



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 : ZITARI Abir

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU TUNGSTATE DE
STRONTIUM SrWO_4 . EFFET DES CONDITIONS
OPÉRATOIRES**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mme. BOUARAR Fahima	MCB	Présidente
Mr. TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Examinateur
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

Année universitaire : 2024-2025



Dédicace

Je remercie Allah, qui m'a accordé la santé, la patience et la volonté nécessaires pour parvenir à ce stade et mener à bien ce travail.

Je dédie ce travail :

À mes chers parents, pour leur confiance, leurs encouragements et leurs innombrables sacrifices tout au long de ma vie. Une pensée toute particulière à **ma mère**, puis **ma mère**, puis encore **ma mère** source de ma force et de ma réussite. Et à **mon père**, pilier de ma vie et de ma stabilité. Ce travail m'a semblé difficile, mais je l'ai accompli uniquement pour eux, pour leur bonheur et leur fierté. Que Dieu les protège tous les deux et leur accorde une longue vie.

À mes sœurs, **abida** et **Nesrine**, pour leur soutien constant, leur aide précieuse, leurs encouragements sincères et leurs conseils avisés.

À mes frères, **Khalil**, **Walid**, **Abdelkader**, **Naji** et **Laïd**, pour leur présence rassurante, leur amour fraternel, leur patience et leurs prières silencieuses qui m'ont portée dans les moments de doute.

Enfin, je dédie ce travail à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont soutenu, guidé, adressé une parole aimable ou offert une prière.

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie **ALLAH**, le Tout-Puissant et Miséricordieux, de m'avoir accordé la force, la patience et la persévérance pour mener à bien ce travail.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur TAOUTI Mohamed Benabdallah**, pour ses précieux conseils, ses remarques constructives et son accompagnement constant qui ont grandement contribué à la réalisation de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à **Madame BOUARAR Fahima** et **Monsieur TAOUTI Mohamed Bachir**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury de soutenance et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mademoiselle **Hadjer Chatta** pour son aide technique lors des analyses et des tests de photocatalyse, ainsi qu'à Monsieur Bouzalekh, pour ses conseils scientifiques judicieux.

Enfin, je remercie de tout cœur ma famille, mes amis, mes enseignants et toutes les personnes qui m'ont soutenue moralement et scientifiquement tout au long de ce parcours.

Merci

SOMMAIRE	I
LISTE DES ABREVIATIONS	VI
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	IV
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
I. 1 Pollution de l'eau	4
I.1.1 Introduction	4
I.1.2 Principaux polluants de l'eau	4
I.1.2.1 Matières en suspension MES	4
I.1.2.2 Sels minéraux	4
I.1.2.3 Matières organiques	4
I.1.2.4 Métaux lourds	4
I.1.2.5 Pesticides	5
I.1.2.6 Matières fertilisantes	5
I.1.3 Conséquences de la pollution de l'eau	5
I.2 Pollution des eaux par les colorants	5
I.2.1 Définition des colorants	5
I.2.2 Différents types de colorants	6
I.2.2.1 Classification chimique	6
I.2.2.2 Classification tinctoriale	9
I.2.3 Toxicité et dangers environnementaux des colorants	11
I.3 Bleu de méthylène	11
I.3.1 Généralités	11
I.3.2 Utilisations industrielles	11
I.3.3 Toxicité	12
I.4 Méthodes de traitement des effluents liquides contenant les colorants	12
I.4.1 Procédés physiques	12

I.4.1.1 Procédés membranaires	12
I.4.1.2 Procédé de coagulation-floculation	12
I.4.1.3 Adsorption	13
I.4.2 Procédés biologiques	13
I.4.3 Procédés chimiques	13
I.4.3.1 Procédés d'oxydation classiques	13
I.4.3.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)	13
I.5 Photocatalyse	14
I.5.1 Principe de la photocatalyse	14
I.5.2 Applications de la photocatalyse	15
I.5.3 Mécanisme de la photocatalyse	15
I.5.4 Matériaux photocatalytiques	16
I.6 Tungstates métalliques	17
I.6.1 Chimie des tungstates	17
I.6.2 Structure des tungstates	17
I.6.3 Applications des tungstates	18
I.6.3.1 Tungstates comme inhibiteurs de corrosion	18
I.6.3.2 Tungstates comme matériaux lasers	18
I.6.3.3 Tungstates comme catalyseurs	18
I.6.3.4 Choix des tungstates comme photocatalyseurs	18

CHAPITRE II

II.1 Introduction	Error! Bookmark not defined.
II.2 Produits chimiques et matériels utilisés	21
II.2.1 Produits chimiques	21
II.2.2 Matériels utilisés	21
II.3 Méthode de synthèse du tungstate de strontium (SrWO₄)	22
II.4 Techniques de caractérisations	22
II.4.1 Diffraction des Rayons X « DRX »	22
II.4.1.1 Principe	22

II.4.1.2 Appareillage	24
II.4.1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites	25
II.4.2 Spectrophotométrie UV/visible	26
II.5 Mesures photocatalytiques	28
II.5.1 Objectifs de la manipulation	28
II.5.2 Choix du photocatalyseur : $SrWO_4$	28
II.5.3 Choix du polluant	28
II.5.4 Protocole expérimental	28
II.5.5 Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux	29
CHAPITRE III	
III.1 Introduction	32
III.2 Caractérisations du photocatalyseur $SrWO_4$	32
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	32
III.2.2 Test photocatalytique	33
III.2.2.1 Courbe d'étalonnage	33
III.2.2.2 Étude de la photodégradation du BM sous différentes irradiations	34
Conclusion générale	42
Références bibliographiques	
Résumé	

BM : Bleu de méthylène

DRX : Diffraction des Rayons X

UV-Vi : Ultraviolet- Visible

pH : Potentiel d'hydrogène.

CHAPITRE I

Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque	6
Figure I.2: Structure d'antraquinone	7
Figure I.3: Structure d'un colorant indigoïde	7
Figure I.4: Structure du xanthène	7
Figure I.5 :Structure de triphénylméthane	8
Figure I.6: Structure d'un phtalocyanine	8
Figure I.7: Exemple de structure d'un colorant nitrosé	9
Figure I.8: Principe de base de la photocatalyse	14
Figure I.9: Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semiconducteurs utilisés en photocatalyse	16
Figure I.10: Maille élémentaire de l'anatase, du rutile et de la brookite	17
Figure I.11: Structure de l'ion orthotungstate (WO_4^{2-})	18

CHAPITRE II

Figure II.1: Schéma de principe de la diffraction des rayons X	24
Figure II.2: Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques	25
Figure II.3: Diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN	26
Figure II.4: Représentation schématique d'une raie de diffraction	27
Figure II.5: Appareil UV-visible utilisé	28
Figure II.1: Test photocatalytique	31

CHAPITRE III

Figure III.1: Diffractogramme du composé obtenu par précipitation	33
Figure III.2: Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène.	34
Figure III.3: Efficacité photocatalytique de $SrWO_4$ en fonction de la durée d'exposition sous lumière artificielle	35
36Figure III.5: Efficacité photocatalytique de $SrWO_4$ en fonction de la durée d'exposition sous soleil plus intense.	36
Figure .III 6 : Effet du pH de la solution sur l'efficacité photocatalytique de $SrWO_4$ en sous soleil plus intense.	38
Figure III.7: : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM en présence de $SrWO_4$ sous soleil peu intense.	39
Figure III.8: Cinétique de dégradation photocatalytique de BM en présence de $SrWO_4$ sous soleil plus intense	40

CHAPITRE I

Tableau I.1 : Propriété physico chimiques du bleu de méthylène	11
--	-----------

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Résultats de la linéarisation des courbes cinétiques	39
Tableau III.2 : Valeurs des constantes de vitesse en présence du photocatalyseur	40

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une ressource vitale pour les êtres vivants, mais elle est aujourd'hui fortement menacée par diverses formes de pollution, en particulier les rejets industriels. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants organiques synthétiques, utilisés notamment dans les industries textiles, pharmaceutique et agroalimentaire. Ces substances sont caractérisées par leur toxicité, leur stabilité chimique et leur faible biodégradabilité, rendant leur élimination difficile par les méthodes conventionnelles [1].

Face à cette problématique, la communauté scientifique s'oriente vers des technologies de traitement innovantes et respectueuses de l'environnement. La photocatalyse hétérogène se présente comme une solution efficace pour la dégradation des polluants organiques en milieux aqueux. Ce procédé repose sur l'utilisation de matériaux semi-conducteurs activés par la lumière, générant des espèces réactives capables d'oxyder les contaminants jusqu'à leur minéralisation [1].

Parmi les photocatalyseurs les plus étudiés, le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) sont largement utilisés. Cependant, leur activité est souvent limitée au domaine UV, ce qui constitue un frein à leur utilisation sous lumière solaire. C'est dans ce contexte que de nouveaux matériaux, tels que le tungstate de **strontium** (SrWO_4), attirent l'attention grâce à leur bonne stabilité thermique, leur large bande interdite et leur potentiel photocatalytique sous lumière visible [2].

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la synthèse du SrWO_4 , sa caractérisation structurale et optique, ainsi que son activité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène, un colorant organique modèle. Le bleu de méthylène est largement utilisé comme polluant test en raison de sa couleur intense, de sa solubilité dans l'eau et de la facilité de suivi de sa concentration par spectrophotométrie UV-Visible [3].

Les objectifs de cette étude sont les suivants :

- Évaluer l'efficacité photocatalytique du tungstate de strontium (SrWO_4),
- Étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux à savoir, la masse du catalyseur, le type de lumière (naturelle, artificielle, obscurité) et le pH du milieu réactionnel, sur l'efficacité photocatalytique.

INTRODUCTION GENERALE

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente les généralités sur la pollution de l'eau, la photocatalyse et les matériaux photocatalytiques.
- Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale : les protocoles de synthèse, de caractérisation et d'essais photocatalytiques.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus, leur discussion et les conclusions de l'étude.

