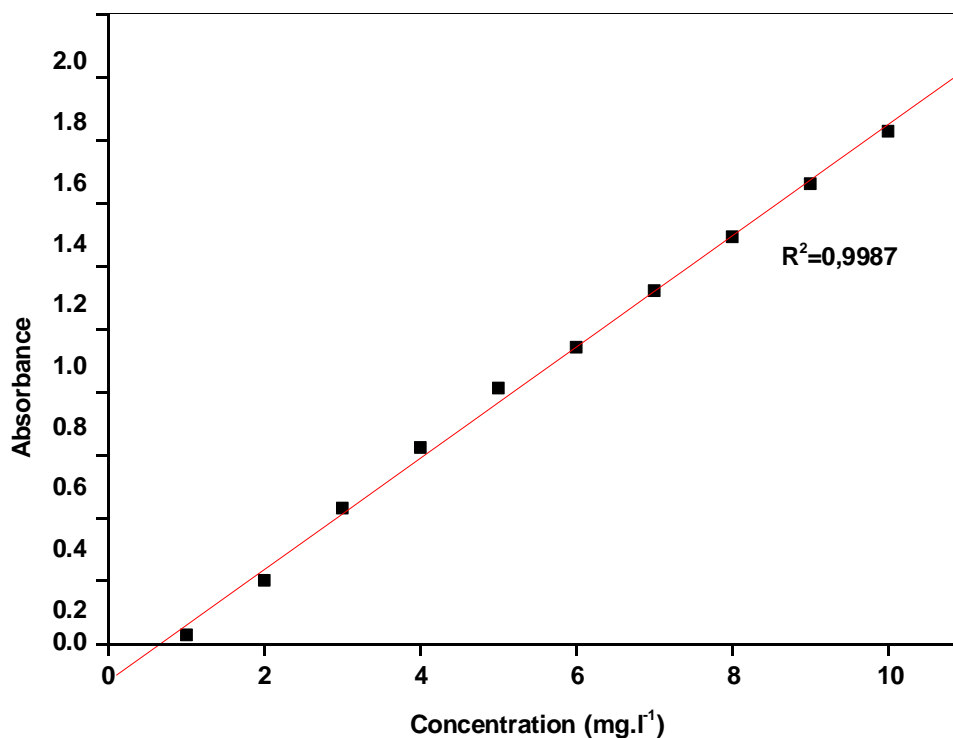


Figure III.10 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène.

Chapitre III : Résultats et discussions

L'obtention d'une droite, qui passe presque par l'origine ($R^2=0,9987$), confirme que la loi de Beer-Lambert a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration.

III.2.2.2 Stabilité du colorant bleu de méthylène dans la lumière artificielle en absence des catalyseurs

Avant de passer à l'étude du test de dégradation du bleu de méthylène en présence de nos photocatalyseurs, nous avons essayé de suivre sa stabilité, vis-à-vis la lumière artificielle, en absence des photocatalyseurs. Le tableau III.1 regroupe les différents résultats.

Tableau III.1 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en absence des photocatalyseurs.

Temps (min)	0	10	20	30	40	50
Absorbance	1,572	1,567	1,559	1,550	1,543	1,539

Les valeurs des absorbances varient de 1,57 à 1,54. Elles sont presque constantes, ce qui prouve que le bleu de méthylène est stable à cette source de lumière artificielle.

III.2.2.3 Résultats des tests photocatalytiques

A- Cas des composés monométalliques $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ traités à 550 et 700°C

Pour étudier l'effet de nos photocatalyseurs, traités à différentes températures, 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 sont montrés dans le tableau III.2 et les évolutions des concentrations ainsi que les taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps sont montrées dans les figures III.11 et III.12.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs.

