



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 : TAOUTI Mohamed Bachir & DJEKIDEL Khaled

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIÈRE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**DÉPOLLUTION PHOTOCATALYTIQUE DE L'EAU PAR DES
COMPOSÉS A BASE DE TUNGSTATES MÉTALLIQUES.**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mme. BELHADJ Souraya	MCB	Présidente
Mme. HANNACHI Manelle	MCB	Examinatrice
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

Année universitaire : 2023-2024

Dédicaces

Je remercie tout d'abord ALLAH, le tout puissant de m'avoir offert la volonté et la bonne santé pour accomplir mon travail et de m'avoir éclairé vers le bon chemin le long de cet ouvrage

Je remercie mon père Mohamed Benabdallah, ma mère Leila, ma sœur Khadidja et mon frère Habib pour l'aide, les Encouragements et pour leur soutien inconditionnel qu'ils ont su me Prodiger tout le long de la réalisation de ce travail.

Aux mémoires de mes grands pères Hadj Bachir et Hadj Brahim et ma grande mère Hadja Messaouda

A ma grande mère Hadja Fatna, que dieu la protège

A mes oncles et mes tantes

A toute ma famille, grande et petite.

A mes chers amis : Khaled, Ayoub, Belkacem et Mohammed

A tous mes ami(e)s de la promotion de 2024.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Taouti Mohammed Bachir

Dédicaces

Je Dédie ce travail A ceux qui m'ont soutenu, m'ont encouragé durant toute ma vie.

- *A ceux qui ont toujours voulu que je sois le meilleur : A ma mère, et mon père. Symboles du sacrifice, de l'amour, de l'encouragement, et de la tendresse, je voudrais vous exprimer toute mon affection, et admiration*
- *Aux cœurs purs, et aux âmes innocentes mes chères frères et sœurs*
 - *A mon binôme Taouti Mohamed Bachir*
- *A tous mes amis et mes collègues qui était à mes côtés, et m'ont Encouragé*
 - *Et à toute la promotion 2019/2024.*

Djekidel Khaled

Remerciements

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

Nos remerciements s'adressent tout d'abord au Pr Mohamed Benabdallah TAOUTI qui a supervisé ce travail. Nous nous adressons tous nos respects et nos profondes sympathies, pour ses idées, ses conseils, sa grande patience durant toute la période de ce travail et particulièrement apprécions ses encouragements qui ont contribué à la réalisation de cette étude

Nos vifs remerciements vont également :

Aux membres du jury, Dr. Mme BELHADJ Souraya et Dr. Mme HANNACHI Manelle, pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre sujet en acceptant d'examiner notre travail, c'est toujours un grand plaisir de discuter avec vous.

Nous tenons de remercier tous les personnels pédagogiques et administratifs du Département de génie des procédés de l'université de Laghouat, pour leur aide précieuse et leur large disponibilité

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

Monsieur Dr. Yannick MUGNIER, du laboratoire de recherche Système et Matériaux pour la Mécatronique « SYMME » à Annecy-France, pour les analyses DRX de nos échantillons

Monsieur Pr. Boubakeur SAIDAT, du département des Sciences de la Matière à l'université de Laghouat, pour les analyses Infrarouge

Mademoiselle Hadjer CHATTA, doctorante au département des Sciences de la Matière à l'université de Laghouat, pour les analyses DRX et le test de la photocatalyse

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

Liste des abréviations	VII
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	X
Introduction générale	1
Références bibliographiques de l'introduction	3
Chapitre I : Rappels bibliographiques	
I.1 Introduction	4
I.2 Pollution des eaux	4
I.2.1 Différents types de la pollution des eaux	5
I.2.2 Polluants chimiques présents dans l'eau	5
I.3 Pollution par les colorant et les procédés de traitements	5
I.3.1 Généralités sur les colorants	5
I.3.2 Utilisation des colorants	6
I.3.3 Toxicité des colorants et leur impact environnemental	7
I.3.3.1 Introduction	7
I.3.3.2 Impact sur la santé humaine	7
I.3.4 Procédés de traitement des colorants	7
I.3.4.1 Méthodes biologiques	8
I.3.4.2 Méthodes physiques	8
I.3.4.3 Méthodes physico-chimiques	9
I.3.4.4 Méthodes chimiques	10
I.4 Photocatalyse	11
I.4.1. Introduction	11
I.4.2. Définition et principe de photocatalyse	12
I.4.3 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse	15
I.4.4 Application de la photocatalyse	16
I.4.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse	16
I.5 Tungstates métalliques	17
I.5.1 Définition	17
I.5.2 Chimie des tungstates	18

I.5.3 Structures des tungstates	19
I.5.4 Propriétés catalytiques et photocatalytiques des tungstates	20
Références bibliographiques du chapitre I	21