Enfin, nous clôturons notre étude par une conclusion générale et certaines perspectives

CHAPITRE I:
Rappels Bibliographiques

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I. 1 Pollution de l'eau

I.1.1 Introduction

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes, notamment chimique, mais aussi bactériologique ou thermique. Les eaux concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou de surface. Il peut même s'agir de la pluie ou des rosées, de neige ou de glaces polaires. La pollution de l'eau peut aussi concerner des interfaces, comme les estuaires, les zones humides et en particulier leurs sédiments qui peuvent absorber puis relâcher certains polluants. La pollution de l'eau résulte de diverses activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture et l'urbanisation, qui introduisent des contaminants chimiques, biologiques et physiques dans les masses d'eau [1].

I.1.2 Principaux polluants de l'eau

I.1.2.1 Matières en suspension MES

Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles confèrent à l'eau un aspect trouble quand les sédiments se déposent, elles diminuent la luminosité dans l'eau qui freine la photosynthèse. Elles peuvent provoquer une eutrophisation.

I.1.2.2 Sels minéraux

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels .

I.1.2.3 Matières organiques

Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. Ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les micro-organismes vont vider le milieu de son oxygène, fatal pour la vie aquatique .

I.1.2.4 Métaux lourds

Les métaux lourds sont des polluants qui ne se dégradent pas dans l'environnement. Ils s'accumulent dans les organismes vivants et peuvent contaminer l'ensemble d'une chaîne alimentaire. Certains métaux lourds sont toxiques comme le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le chrome (Cr), et à un degré moindre le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) .

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.1.2.5 Pesticides

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. Il y a plusieurs groupes de pesticides à persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés comme le DDT qui s'accumule dans les tissus graisseux .

I.1.2.6 Matières fertilisantes

La présence d'azote et de phosphore en quantité dans les cours d'eau entraîne la prolifération d'algues, diminuent la luminosité et consomment l'oxygène dissous dans l'eau (phénomène d'eutrophisation). Cette pollution est produite par les eaux usées urbaines, certains effluents industriels et le ruissellement des eaux chargées d'engrais apportés aux cultures [4] .

I.1.3 Conséquences de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau provoque des dégâts matériels :

- Les matières organiques solubles abaissent la teneur en Oxygène dans les cours d'eau, ce qui conduit à la réduction et à la mort de la faune aquatique.
- Les matières en suspension, s'accumulent au fond des cours d'eau, lacs et étangs et causent l'augmentation de la turbidité.
- Les acides sont toxiques à la vie aquatique et détériorent les réseaux d'égaux.
- Les huiles et les graisses flottants conduisent au colmatage des conduites et donnent un aspect esthétique indésirable.
- Les matières toxiques et métaux lourds sont toxiques à la vie aquatique.
- Le phosphore et l'azote conduisent à l'eutrophisation des cours d'eau.
- Les coliformes fécaux et pathogènes participent à la contamination bactériologique des cours d'eau [5].

I.2 Pollution des eaux par les colorants

I.2.1 Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. Ce peut être un composé organique insaturé et aromatique. Les première matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [6].

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.2.2 Différents types de colorants

Il existe différents types de colorants, qui peuvent être classés en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant ... etc.), de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique, etc.) ou de leur propriété (nuance des couleurs).

I.2.2.1 Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore on distingue :

A. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (figure I.1). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly azoïques .

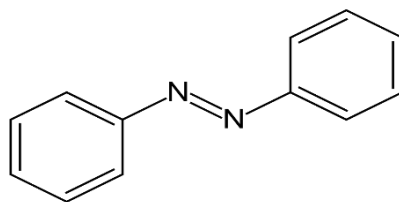


Figure I.1: Structure d'un colorant azoïque [6].

B. Colorants anthraquinoniques

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (C=O) (figure I.2) .

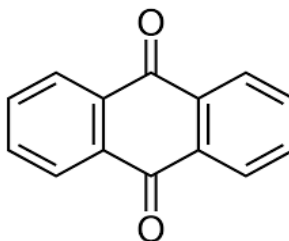


Figure I.2 : Structure d'antraquinone [6].

C. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo (figure I.3). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise .

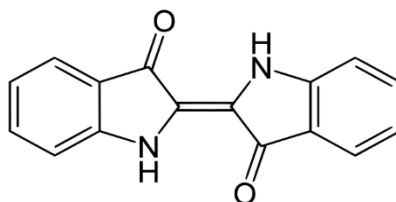


Figure I.3 : Structure d'un colorant indigoïde [6].

D. Colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (figure I.4) .Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence .

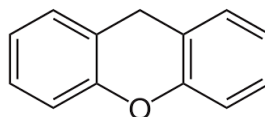


Figure I.4 : Structure du xanthène [6].

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

E. Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane, pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, liés à un carbone central (figure I.5) .

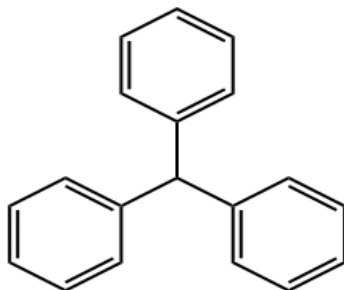


Figure I.5 : Structure de triphénylméthane [6].

F. Phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome central métallique (figure I.6). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique .

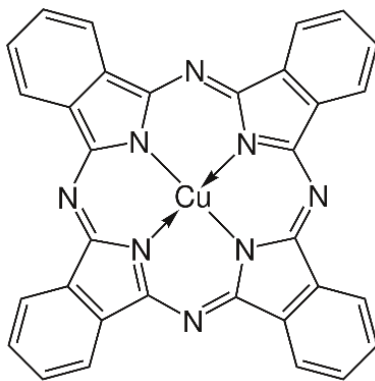


Figure I.6 : Structure d'un phtalocyanine [6].

G. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (figure I.7) [6].

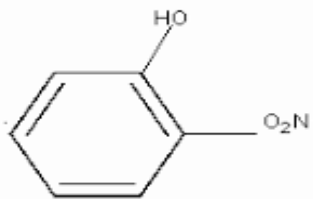


Figure I.7 : Exemple de structure d'un colorant nitrosé

I.2.2.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification se base sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles et sur la nature de fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

A. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide telles que les fibres synthétiques acryliques. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanés, anthraquinoniques ou azoïques .

B. Colorants acides ou anioniques

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

C. Colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette 7 de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manière générale sur les fibres cellulosiques .

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

D. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline, ensuite la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales .

E. Colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Ces colorants sont utilisés pour la teinture du coton, de la laine et des polyamides .

F. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consiste à faire précipiter dans les fibres textiles des sels de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable .

G. Colorants directs

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

H. Colorants dispersés

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

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.2.3 Toxicité et dangers environnementaux des colorants

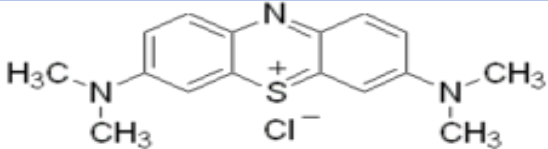
Le déversement des effluents chargés en colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation. Le rejet de ces eaux dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [8].

I.3 Bleu de méthylène

I.3.1 Généralités

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium [9]. Le tableau I.1 résume certaines propriétés du bleu de méthylène.

Tableau I.1 : Propriété physico chimiques du bleu de méthylène

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

I.3.2 Utilisations industrielles

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines en voici quelques uns [1]:

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique
- Il est plus rarement utilisé en tant que colorant pour la fabrication d'encre dans certaines activités artistiques.

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

- Dans le domaine médical, il sert pour le traitement de la méthémoglobinémie (trouble sanguin) et antidote contre l'empoisonnement au cyanure
- Il est aussi utilisé associé à un laser spécifique dans des traitements dentaires pour soigner et éliminer des poches parodontales

I.3.3 Toxicité

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

Le bleu de méthylène a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [9].

I.4 Méthodes de traitement des effluents liquides contenant les colorants

I.4.1 Procédés physiques

I.4.1.1 Procédés membranaires

Ces procédés utilisent des membranes qui filtrent selon la taille des pores. Efficaces pour réutiliser l'eau et recycler les colorants, mais coûteux, sensibles au colmatage, et génèrent des déchets secondaires

I.4.1.2 Procédé de coagulation-floculation

Technique classique pour regrouper les polluants sous forme de floes via des coagulants (ex. $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$). Elle est inefficace pour les colorants solubles comme les colorants réactifs et génère beaucoup de boues .

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.4.1.3 Adsorption

Technique largement utilisée pour la décoloration. Le charbon actif est très efficace mais coûteux. De nouveaux adsorbants naturels (déchets agricoles, algues...) sont prometteurs et plus économiques

I.4.2 Procédés biologiques

L'épuration biologique des eaux consiste à la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. L'efficacité de la décomposition de ces polluants est influencée par le rapport de la charge organique, de la charge des microorganismes, la température et la concentration d'oxygène dans le système. Sur la base des besoins en oxygène, les méthodes biologiques peuvent être classées en méthodes : aérobique (en présence d'oxygène), anaérobique (sans oxygène) ou combiné aérobique-anaérobique. La qualité et l'adaptabilité des micro-organismes, et le type de traitement sont les paramètres déterminants dans l'efficacité d'élimination des colorants en milieux aqueux .

I.4.3 Procédés chimiques

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée .

I.4.3.1 Procédés d'oxydation classiques

Utilise des oxydants comme Cl_2 , O_2 , H_2O_2 . Bien que efficaces dans certains cas, ces procédés peuvent générer des sous-produits toxiques ou être insuffisants pour les colorants persistants .

I.4.3.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Ce procédé génère des radicaux hydroxyles très réactifs (OH^\bullet) pour dégrader les colorants. Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes, les plus connus sont :

- Photocatalyse basée sur les radiations UV
- Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) : très efficace mais produit des boues
- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) : efficace même en eaux troubles
- $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: bon pour certains colorants, efficacité dépend du pH et de la lumière UV.

Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

- La diversité de technologies utilisées
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques
- L'utilisation de produits facilement dégradables [7].

I.5 Photocatalyse

I.5.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur appelé catalyseur. Il est caractérisé par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap. Des paires électrons-trous sont créées dans le catalyseur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence, par le passage d'un Electron de la bande de valence à la bande de conduction. La différence d'énergie correspond à celle apportée par le photon. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée, ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel généré par la courbure des bandes. L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et respectivement, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous [10-12]. Le principe de base de la photocatalyse est illustré dans la figure I.8.