Temps (min)	Absorbance		Absorbance		Absorbance	
	Fe ₂ (WO ₄) ₃ traité à 550°C	Fe ₂ (WO ₄) ₃ traité à 700°C	Y ₂ (WO ₄) ₃ traité à 550°C	Y ₂ (WO ₄) ₃ traité à 700°C	Al ₂ (WO ₄) ₃ traité à 550°C	Al ₂ (WO ₄) ₃ traité à 700°C
0	0,73	1,04	1,387	1,407	1,365	1,163
10	0,682	0,97	1,372	1,387	1,286	1,141
20	0,621	0,91	1,366	1,382	1,273	1,11
30	0,615	0,894	1,354	1,372	1,216	1,082
40	0,613	0,856	1,351	1,366	1,203	1,063
50	0,602	0,845	1,349	1,361	1,198	1

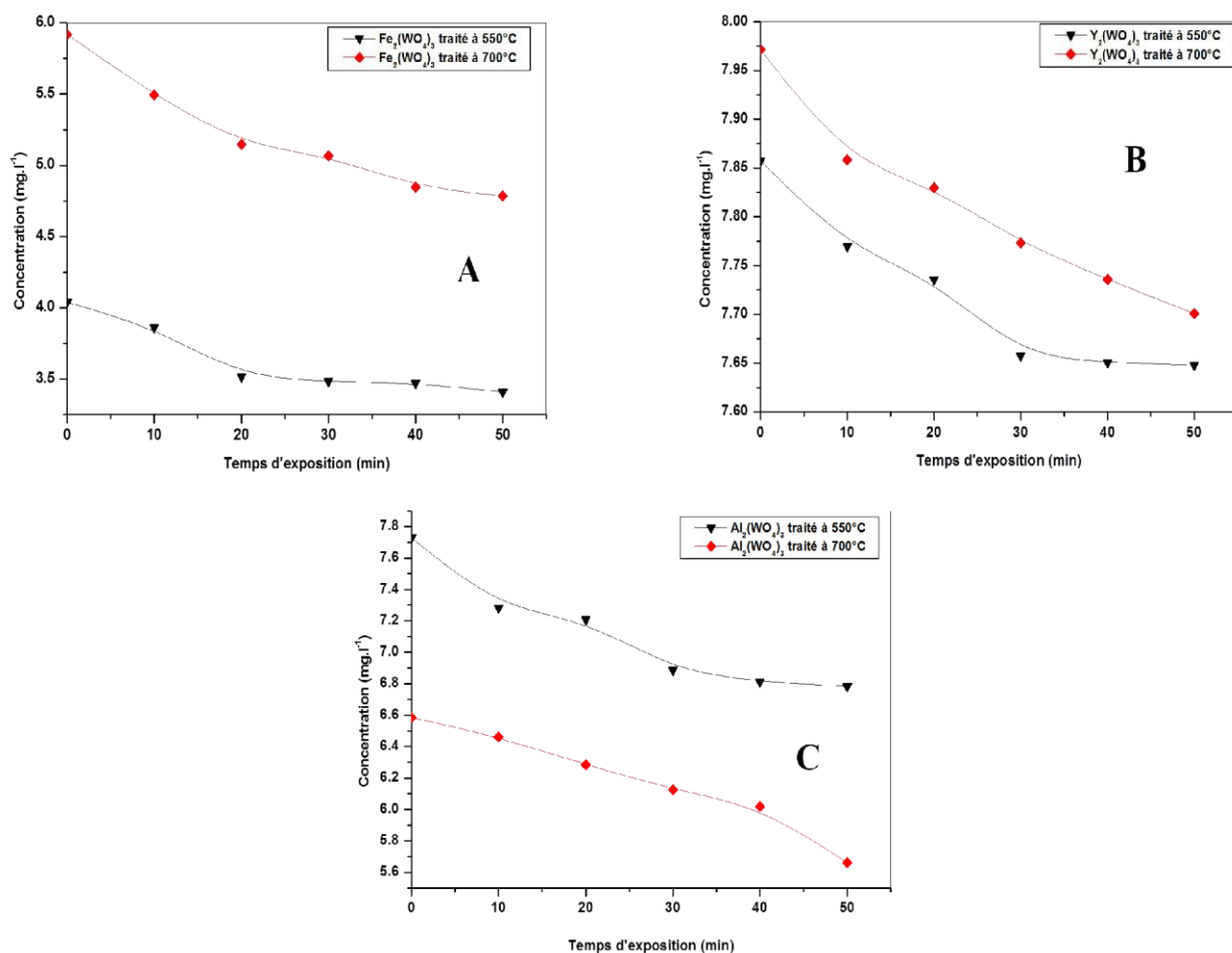


Figure III.11 : Evolution de la concentration du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de Fe₂(WO₄)₃; B. cas de Y₂(WO₄)₃ C. cas de Al₂(WO₄)₃