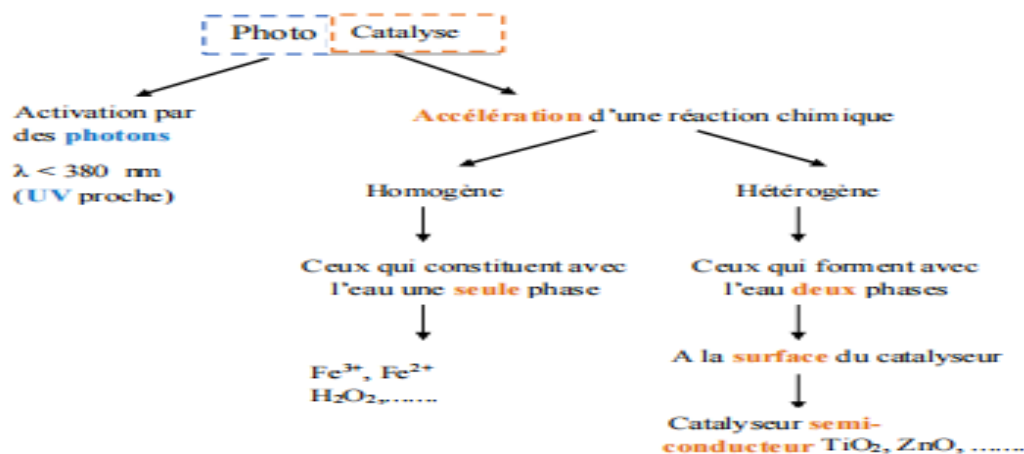


Figure I.8: Principe de base de la photocatalyse [12].

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.5.2 Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

- Potabilisation de l'eau
- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,...).
- Purification de l'eau
- Purification de l'air
- Elimination des odeurs
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel [13].

I.5.3 Mécanisme de la photocatalyse

Comme dit précédemment, la photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé photochimique, en d'autres termes il est dépendant d'une source d'irradiation pour activer sa réaction. La nature de cette source d'irradiation dépend du photocatalyseur utilisé et plus particulièrement de son énergie de gap. Un photocatalyseur dont le gap sera supérieur à 3,1 eV pourra être utilisé uniquement sous une source d'irradiation du domaine de l'ultraviolet tandis qu'un gap inférieur à cette même valeur aura un spectre d'application plus important qui s'étendra jusque dans le domaine du visible. Avant d'évoquer plus en détails les matériaux utilisés pour l'élaboration des photocatalyseurs et leurs propriétés spécifiques permettant une telle application, il est important de comprendre le principe du mécanisme de la photocatalyse. Une bonne compréhension du fonctionnement de ce procédé est primordiale pour cibler le choix du matériau photocatalyseur.

La dégradation d'une molécule organique par photocatalyse est une réaction composée de trois étapes majeures :

- la photoexcitation,
- la production de radicaux
- et enfin la dégradation de la molécule organique polluante [14].

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

I.5.4 Matériaux photocatalytiques

Parmi les semi-conducteurs étudiés, le dioxyde de titane (TiO_2) est actuellement le plus utilisé en photocatalyse en raison de son rendement quantique élevé, d'une disposition adéquate de ses bandes de valence et de conduction, de sa stabilité thermique et chimique ainsi que de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau. En outre, il est non toxique, abondant et ainsi bon marché sous ses formes commerciales. Sous forme anatase, sa bande interdite d'énergie 3,2 eV lui permet d'être activé par des photons de longueur d'onde inférieure à 387 nm, tandis que la position énergétique de ces bandes confère aux trous et aux électrons photogénérés l'énergie nécessaire à de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction de surface [15].

La figure I.9 montre la position des bandes de valence et de conduction de différents semiconducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels de différents couples redox.

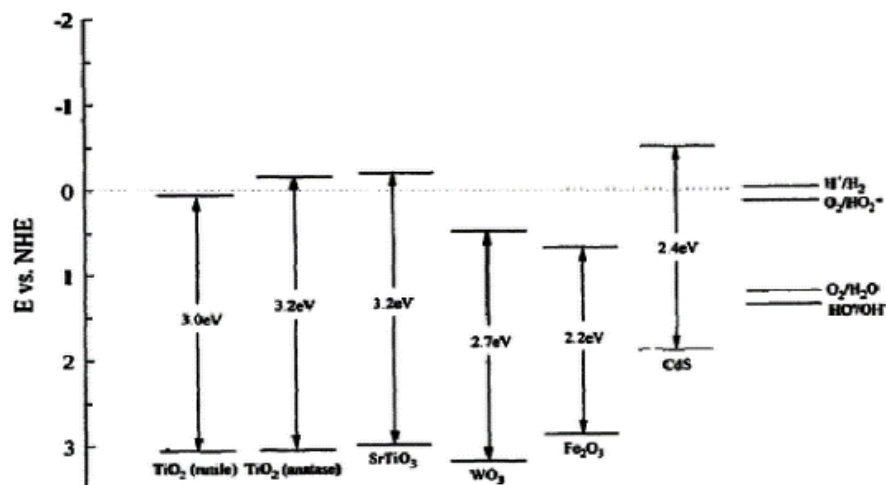


Figure I.9 : Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semiconducteurs utilisés en photocatalyse [16].

Actuellement, les autres photocatalyseurs souffrent pour la plupart d'au moins un inconvénient qui limite leur utilisation en phase liquide ou gazeuse. Par exemple, CdS et ZnS sont sujets à l'oxydation en sulfates et sont instables dans l'eau. ZnO est quant à lui moins stable que TiO_2 en phase liquide, WO_3 ne permet pas de former le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [15].

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

Le dioxyde de titane est un oxyde métallique solide qui se présente sous forme d'une poudre blanche et qui cristallise principalement sous trois formes allotropiques, l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et la brookite (orthorhombique). Ces phases sont constituées par association d'octaèdres de formule TiO_6 (figure I.10).

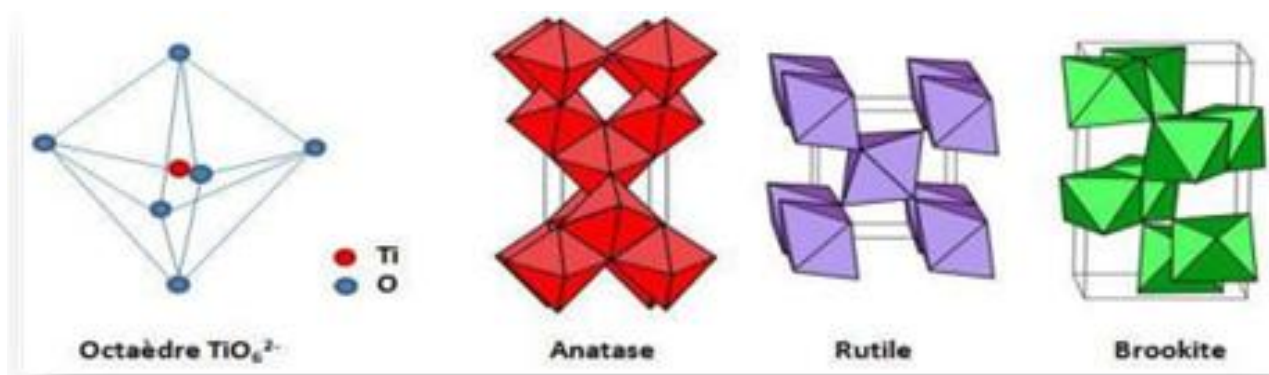


Figure I.10: Maille élémentaire de l'anatase, du rutile et de la brookite [17].

I.6 Tungstates métalliques

I.6.1 Chimie des tungstates

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 considérés comme une source d'auto-activation de la luminescence. Ils présentent également une grande stabilité chimique, un coefficient élevé d'absorption des rayons X, ainsi qu'un rendement élevé de luminescence. Les tungstates sont classés en plusieurs familles, notamment les tungstates binaires, doubles, ou tri- tungstates. Ces familles incluent une grande diversité de cations répartis à travers tout le tableau périodique : éléments alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides, etc [18].

I.6.2 Structure des tungstates

Les orthotungstates possèdent des centres tétraédriques $W(VI)$ avec de faibles distances $W-O$ de 1,79 Å. Structurellement, ils ressemblent aux sulfates. Le tungstène à coordination octaédrique prévaut dans les polyoxotungstates. Dans ces composés, les distances $W-O$ sont plus élevées [17].

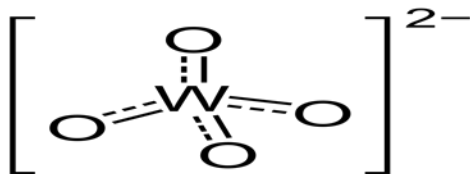


Figure I.11: Structure de l'ion orthotungstate (WO_4^{2-}) [19].

I.6.3 Applications des tungstates

Ces dernières années, la recherche scientifique s'est orientée vers la synthèse de nouveaux matériaux de bonnes propriétés physicochimiques pour les appliquer dans l'industrie. Les tungstates sont actuellement utilisés dans des différents domaines : l'optique, la catalyse, le pigment, les semi conducteurs et la corrosion. Nous allons citer au-dessous, quelques domaines d'application de ces composés [20].

I.6.3.1 Tungstates comme inhibiteurs de corrosion

Les tungstates peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les milieux agressifs. Leur action ne se fait pas sur le métal directement, mais à travers le milieu corrosif, selon divers mécanismes d'inhibition.

I.6.3.2 Tungstates comme matériaux lasers

Grâce à leurs propriétés optiques non linéaires (ONL), les tungstates sont utilisés comme matériaux lasers et convertisseurs de fréquences. Ils trouvent des applications dans les technologies de détection optique à distance, comme le LIDAR et le DIAL, notamment pour l'analyse de l'atmosphère.

I.6.3.3 Tungstates comme catalyseurs

Les tungstates sont efficaces comme catalyseurs en chimie. Toutefois, leur efficacité seule reste limitée, et ils sont souvent combinés avec d'autres oxydes pour améliorer leur activité catalytique.

I.6.3.4 Choix des tungstates comme photocatalyseurs

Le trioxyde de tungstène est considéré comme un candidat intéressant pour les applications photocatalytiques effectuées dans la région du visible. Il a été testé en tant que photocatalyseur pour la dégradation d'un grand nombre de colorants organiques [23-24]. Les résultats ont montré

Chapitre I: Rappels Bibliographiques

que WO₃ présente une efficacité photocatalytique intéressante et prometteuse pour le traitement des problèmes environnementaux résultant de ces colorants organiques, et que sa performance dépend de ses propriétés microstructurales. Malgré toutes les études effectuées, la synthèse contrôlée des photocatalyseurs à base de WO₃, de bonne qualité, utilisant des procédés économiques et respectueux de l'environnement, est encore à un but à atteindre.

Les propriétés photocatalytiques du tungstate de strontium (SrWO₄) ont attiré l'attention pendant ces dernières années. L'activité photocatalytique de SrWO₄ pour la dégradation du bleu de méthylène (BM), de la Rhodamine B (Rh B) et du méthylorange (MO) a été déjà étudiée en détails. Les études ont montré que SrWO₄ a un fort potentiel pour être utilisé comme un matériau approprié pour les applications photocatalytiques sous les rayonnements UV [25-27]. Son efficacité peut être due à une distribution appropriée des trous, à la quantité importante des radicaux hydroxyles, et aux taux de séparation élevé de porteurs de charge. D'autres études sont toutefois nécessaires pour expliquer le mécanisme de cette activité photocatalytique liée à plusieurs paramètres structuraux.

CHAPITRE II:
PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles détaillés de synthèse du tungstate de strontium (SrWO_4) ainsi que les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude. Le montage expérimental employé pour étudier l'activité photocatalytique de SrWO_4 , notamment la dégradation du bleu de méthylène sous différentes conditions, est également présenté.

Les effets, du type de lumière (naturelle et artificielle), de la masse du catalyseur et du pH de la solution, sur l'efficacité de la photodégradation sont détaillés dans le but de mieux cerner les performances du catalyseur.

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés

II.2.1 Produits chimiques

Dans ce travail, les produits chimiques suivants ont été utilisés pour la synthèse du tungstate de strontium (SrWO_4):

- Chlorure de strontium hexahydraté ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) : source du cation strontium (Sr^{2+})
- Tungstate de sodium bihydraté ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : source d'anion tungstate (WO_4^{2-})
- Bleu de méthylène: colorant organique utilisé comme polluant modèle pour les tests photocatalytiques.

II.2.2 Matériels utilisés

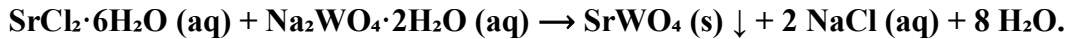
- Etuve
- Balance électronique de précision 10^{-4}
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse
- Lampe LED de puissance 40 Watt
- Diffractomètre des rayons X de marque PANALYTICAL EMPYREAN (Disponible au niveau du Plateforme Techniques des Analyses Physico Chimiques PTAPC- Laghouat)

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Spectrophotomètre UV-visible de marque SECOMAM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)

II.3 Méthode de synthèse du tungstate de strontium (SrWO₄)

Le tungstate de strontium a été préparé par une simple méthode qui est la chimie douce. Il a été obtenu sous forme de précipité blanc. selon la réaction :



La méthode consiste à préparer, séparément, deux solutions équimolaires S₁ et S₂ des deux précurseurs.

Solution S₁ : 989 mg (soit 3.10⁻³ moles) de Na₂WO₄·2H₂O dissous dans 50 mL d'eau distillée.

Solution S₂ : 799 mg (soit 3.10⁻³ moles) de SrCl₂·6H₂O dissous dans 50 mL d'eau distillée.

On verse lentement la solution S₁ dans la solution S₂ tout en agitant pendant cinq (05) minutes. Après agitation, on laisse reposer le mélange, ce qui permet la formation d'un précipité. Une fois le précipité formé, on procède à la filtration de la masse obtenue, qui est ensuite soigneusement lavée avec de l'eau distillée. Pour garantir un séchage optimal, le précipité est introduit dans une étuve à 80°C pendant deux heures.

II.4 Techniques de caractérisations

II.4.1 Diffraction des Rayons X « DRX »

II.4.1.1 Principe

La diffraction des rayons X « DRX » est une technique puissante d'analyse structurale utilisée pour les cristallites. C'est un outil puissant pour la détermination de la phase, la structure cristalline de la matière, dimension des cristallites, etc.

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal. Lorsque les rayons X frappent un matériau cristallin, ils sont diffractés selon des angles bien déterminés.

Ces diffractions produisent des interférences constructives uniquement lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

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

Où ;

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

θ : Angle de diffraction

n : Ordre de réflexion

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

Cette équation relie la longueur d'onde des rayons X (λ), l'espacement inter réticulaire (d) et l'angle d'incidence (θ). L'analyse du diffractogramme obtenu permet d'identifier les phases cristallines et de déterminer certaines caractéristiques structurales du matériau.

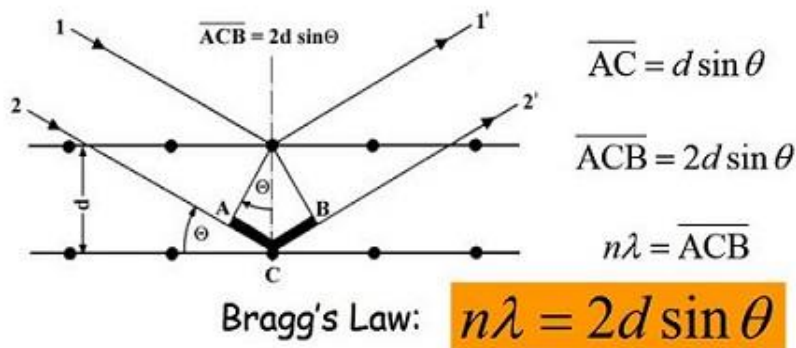


Figure II.1: Schéma de principe de la diffraction des rayons X

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller qui sont associés aussi aux pics de diffraction

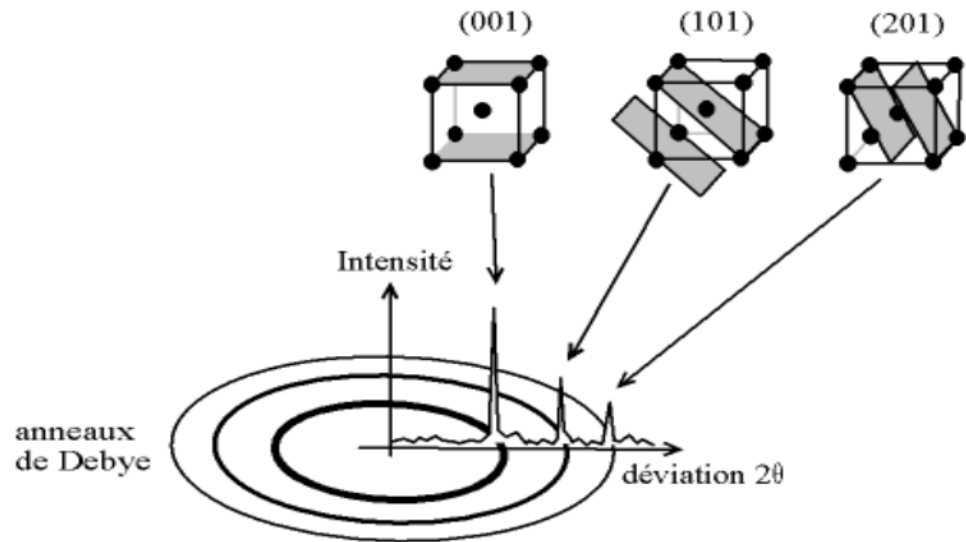


Figure II.2 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.

II.4.1.2 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.4.1.3 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 (figure II.4).

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

Où ;

D : Diamètre moyen des cristallites (nm)

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

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

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

θ : Angle de diffraction (radian)

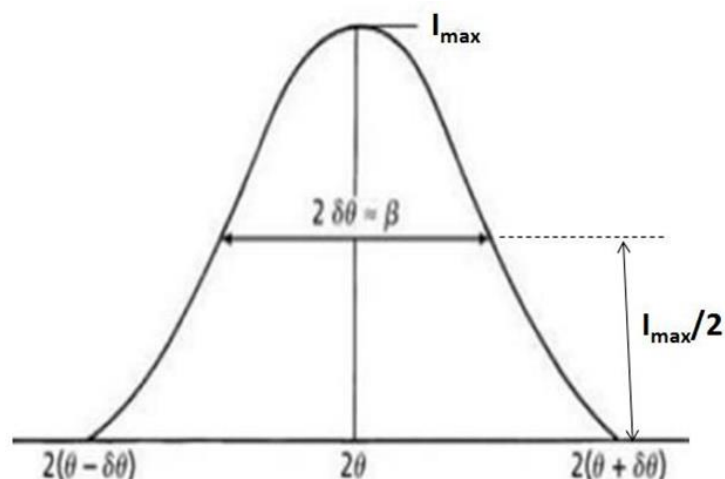


Figure II.4 : Représentation schématique d'une raie de diffraction

II.4.2 Spectrophotométrie UV/visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique analytique permettant de mesurer l'absorbance d'une solution en fonction de la longueur d'onde de la lumière. Elle est particulièrement utilisée pour suivre la concentration de composés colorés en solution, tels que le bleu de méthylène, au cours de réactions photochimiques.

Dans cette étude, cette technique a été utilisée pour évaluer l'efficacité photocatalytique du tungstate de strontium, en surveillant la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation lumineuse (lumière naturelle et artificielle). La diminution de l'absorbance du colorant, mesurée à sa longueur d'onde maximale (655 nm), permet de quantifier l'évolution de la dégradation en fonction du temps.

Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) est directement liée à la concentration (C) de la solution, au coefficient d'absorption molaire ϵ , et à la longueur du trajet optique.

L'absorbance A est définie comme suit :

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

La transmittance T est définie par la relation suivante :

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

Avec

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

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

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

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

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

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

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



Figure II.5 : Appareil UV-visible utilisé

II.5 Mesures photocatalytiques

II.5.1 Objectifs de la manipulation

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

II.5.2 Choix du photocatalyseur : SrWO_4

Le tungstate de strontium (SrWO_4), a été choisi comme photocatalyseur dans cette étude, pour plusieurs raisons :

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

II.5.3 Choix du polluant

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. En raison de la structure stable, il est couramment utilisé pour la coloration des papiers et des cotons.

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 toxique.