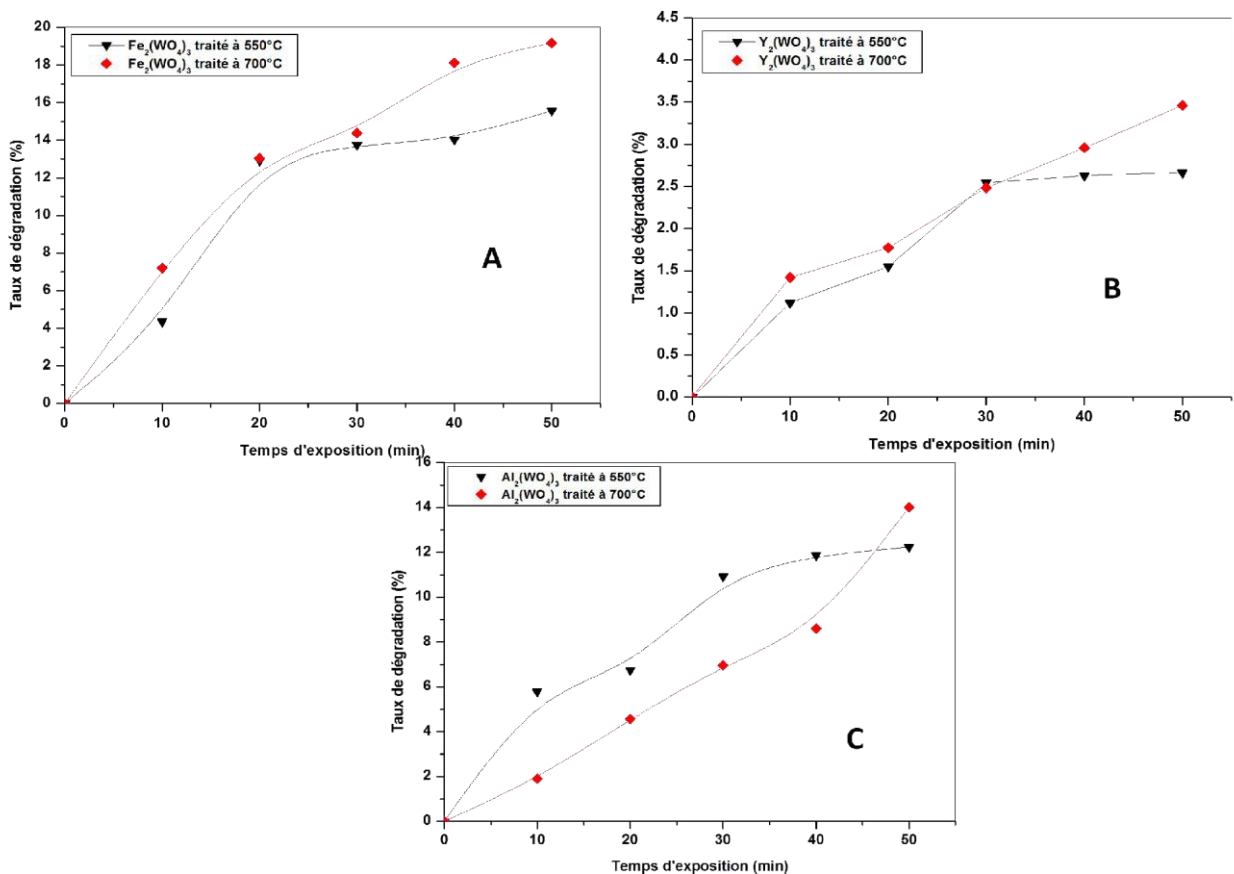


Figure III.12 : Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$; B. cas de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ C. cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$

Ces courbes, montrent que plus le temps d'exposition évolue plus la concentration du bleu de méthylène diminue et par la suite le taux de sa dégradation augmente. Les taux de dégradation en présence de $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ sont très faible (3,5%) comparés à ceux des autres photocatalyseurs (18 % dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et 14% dans le cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$). Cela va nous pousser à conclure que, comparé aux deux autres, probablement le tungstate d'yttrium $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ ne se comporte pas un semi conducteur.