II.5.4 Protocole expérimental

Les tests de photodégradation du bleu de méthylène, en absence et en présence du photocatalyseur SrWO_4 , ont été effectués en exposant, à différentes périodes, des solutions de bleu de méthylène à deux sources de lumière, l'une artificielle (lampe LED 40W) et l'autre solaire.

Le protocole expérimental adopté est le suivant :

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

- Tout d'abord, dans trois béchers, on verse un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant BM d'une concentration 10 mg/l à température ambiante.
- Différentes masses m , du photocatalyseur, sont ajoutées à ces solutions. Ce qui correspond à des concentrations bien définies de catalyseur.
- Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du photocatalyseur, les solutions sont agitées à l'obscurité en contact avec les particules du semi-conducteur durant 20 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène des catalyseurs ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.
- Après 20 min d'adsorption, et avant de se mettre les solutions aux deux sources de lumière, des échantillons de 4 ml ont été prélevés, les précipités ont été centrifugés pendant 5 min à une vitesse de 6500 rpm afin d'éliminer le catalyseur, ensuite le filtrat recueillie et analysé par spectrophotométrie UV-visible correspondant à $t=0$ minute (A_0).
- Une fois le test à l'obscurité à été effectué, les trois solutions ont été soumises à la lumière naturelle (Soleil) et la cinétique de dégradation en solution du BM a été suivie en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde (655 nm), en effectuant des prises de 4 ml, dans des intervalles de 40 min ($A=f(t)$).

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

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

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

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

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

C : Concentration en BM après exposition à la lumière solaire

II.5.5 Etude de l'effet de certains paramètres expérimentaux

Pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'efficacité photocatalytique du tungstate de strontium, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en faisant varier :

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

- **La source lumineuse** : Les solutions du bleu de méthylène ont été exposées en premier temps à la lumière artificielle (lampe LED de puissance 40 watt) ensuite au soleil (lumière naturelle) (Figure II.6).

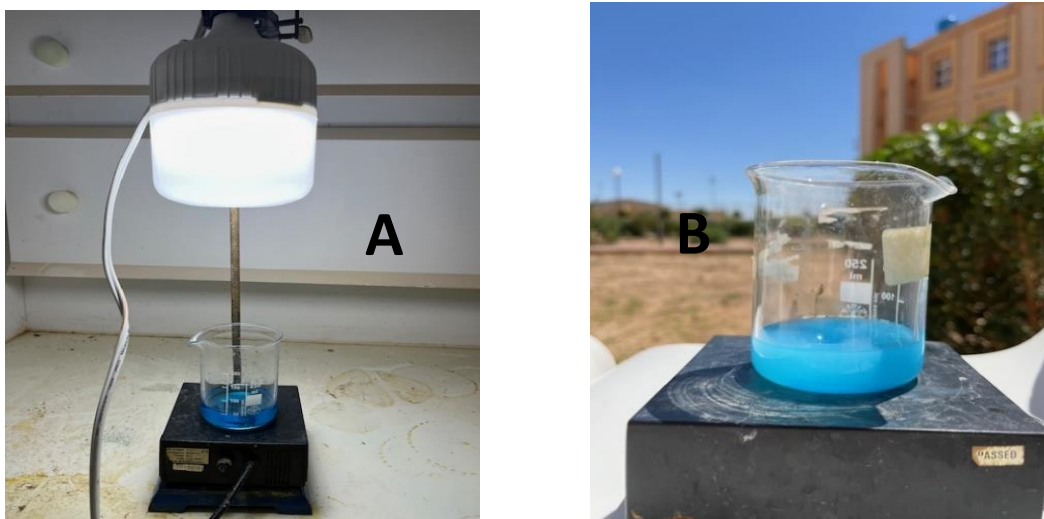


Figure II.6 : Test photocatalytique

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

- **La masse du catalyseur** : Deux masses de photocatalyseur ont été utilisées, 100 mg et 200 mg. Chaque suspension a été agitée magnétiquement pendant la durée de l'irradiation pour assurer une bonne dispersion du catalyseur.
- **Le pH de la solution contenant le bleu de méthylène** :
Le pH de la solution de bleu de méthylène a été ajusté à trois valeurs différentes : 3 (acide), 7 (neutre) et 9 (basique). Cela a été réalisé à l'aide de solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH), avant l'exposition à la lumière. Chaque expérience a été réalisée dans les mêmes conditions

CHAPITRE III:
Résultats et discussions

III.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de la caractérisation structurale du composé SrWO_4 ainsi que l'étude de la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène (BM) en présence de ce photocatalyseur. D'après la littérature [28], l'étude d'absorption optique, réalisée sur des monocristaux de tungstates type AWO_4 , montre une énergie de bande interdite de l'ordre de 5,08 eV pour le composé SrWO_4 .

Les tests ont été réalisés sous différentes conditions afin d'évaluer l'effet de la masse du catalyseur, du type d'éclairage (naturel et artificiel), ainsi que du pH du milieu sur l'efficacité du processus photocatalytique.

III.2 Caractérisations du photocatalyseur SrWO_4

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse, par diffraction des rayons X sur poudre du composé obtenu par précipitation, montre qu'il est bien cristallisé (Figure III.1).

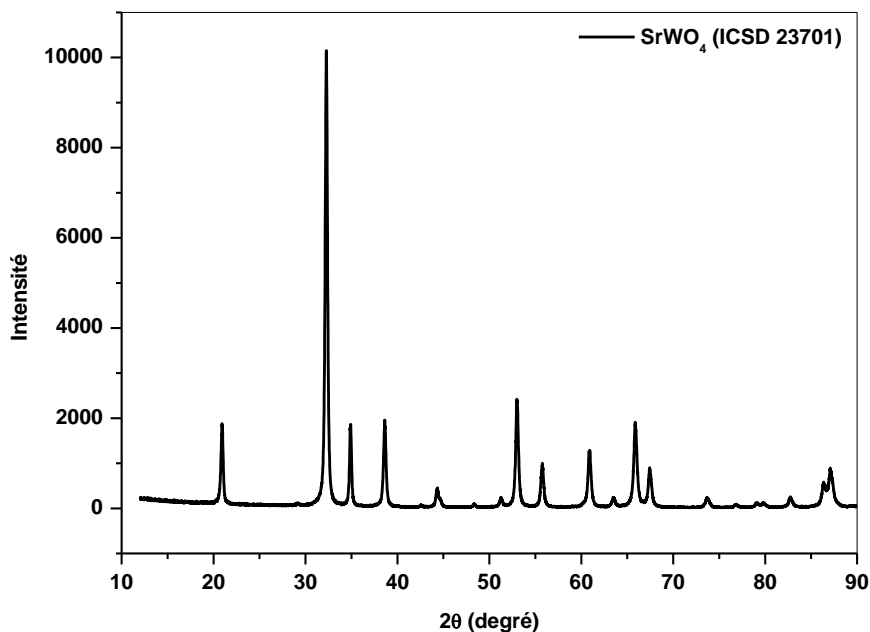


Figure III.1 : Diffractogramme du composé obtenu par précipitation.

CHAPITRE III: Résultats et discussions

Le diffractogramme obtenu montre des pics caractéristiques bien définis. A l'aide du logiciel High Score plus, on a pu identifier ce composé. Il s'agit bien de la structure SrWO_4 (ICSD : N°23701). SrWO_4 cristallise dans le système cristallin tétragonal, appartenant au groupe d'espace $I4_1/a$, avec les paramètres de maille suivants : $a = 5,416 \text{ \AA}$ et $c = 11,951 \text{ \AA}$. Ces résultats confirment la pureté de la phase cristalline obtenue.

D'après le calcul de Debye-Scherrer ($D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$), la taille moyenne des cristallites obtenue est de 29 nm. Ce qui montre le composé SrWO_4 synthétisé est de taille nanométrique.

III.2.2 Test photocatalytique

III.2.2.1 Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ nm}$. Nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des différentes concentrations. Les résultats ainsi trouvés sont montrés dans la figure suivante.

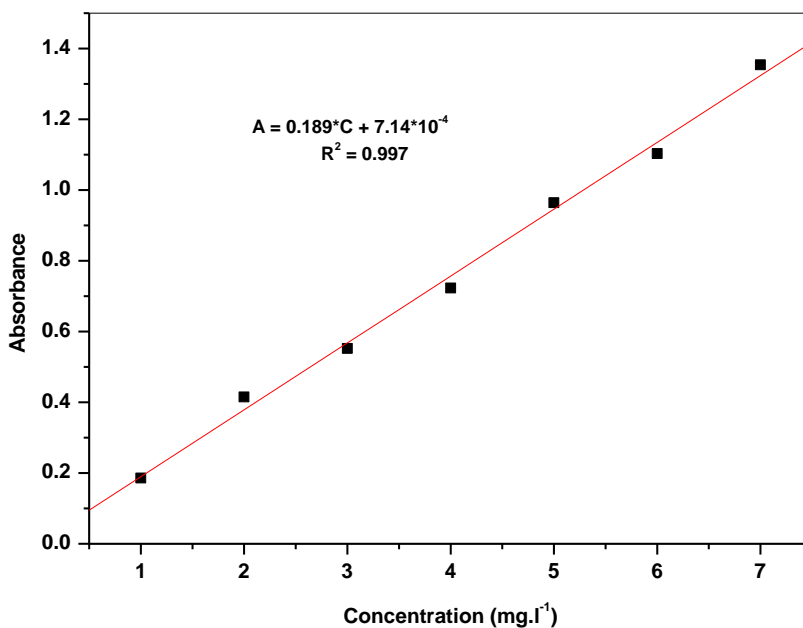


Figure III. 2 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène.

CHAPITRE III: Résultats et discussions

L'obtention d'une droite, qui passe presque par l'origine, 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 Étude de la photodégradation du BM sous différentes irradiations

A. Exposition sous lumière artificielle

La photodégradation du bleu de méthylène a été suivie sous irradiation artificielle (Lampe LED de puissance 45W), en absence et en présence du photocatalyseur SrWO_4 et dans différentes conditions. Les résultats de la variation du taux de décoloration en fonction du temps, en absence et en présence du photocatalyseur et à différentes masses, sont présentés sur la figure suivante.