L'étude de l'influence du traitement thermique des photocatalyseurs sur la photodégradation du bleu de méthylène, montre que dans le cas du photocatalyseur $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la température du traitement (14% de taux pour 550°C contre 18% de taux pour 700°C). Cela peut être expliqué qu'à 700°C, le tungstate de fer $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ n'est pas stable et il se décompose partiellement à des oxydes tels que WO_3 et Fe_2O_3 (figure III.6). Ces deux oxydes, qui sont des semi

Chapitre III : Résultats et discussions

conducteurs vont participer à l'activation de la dégradation du bleu de méthylène. Dans le cas du photocatalyseur $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, ces taux de dégradation sont presque identiques.

De plus, point de vue cinétique, nous pouvons constater que l'allure des courbes de concentration et du taux de dégradation sont exponentielles. Ce qui va vérifier une cinétique d'ordre un pour la réaction de la dégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs tungstates.

B- Cas des composés bimétalliques $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$

Comme il a été déjà mentionner, la synthèse des solutions solides type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$ ($x= 0.25; 0.33; 0.5; 0.67; 0.75$) a pour but l'étude de l'effet de synergisme des deux photocatalyseurs $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ vis-à-vis le test de la photocatalyse.

Dans ce travail, nous nous sommes limités seulement aux bimétalliques à base de fer et d'aluminium, vu que les résultats de la photocatalyse en présence du tungstate d'yttrium n'étaient pas satisfaisantes.

La figure III.13. montre la variation du taux de dégradation en fonction du temps, pour différents taux d'insertion x .

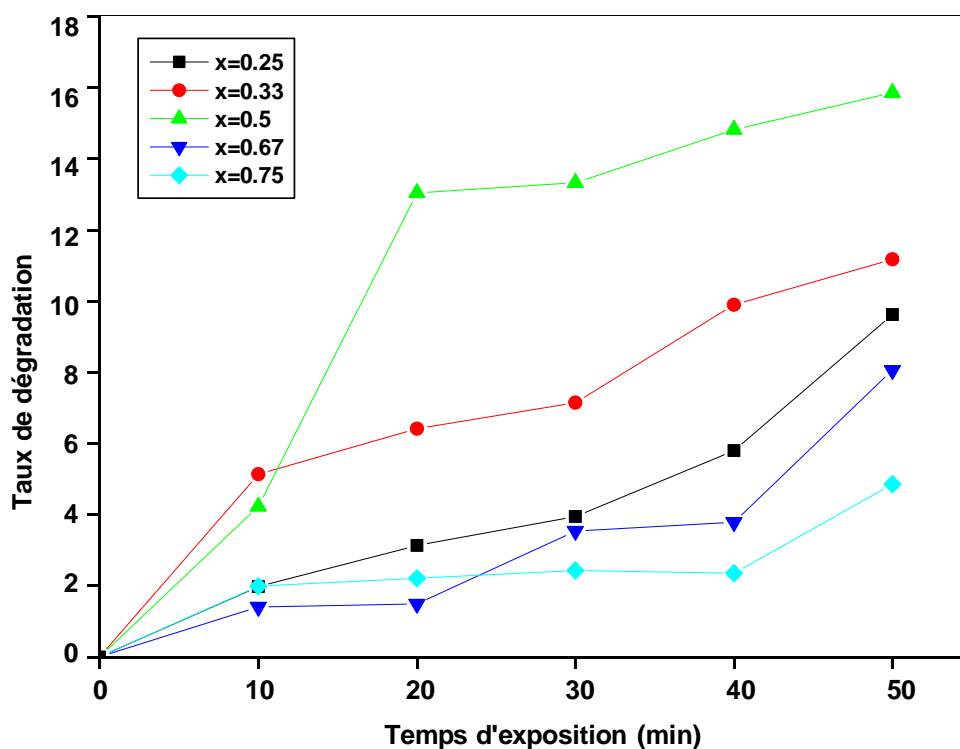


Figure III.13 : Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$.