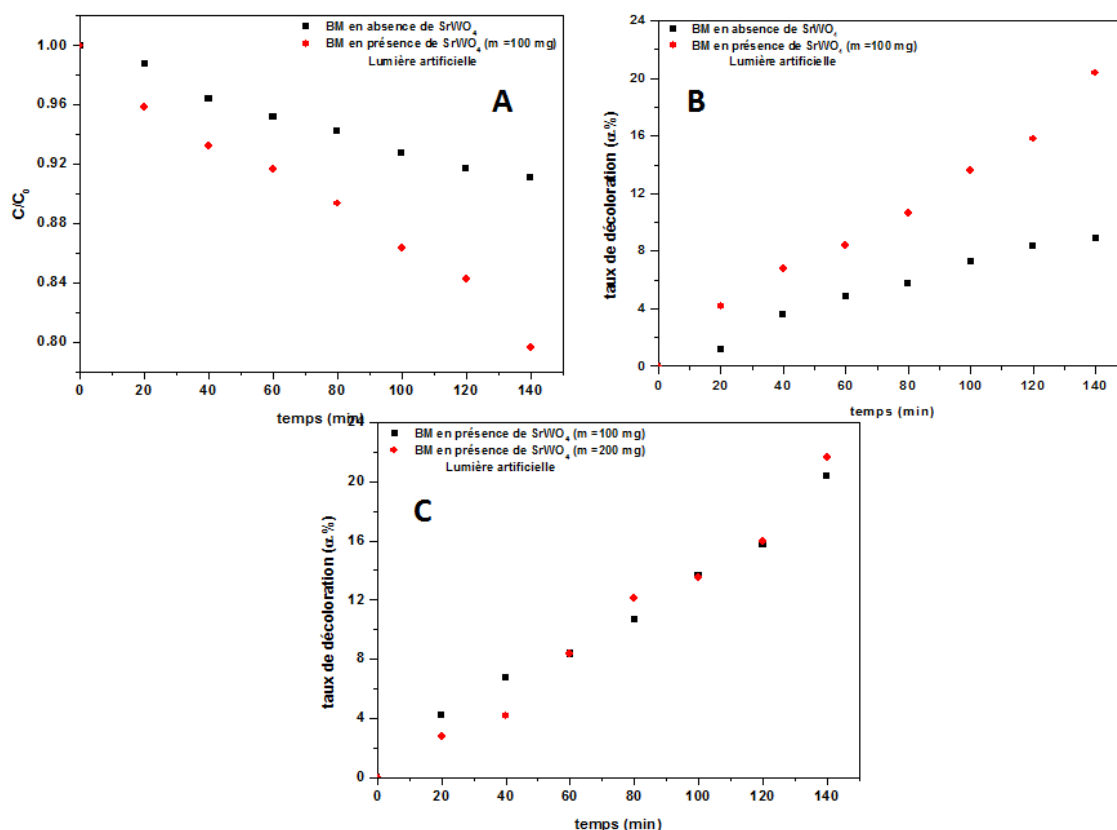


Figure III.3: Efficacité photocatalytique de SrWO_4 en fonction de la durée d'exposition sous lumière artificielle.

A : Variation de la concentration de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM

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

CHAPITRE III: Résultats et discussions

Les premières constatations montrent l'effet photocatalytique du composé SrWO_4 . Le taux de dégradation du bleu de méthylène passe de 9%, en absence du photocatalyseur, à 20% à sa présence. L'effet de la masse du photocatalyseur est non considérable. Le taux de décoloration passe d'une valeur de 20%, pour une masse de 100 mg du photocatalyseur, à une valeur de 21% pour 200 mg.

B. Exposition sous lumière naturelle

Des tests photocatalytiques pour le bleu de méthylène ont été réalisés en présence SrWO_4 en utilisant le soleil comme source de lumière naturelle. Deux périodes ont été choisies, la première en mois de Mai où le soleil est moins intense, l'autre le mois de Juin où elle est plus intense. Les résultats ainsi obtenus sont montrés sur les figures III.4 et III.5 respectivement.

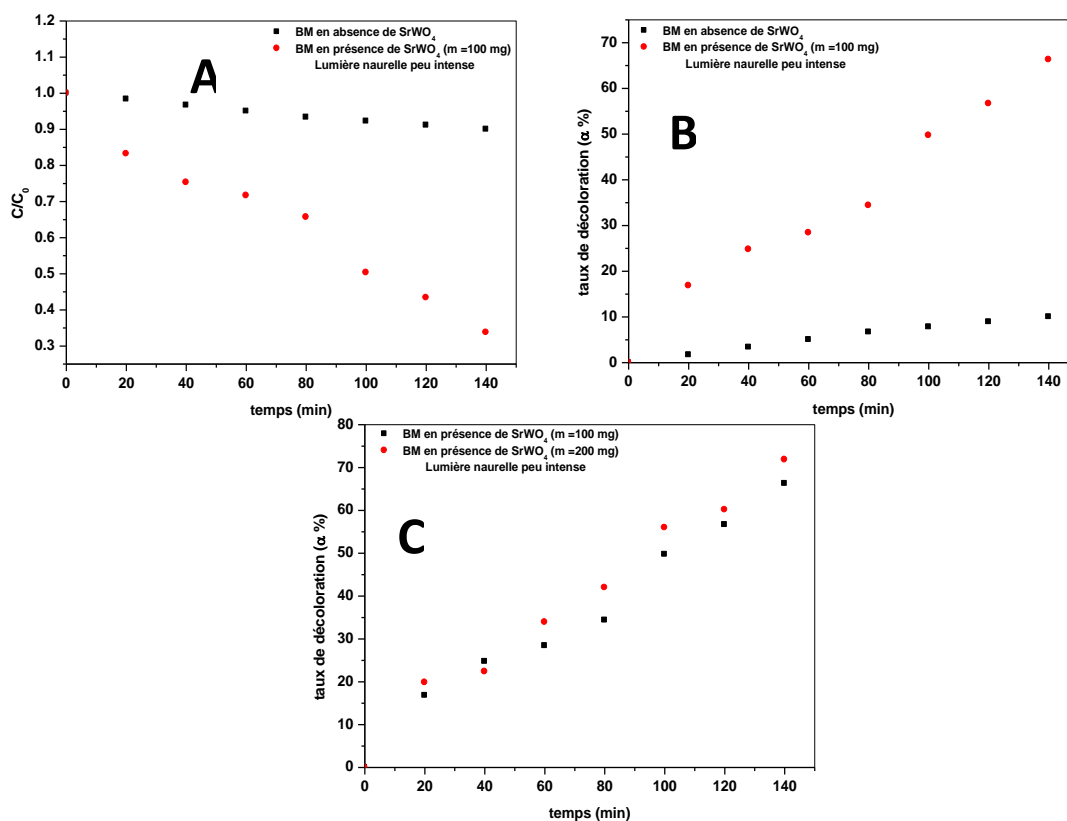


Figure III.4: Efficacité photocatalytique de SrWO_4 en fonction de la durée d'exposition sous soleil peu intense.

A : Variation de la concentration de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM

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

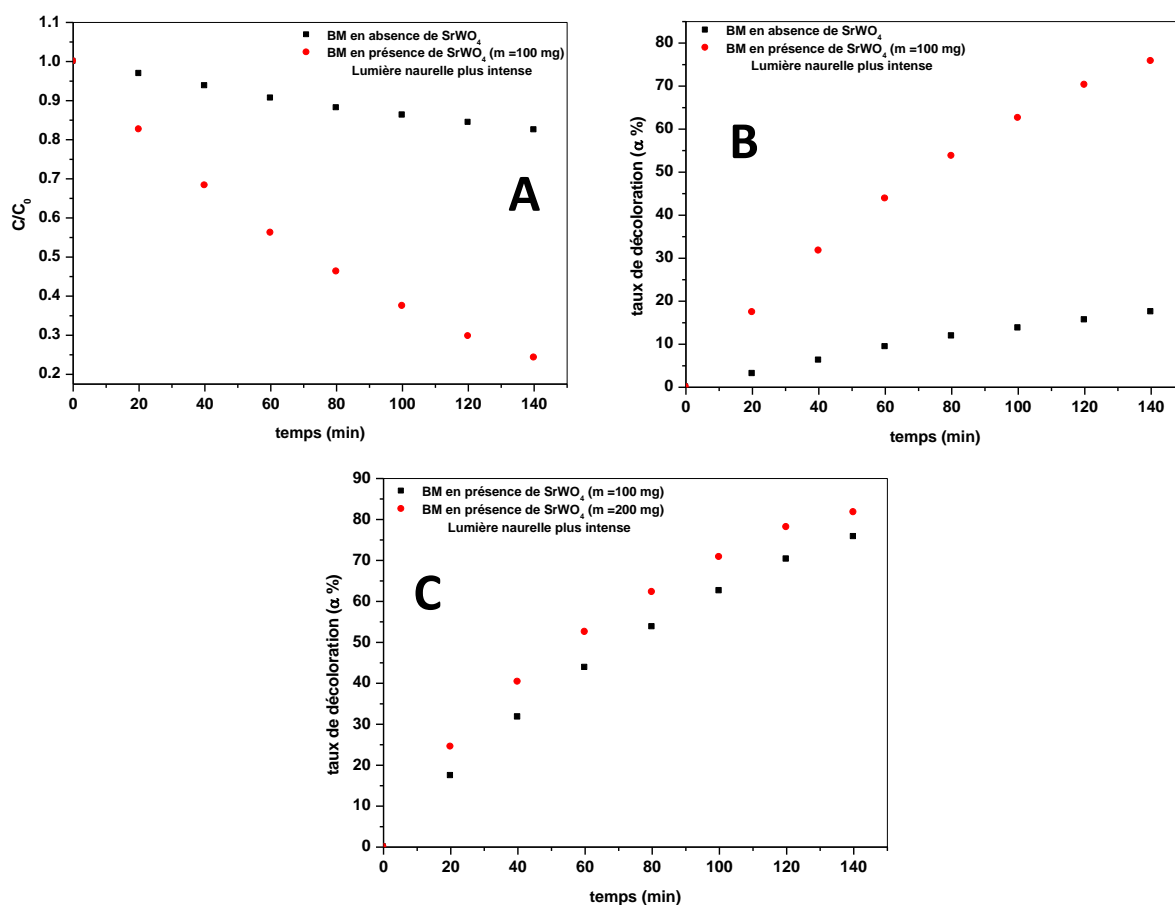


Figure III.5: Efficacité photocatalytique de SrWO₄ en fonction de la durée d'exposition sous soleil plus intense.

A : Variation de la concentration de la solution du BM

B : Taux de dégradation de la solution du BM

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

Selon les résultats rapportés sur les deux figures, on constate qu'à la présence du photocatalyseur SrWO₄ une auto accélération du processus de la photodégradation, dès les premières minutes, est observée.

Dans le cas d'une exposition à une lumière naturelle moins intense, le taux de dégradation peut atteindre 66%. Ce taux est fonction de l'intensité du soleil, où il peut atteindre 76% s'il devient plus intense. Comparé à la lumière artificielle, cette fois ci l'effet de la masse du photocatalyseur devient plus remarquable. Le taux de photodégradation passe de 76%, pour une masse de 100 mg de photocatalyseur, à 82% pour le double de cette masse.

C. Effet du pH de la solution du bleu de méthylène

L'effet du pH sur l'activité photocatalytique est significatif et peut influencer considérablement la vitesse et l'efficacité de la dégradation des polluants. En général, le pH optimal pour la photocatalyse varie selon le photocatalyseur et le polluant. Dans notre cas, trois valeurs de pH ont été examinées : acide (pH=3), neutre (pH=7) et enfin basique (pH=9). La figure ci-dessous illustre l'effet du pH sur le taux de décoloration du bleu de méthylène en présence du photocatalyseur SrWO_4 pour une masse de 100 mg et sous un soleil très intense.

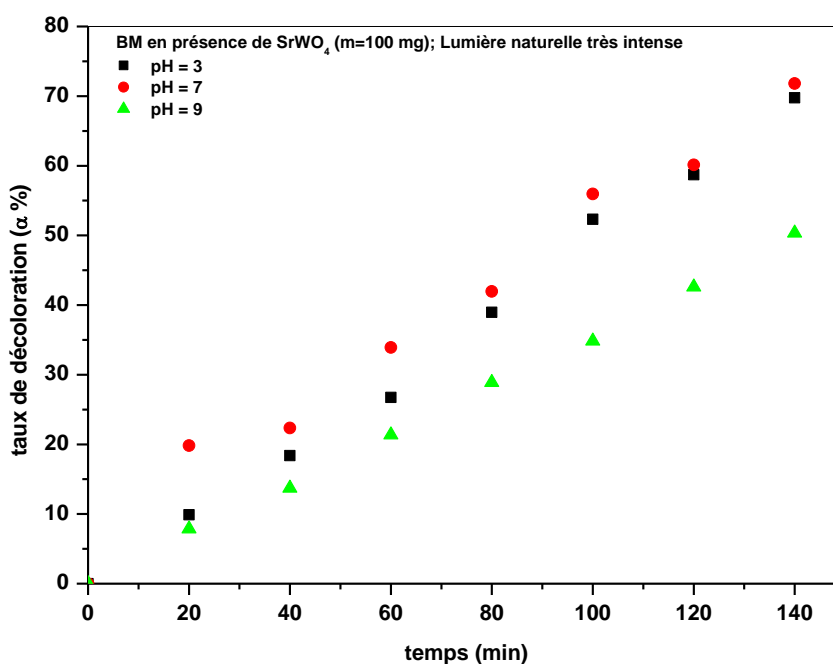


Figure III.6: Effet du pH de la solution sur l'efficacité photocatalytique de SrWO_4 en sous soleil plus intense.

A partir de cette figure, il appert que le pH neutre (pH = 7) permet d'atteindre le taux de décoloration le plus élevé (environ 72 %) après un temps d'action de 140 min. Ceci, montre que le catalyseur est plus actif et stable en milieu neutre. A pH acide (pH = 3) l'efficacité est modérée (taux d'environ 69 % de décoloration), mais reste inférieure au taux enregistré à pH neutre. L'excès

CHAPITRE III: Résultats et discussions

d'ions H^+ pourrait retentir un peu sur la génération des radicaux hydroxyles OH^\bullet , qui sont nécessaire à la dégradation du colorant.

Enfin, à pH basique (pH = 9), le taux de décoloration est effectivement le plus faible (50 %). Ceci pourrait s'expliquer par le nombre élevé d'ions OH^- , qui pourrait se lier en compétition avec les molécules du colorant sur le site actif du catalyseur, ce qui pourrait diminuer son efficacité.

La dégradation du colorant est atteinte rapidement. Ces résultats montrent que le pH a une importance marquée dans le processus de photocatalyse, et que les conditions neutres se montrent plus favorables pour une dégradation efficace du bleu de méthylène en présence de $SrWO_4$. Ces conditions favorisent donc une meilleure adsorption du polluant et une plus grande activité photocatalytique.

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

Afin d'approfondir l'activité photocatalytique du composé synthétisé, la cinétique de dégradation photocatalytique de BM a été étudiée en proposant soit le modèle du premier ordre soit celui du deuxième ordre. Les figures ci-dessous montrent les évolutions de $-\ln \frac{C}{C_0}$ et $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps d'exposition.

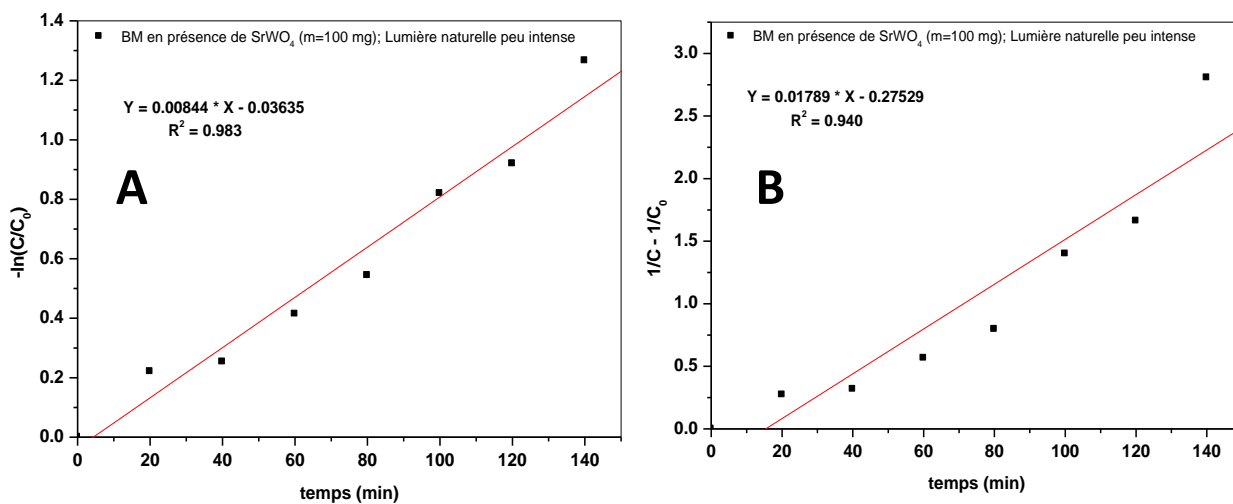


Figure III.7 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM en présence de $SrWO_4$ sous soleil peu intense.

CHAPITRE III: Résultats et discussions

A : Ordre un
B : Ordre deux

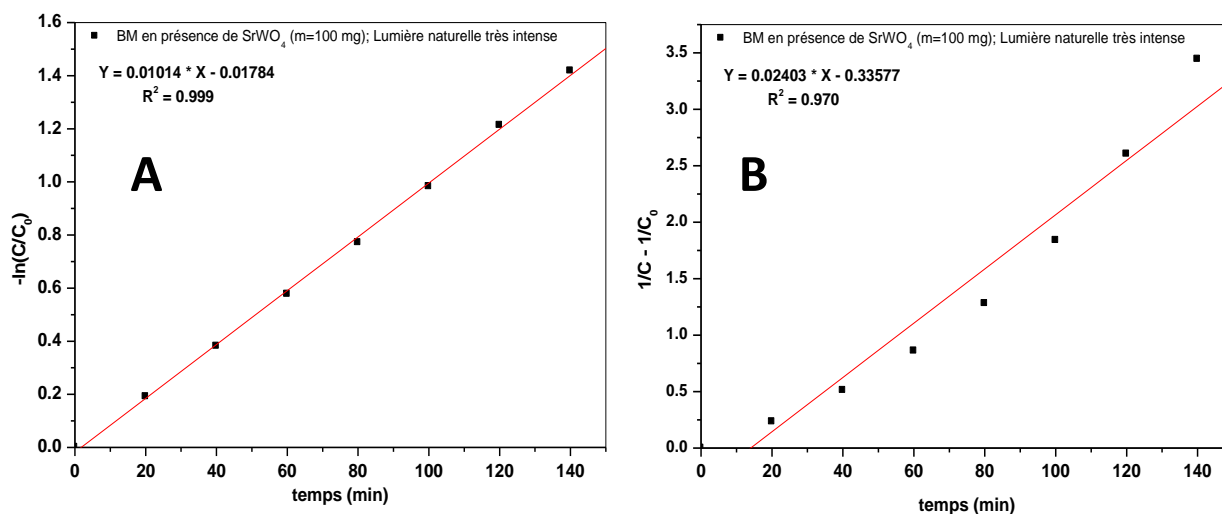


Figure III.8 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM en présence de SrWO₄ sous soleil plus intense.

A : Ordre un
B : Ordre deux

Les résultats des fitting linéaire ainsi que les coefficients de régression (R^2) correspondants à chaque modèle cinétique sont résumés dans le tableau III.1.

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

	Ordre un	Ordre deux
Equation cinétique	$-\ln \frac{C}{C_0}$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
SrWO ₄ ; sous soleil peu intense	$R^2 = 0,983$	$R^2 = 0,94$
SrWO ₄ ; sous soleil plus intense	$R^2 = 0,999$	$R^2 = 0,97$

Ce tableau indique bien que le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre (**$R^2 = 0,999$**) avec une constante de vitesse K définie par l'équation suivante :

CHAPITRE III: Résultats et discussions

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

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

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

	SrWO ₄ ; sous soleil peu intense	SrWO ₄ ; sous soleil plus intense
K (min ⁻¹) .10 ³	8,44	10,14

L'augmentation de l'intensité lumineuse se traduit par une augmentation de la constante de vitesse k, ce qui s'explique par une activation plus efficace du catalyseur SrWO₄, favorisant la formation de paires électrons. L'intensité lumineuse est un facteur déterminant pour la vitesse de réaction, car elle augmente la production d'espèces réactives nécessaires à la dégradation du polluant.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale, et l'évaluation de l'activité photocatalytique du tungstate de strontium (SrWO_4), en vue de traiter un polluant organique modèle qui est le bleu de méthylène (BM). SrWO_4 a été synthétisé par chimie douce qui est une méthode simple et économique.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que le composé a été bien cristallisé, de structure tétragonale pure, appartenant au groupe d'espace $I4_1/a$, avec des paramètres de maille $a = 5,416 \text{ \AA}$ et $c = 11,951 \text{ \AA}$. Ces résultats valident la pureté de la phase obtenue.