D'après cette figure, nous constatons que pour les meilleures valeurs de taux de dégradation sont observées pour une valeur de $x=0,5$ qui correspond à un rapport molaire $\text{Fe}/\text{Al}=1$. Plus de rapport change, plus les valeurs du taux de dégradation diminuent dans l'ordre suivant : ($\text{Fe}/\text{Al}=3/1$; $2/1$; $1/2$ et $1/3$) ($x=0,25$; $0,33$; $0,67$ et $0,75$).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les travaux effectués durant ce mémoire ont permis d'élaborer, de caractériser et d'évaluer l'activité photocatalytique (vis-à-vis de la dégradation du bleu de méthylène) de différents composés métalliques bâtis autour du ligand tungstate WO_4^{2-} . L'étude nous a permis de tirer certaines conclusions :

- ↗ Les différents catalyseurs ont été synthétisés par précipitation à température ambiante. Cette technique est une méthode simple et économique pour la synthèse des catalyseurs.
- ↗ La diffraction des rayons X a permis de montrer que les phases obtenues par précipitation sont tous amorphes. Le traitement thermique, à différentes températures, a permis la cristallisation de ces phases à une température de 550°C . Au-delà de cette température (700°C), $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ se décompose partiellement en oxydes correspondants. La phase $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ cristallisée reste stable même à 700°C .
- ↗ L'étude de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ montre une cinétique d'ordre un. Le taux de dégradation peut atteindre 18 % dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ et 14% dans le cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. A l'exception, le tungstate d'yttrium $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$, représente un taux très faible qui de l'ordre de 3,5% seulement. Probablement ce composé ne se comporte pas un semi conducteur.
- ↗ Dans le cas des composés tungstates bimétalliques type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{WO}_4)_3$, les meilleures valeurs de taux de dégradation sont observées pour une valeur de $x=0,5$ qui correspond à un rapport molaire $\text{Fe}/\text{Al}=1$.

Enfin, nous recommandons de poursuivre le travail en effectuant :

- ↗ Des études microscopiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Microscopie Electronique à Transmission (MET), afin de vérifier la morphologie des phases mono et bimétalliques synthétisés, en déduisant la taille des particules.
- ↗ Etude de l'effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation.
- ↗ Utiliser cette technique pour suivre la dépollution des usées

Voici quelques recommandations pour les travaux futurs dans l'élaboration de catalyseurs basés sur le ligand tungstate pour des applications photocatalytiques :

Conclusion générale

↗ Exploration des différentes structures de catalyseurs : Étudiez et concevez différents catalyseurs basés sur le ligand tungstate avec différentes structures, telles que des complexes métalliques ou des matériaux composites. Comparez leurs performances photocatalytiques et identifiez les structures les plus efficaces.

↗ Optimisation de la composition: Expérimentez avec différentes compositions de catalyseurs en variant les métaux, les ligands et les ratios entre eux. Recherchez les combinaisons optimales qui offrent une activité photocatalytique élevée et une stabilité accrue.

↗ Modification de surface : Explorez les techniques de modification de surface pour améliorer les propriétés photocatalytiques des catalyseurs à base de ligand tungstate. Par exemple, vous pouvez modifier la surface des catalyseurs avec des co-catalyseurs métalliques ou des groupes fonctionnels spécifiques pour améliorer l'efficacité de la capture de lumière et la réactivité des espèces réactives.

↗ Étude de la cinétique réactionnelle : Menez des études cinétiques pour comprendre les taux de réaction, les constantes de vitesse et les effets des paramètres opératoires tels que la concentration des réactifs, l'intensité lumineuse et la température. Cela peut aider à optimiser les conditions réactionnelles et à prédire les performances photocatalytiques.

↗ Applications pratiques : Explorez les applications pratiques des catalyseurs basés sur le ligand tungstate en développant des dispositifs photocatalytiques tels que des réacteurs solaires ou des cellules photovoltaïques. Évaluez leur faisabilité technique, leur efficacité énergétique et leur stabilité à long terme.