L'étude photocatalytique a permis de tester plusieurs paramètres influençant le processus de dégradation du BM à savoir le type et l'intensité de la lumière, la masse du catalyseur ainsi que le pH du milieu. Les résultats montrent que :

- Dans le cas d'une exposition à une lumière naturelle moins intense, le taux de dégradation peut atteindre 66%. Ce taux est fonction de l'intensité du soleil, où il peut atteindre 76% s'il devient plus intense.
- Comparé à la lumière naturelle, l'effet de la masse du photocatalyseur est plus remarquable. Le taux de photodégradation passe de 76%, pour une masse de 100 mg de photocatalyseur, à 82% pour le double de cette masse.
- L'effet du pH sur l'activité photocatalytique est significatif et peut influencer considérablement la vitesse et l'efficacité de la dégradation des polluants. En général, le pH optimal pour la photocatalyse varie selon le photocatalyseur et le polluant. Un pH neutre ($\text{pH} = 7$) permet d'atteindre le taux de décoloration le plus élevé (environ 72 %) après un temps d'action de 140 min. Ceci, montre que le catalyseur est plus actif et stable en milieu neutre.
- La cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène exposé au soleil et en présence du photocatalyseur SrWO_4 est de premier ordre. L'augmentation de l'intensité lumineuse se traduit par une augmentation de la constante de vitesse k , ce qui s'explique par une activation plus efficace du catalyseur SrWO_4 , favorisant la formation de paires électrons.

Conclusion générale

L'intensité lumineuse est un facteur déterminant pour la vitesse de réaction, car elle augmente la production d'espèces réactives nécessaires à la dégradation du polluant.

- Grâce à sa simplicité de synthèse, sa stabilité cristalline, son efficacité sous lumière naturelle et ses performances photocatalytiques élevées, le SrWO_4 se positionne comme un candidat prometteur et compétitif face aux photocatalyseurs conventionnels comme le TiO_2 pour les applications de dépollution des eaux.

Références bibliographiques

References bibliographiques

- [1]. Servais, P. (2012). La pollution de l'eau : état des lieux et enjeux. Éditions Quae.
- [2]. Dirany, N. (2017). Élaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation [Thèse de doctorat, Université de Toulon].
- [3]. El Yamine, A. (2015). Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par TiO_2 sous UV et lumière solaire [Mémoire de master, Université Ferhat Abbas – Sétif].
- [4]. Kara, K. (s.d.). Pollution de l'environnement (Chapitre III). Université Mentouri, Constantine.
- [5]. Birech, S., & Messaoudi, I. (2006). La contamination des eaux par les métaux : cas de Chott Ain Baïda de la région d'Ouargla [Mémoire d'ingénieur, Université d'Ouargla].
- [6]. Mansouria, M. L. (s.d.). Élimination du cristal violet par un charbon actif granulé.
- [7]. Berkane, N. (2019). Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse [Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou].
- [8]. Ali Mohri, A., & Ouazine, L. (2023). Effet de l'activation d'une argile par différentes solutions aqueuses sur la capacité d'adsorption des polluants organiques [Thèse de doctorat, Université Ahmed Draïa, Adrar].
- [9]. Kizot Ambouckou, L. G. (2018). Étude de la décoloration du bleu de méthylène en milieu aqueux [Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba].
- [10]. Bibtisse, B. (2019). Dégradation du colorant AG25 dans l'eau en présence de nano-ferrite cobalt par un procédé photocatalytique propre [Mémoire de master académique, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem].
- [11]. Physique et matière. (s.d.). Photocatalyse. <http://www.physique-matiere.com/photocatalyse.php>
- [12]. SlidePlayer. (2019). Présentation sur la photocatalyse. <http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557/>
- [13]. Chamri, N. E., & Aouiche, O. (2020). Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par des nanoparticules de NiF_2O_4 sous une irradiation visible [Mémoire de master, Université de Biskra].
- [14]. Desseigne, M. (2021). Matériaux hybrides Au/ WO_3 nanostructurés pour la dégradation de polluants organiques par photocatalyse solaire : Influence de la morphologie de l'oxyde et étude des mécanismes de dégradation [Thèse de doctorat, Université de Toulon].
- [15]. Masson, R. (2012). Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de $\beta\text{-SiC}$: applications au traitement de l'air [Thèse de doctorat, Université de Strasbourg].
- [16]. Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1–35.

References bibliographiques

- [17]. MacWan, D. P., Dave, P. N., & Chaturvedi, S. (2011). A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, 46, 3669–3685.
- [18]. Dirany, N. (2017). *Élaboration de matériaux micro-nanostructurés à morphologies contrôlées, à base de tungstates, pour la photo-dégradation* [Thèse de doctorat, Université de Toulon].
- [19]. Wikipédia. (s.d.). Tungstate. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Tungstate>
- [20]. Martínez-de la Cruz, A., Martínez, D. S., & Cuéllar, E. L. (2010). *Solid State Sciences*, 12, 88–94.
- [21]. Qamar, M., Gondal, M., & Yamani, Z. (2009). *Catalysis Communications*, 10, 1980–1984.
- [22]. Zheng, Y., Lin, J., & Wang, Q. (2012). *Photochemical & Photobiological Sciences*, 11, 1567–1574.
- [23]. Cavalcante, L., Sczancoski, J., Batista, N., Longo, E., Varela, J. A., & Orlandi, M. O. (2013). *Advanced Powder Technology*, 24, 344–353.
- [24]. Hosseini, S. A. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1–6.
- [25]. Xu, L., Yang, X., Zhai, Z., Gu, D., Pang, H., & Hou, W. (2012). *CrystEngComm*, 14, 7330–7337.
- [26]. Liu, S.-S., Yang, D.-P., Ma, D.-K., Wang, S., Tang, T.-D., & Huang, S.-M. (2011). *Chemical Communications*, 47, 8013–8015.
- [27]. R. LACOMBA-PERALES, D. ERRANDONEA; *europhysics letters* ; vol.83 ; N°3 ;1-5 ; (2008).

عنوان المذكرة: النشاط التحفيزي الضوئي لـ SrWO₄ وتأثير الظروف التجريبية

المؤطر: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: عبير

اللقب: زيطاري

ملخص : الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تحضير وتوصيف محفز مبني على تنغستات معدني، وهو SrWO₄ ، وتقييم خصائصه في التحفيز الضوئي فيما يتعلق بتفكيك صبغة الميثيلين الأزرق (BM) في محلول مائي. تم تحضير SrWO₄ باستخدام طريقة بسيطة واقتصادية تُعرف بالكيمياء اللينة. أكدت اختبارات حيود الأشعة السينية (XRD) أن المادة الناتجة متبلورة جيدًا وبنيتها رباعية. أجريت اختبارات التحفيز الضوئي تحت ظروف تجريبية مختلفة من خلال تغيير كتلة المحفز، ونوع وشدة الضوء، وكذلك درجة حموضة الوسط. أظهرت النتائج أن SrWO₄ قادر على تحقيق معدل إزالة يتجاوز 80% تحت ضوء الشمس القوي، وأن التفاعل يتبع حركية من الرتبة الأولى بمعامل تحديد $R^2 = 0.999$. تُبرز هذه النتائج الإمكانيات الواعدة لـ SrWO₄ كمحفز ضوئي بديل لمعالجة المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، تنغستات السترونشيوم، الميثيلين الأزرق، شبه موصل.

Memory Title: Photocatalytic Efficiency of Strontium Tungstate (SrWO₄) Effect of Operating Condition

Name: ZITARI First name: ABIR Directed by : TAOUTI Mohamed Benabdallah

Abstract: The main objective of this work is to synthesize and characterize a metal tungstate-based photocatalyst, SrWO₄, and to evaluate its photocatalytic properties for the degradation of methylene blue (MB) in aqueous solution. SrWO₄ was prepared using a simple and cost-effective method known as soft chemistry. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the obtained material is well-crystallized with a tetragonal structure. Photocatalytic tests were conducted under various experimental conditions by varying the catalyst mass, the type and intensity of light, and the pH of the medium. The results showed that SrWO₄ can achieve a degradation rate exceeding 80% under strong natural light, and that the process follows first-order kinetics with a determination coefficient of $R^2 = 0.999$. These findings highlight the promising potential of SrWO₄ as an alternative photocatalyst for the treatment of contaminated water.

Keywords: Photocatalysis, Strontium tungstate, Methylene blue, Semiconductor.

Titre du mémoire : EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU TUNGSTATE DE STRONTIUM SrWO₄. EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES.

Nom : ZITARI

Prénom: ABIR

Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah

Résumé : L'objectif principal de ce travail est de synthétiser et caractériser un catalyseur à base de tungstate métallique, le SrWO₄, et d'évaluer ses propriétés photocatalytiques vis à vis la dégradation du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Le SrWO₄ a été préparé par une méthode simple et économique qui est la chimie douce. La diffraction des rayons X (DRX) a confirmé que le matériau obtenu est bien cristallisé, avec une structure tétragonale. Les tests photocatalytiques ont été réalisés sous différentes conditions expérimentales, en faisant varier la masse du catalyseur, le type et l'intensité de la lumière, ainsi que le pH du milieu. Les résultats ont montré que le SrWO₄ est capable d'atteindre un taux de dégradation supérieur à 80 % sous lumière naturelle intense, et que le processus suit une cinétique de premier ordre avec un $R^2 = 0,999$. Ces résultats mettent en évidence le potentiel prometteur du SrWO₄ comme photocatalyseur alternatif pour le traitement des eaux contaminées.

Mots clés : photocatalyse, tungstate de strontium, bleu de méthylène, semi-conducteur.