En suivant ces recommandations, vous pourrez contribuer à l'avancement de la recherche sur les catalyseurs à base de ligand tungstates

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] J. Angenault - La Chimie - dictionnaire encyclopédique - Dunod 1995.
- [2] G. A. Somarjai et M.-P. Delplanck – Chimie des surfaces et catalyse, Edi-science International, 1995.
- [3] H. J.-M. DOU, J.-E. Germain, « CATALYSE », Encyclopædia Universalis
- [4] F. Foucaut. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. MAXICOURS
- [5] D. Astruc, chimie organométallique, EDP Sciences, Grenoble 2000
- [6] Bacon G. E, the scattering of neutron by atoms, clarendon Press, 1975.
- [7] M. Scachi ; M. Bouchy ; J.F. Foucaut ; O. Zahraa et R. Fournet. Cinétique et Catalyse ; Edition Tech & Doc Lavoisier 2011.
- [8] P. BRUN 'catalyse et catalyseurs en chimie organique' Edition Masson ET CIE, Paris 1970
- [9] S. Chettibi, thèse de doctorat, (2007), université de Constantine « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ».
- [10] L. Deghedi, "Sélectivité de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site", Thèse de Doctorat, Université Lyon-1. 2009.
- [11] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay, B. Delmon, "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide", J Colloid Interface Sci, 115 (1989) 301-309.
- [12] M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, L. Davignon, G. Djega-Mariadassou, J.P. Joly,
- [13] S. Pregermain, "Catalysis of coal hydroliquefaction by synthetic iron catalysts", fuel, 62 (1983).
- [14] R. LAIDI, Y. BOUKHELF ; Mémoire master ; Université du BOUIRA ; 2018.
- [15] <https://www.aquaportail.com/definition-6988-solvation.html>
class="motg">solvation
- [16] S. Saitzek. « Systemes multifonctionnels de matériaux à base d'oxydes de cerium ou vanadium : capteur gaz ou émetteurs IR ». These de Docteur-Université Sud Toulon-Var, (2005).
- [17] S. KAZAOUI, « Etude diélectrique en hyperfréquences des céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO₃ ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I (1991).
- [18] AOUISSI Mohamed Lamine ; Mémoire magister ; Université Mohamed Khider Biskra ; 2015
- [19] P. Philippe; composants semi-conducteurs; p1-15; 1999.
- [20] S. kettle; physico-chimie inorganique ; une approche basée sur la chimie de coordination;
- [21] G. Musseau, La photocatalyse: une méthode de dépollution des eaux, I.U.T de Nantes Institut des Matériaux Jean Rouxel, 1999.

Références bibliographiques

- [22] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, *J. Chem. Commun.*, 1989, 831-832.
- [23] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes, *Appl. Catal. B30*, 2001, 277-285.
- [24] J.C Oliveira, Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène. Dégradation de chlorophénols et du 2,4-D, Thèse à l'Université de Lyon I, France, 1992.
- [25] M. Muruganandham, M Swaminathan, Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.81*, 2004, 439-457.
- [26] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 175, 2005, 29-38.
- [27] A. Mills, R.H. Davies, D. Worsley, Water purification by semiconductor Photocatalysis, *Chem. Soc. Rev. 22*, 1993, 417-425.
- [28] C. Shifu, C. Lei, G. Shen, C. Gengyu, The preparation of coupled WO₃/TiO₂ photocatalyst by ball milling, *Powder Technol. 160*, 2005, 198-202.
- [29] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159, 2003, 281-287.
- [30] B. Torck, catalyse acido-basique, technique de l'ingénieur, 1992, J1200.
- [31] N. Dirany, « Elaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base detungstates, pour la photo-dégradation »,
- [32] C. De Marignac, J.Charles ; *Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates* ; Paris; **1863**.
- [33] P.Pascal, A. Chrétien, W.Freundlich; *Nouveau traité de chimie minérale*; Vol.14; Paris;P 840-861; **1959**.
- [34] Mouattah Dalila ,Mémoire de magister Synthèse et etude structurale de nouveaux composés batis autour des ligands Université Amar Telidji Laghouat 2012
- [35] F. A. Laskus, M. M. Murrell et E. J. N. Hensen, «la structure et les propriétés du tungstate métallique ainsi que ses applications catalytiques » .
- [36] D.Cournet, Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène », J 1250(1994).
- [37] S. Menakh, « Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO », Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [38] M.M. Hassana and al. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 283–291, (2015).
- [39] AOUISSI Mohamed Lamine ; mémoire de Magister ; Université Mohamed khider-Biskra ; 2015.
- [40] Fardjallah, KH. (2017). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes à base de Sr (Fe ;Ni ;Al) O₃ .Mémoire de master ;université de biskra

عن أو المذكور: تطوير المحفزات الحفزية المولدة من سق التنسغات. يبتقى الحفزي الضوي

المرطو: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: ياسمين نرو الهويد

اللقب: قشبطو

الإسم: ساعر

اللقب: بن العربي

ملخص: الهدف من هذا العمل هو صتيغ محفزات على أساس التنسغات أاحيد المعدن $Fe_2(WO_4)_3$ و $Y_2(WO_4)_3$ و $Al_2(WO_4)_3$ اردوسة وخاصها التحفيزية الوضعية قالم التحلل الضوي صلبغة تجارعية هوي قرزأ الميثيلين. ظاهر حيود الأشعة السينية ن المراحل التي يتم الحوصل غير مبتلور. مسحت العملاجة لحرارعية، يف رداجت حرعة مختلفة، ببتلور هذه المراحل عند درجة حرعة 550 درجة مئوية. مكا أنه كمين نأ صيل معدل التحلل الوضعي إلى 18% يف حلة $Fe_2(WO_4)_3$ و 14% يف حلة $Al_2(WO_4)_3$. يف حلة المركب $Fe_{2(1-x)}Al_{2x}(WO_4)_3$ ، ولحظت أفضل قيم عمدا للتحلل الوضعي هي عند $x = 0.5$.
كلمات فملاحية: لتحفيز الوضعي، التنسغات لتعمدية، قرزأ الميثيلين.

Memory title: Development of catalysts built around the tungstate ligand. Photocatalytic application
Name: KACHBOUT First name: Yassmine Directed by : TAOUTI Mohamed Benabdallah
Name: BENLARBI First name: Sarah

Abstract: The objective of this work is to synthesize catalysts based on monometallic tungstate $Fe_2(WO_4)_3$, $Y_2(WO_4)_3$ and $Al_2(WO_4)_3$ as well as the corresponding bimetallic and to study their photocatalytic properties vis-à-vis the photo degradation of a commercial dye which is methylene blue. X-ray diffraction has shown that the phases obtained by precipitation are all amorphous. The heat treatment, at different temperatures, allowed the crystallization of these phases at a temperature of 550 ° C. The degradation rate can reach 18% in the case of $Fe_2(WO_4)_3$ and 14% in the case of $Al_2(WO_4)_3$. In the case of bimetallic type $Fe_{2(1-x)}Al_{2x}(WO_4)_3$, the best degradation rate values are observed for a value of $x=0.5$

Keywords: Photocatalytic, metallic tungstates, methylene blue.

Titre du mémoire : Élaboration de catalyseurs bâtis autour du ligand tungstate. Application photocatalytique

Nom: KACHBOUT Prénom: Yassmine

Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah

Nom: BENLARBI Prénom: Sarah

Résumé : L'objectif de ce présent travail, est de synthétiser des catalyseurs à base de tungstate monométalliques $Fe_2(WO_4)_3$, $Y_2(WO_4)_3$ et $Al_2(WO_4)_3$ ainsi que les bimétalliques correspondants et d'étudier leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis la photo dégradation d'un colorant commercial qui est le bleu de méthylène. La diffraction des rayons X a permis de montrer que les phases obtenues par précipitation sont tous amorphes. Le traitement thermique, à différentes températures, a permis la cristallisation de ces phases à une température de 550°C. Le taux de dégradation peut atteindre 18 % dans le cas de $Fe_2(WO_4)_3$ et 14% dans le cas de $Al_2(WO_4)_3$. Dans le cas des bimétalliques type $Fe_{2(1-x)}Al_{2x}(WO_4)_3$, les meilleures valeurs de taux de dégradation sont observées pour une valeur de $x=0,5$

Mots clés : Photocatalytique, tungstates métalliques, bleu de méthylène.