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	23
II.2. Produits chimiques et matériels utilisés	23
II.2.1 Produits chimiques	23
II.2.2 Matériels utilisés	23
II.3 Synthèse des composés tungstates de calcium et de strontium	24
II.3.1 Synthèse par voie chimie douce	24
II.3.2 Synthèse par voie hydrothermale	24
II.4 Techniques de caractérisations	25
II.4.1 Diffraction des Rayons X « DRX »	25
II.4.1.1 Principe	25
II.4.1.2 Appareillage	26
II.4.1.3 Détermination de la taille moyenne des cristallites	27
II.4.1.4 Affinement structural	28
II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR »	28
II.4.3 Test de la photocatalyse par UV-Visible	29
II.4.3.1 Principe de la spectrophotométrie UV-Visible	29
II.4.3.2 Etude photocatalytique	31

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1 Introduction	34
III.2. Caractérisations des photocatalyseurs	34
III.2.1 Diffraction des rayons X(DRX)	34
III.2.1.1 Cas du composé CaWO_4	34
III.2.1.2 Cas du composé SrWO_4	37
III.2.1.3 Affinement des structures et détermination des tailles de particules des deux phases tungstates obtenues	38
III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	41

III.3 Evaluation photocatalytique des catalyseurs	42
III.3.1 Introduction	42
III.3.2 Test de décoloration	42
III.3.3 Etude quantitative	43
Références bibliographiques du chapitre III	47
Conclusion générale	48

LISTE DES ABREVIATIONS

BM	Bleu de méthylène
DRX	Diffraction des Rayons X
FTIR	Infra rouge à transformée de fourrier
MES	Matières en suspension
MI	Matières inhibitrices
MO	Matières organiques
POA	Procédés d'oxydation avancée

Chapitre I

Figure I.1 : Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux.	12
Figure I.2 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse	13
Figure I.3 : Techniques utilisées pour la synthèse des tungstates	19
Figure I.4 : Structures cristallographiques des composés tungstates	19

Chapitre II

Figure II.1 : Bombe de minéralisation utilisée pour la synthèse hydrothermale	25
Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X	26
Figure II.3 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Powder	27
Figure II.4 : Représentation schématique d'une raie de diffraction	28
Figure II.5 : Spectromètre FTIR JASCO4200	29
Figure II.6 : Représentation schématique de la cellule	30
Figure II.7 : Appareil UV-Visible utilisé	31
Figure II.8 : Molécule du bleu de méthylène	32

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogramme du composé obtenu par précipitation	34
Figure III.2: Profil thermique utilisé pour le composé CaWO_4	35
Figure III.3 : Diffractogrammes de poudre de CaWO_4 à différentes températures	36
Figure III.4 : Zoom des diffractogrammes sur la région angulaire $10-40^\circ$	36
Figure III.5 : Diffractogrammes du composé CaWO_4 obtenu par voie hydrothermale	37
Figure III.6 : Diffractogrammes du composé SrWO_4 obtenu par voie hydrothermale	38
Figure III.7 : Analyse de Rietveld. Profils DRX observés et calculés dans le cas du composé CaWO_4 synthétisé par précipitation	39
Figure III.8 : Analyse de Rietveld. Profils DRX observés et calculés dans le cas des composés CaWO_4 et SrWO_4 synthétisés par voie hydrothermale	39
Figure III.9 : Spectres FTIR des composés CaWO_4 et SrWO_4	41
Figure III.10 : Test de décoration en absence et en présence de photocatalyseurs	42

Figure III.11: Efficacité photocatalytique des différents composés en fonction de la durée d'exposition	43
Figure III.12 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs. Cas de l'ordre un	44
Figure III.13 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs. Cas de l'ordre deux	45

Chapitre I

Tableau I.1 : Classification des termes concernant la pollution	4
Tableau I.2 : Principaux groupements chromophores et autochromes classés par intensité croissante	6
Tableau I.3 : Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textiles	7
Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels	11
Tableau I.5 : Propriétés optiques de quelques photocatalyseurs	16
Tableau I.6 : Températures de formation de quelques tungstates	18

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres structuraux affinés basés sur les structures quadratique des composés CaWO_4 et SrWO_4	40
Tableau III.2 : Résultats de la linéarisation des courbes cinétiques	45
Tableau III.3 : Valeurs des constantes de vitesse en absence et en présence des photocatalyseurs	46

Introduction générale

Introduction générale

La protection de l'environnement et la remédiation des problèmes environnementaux sont des défis majeurs pour une amélioration effective de la qualité de vie et pour un développement durable. L'eau est utilisée dans de multiples activités humaines telles que l'usage domestique, l'agriculture et l'industrie. Au niveau mondial, 70% des consommations d'eau sont pour le secteur agricole, 11% sont pour répondre aux exigences urbaines et 19% sont pour les besoins industriels. Vue la croissance quasi-exponentielle de la population humaine et l'intensification des activités agricoles et industrielles conduisent à une augmentation continue de la demande de l'eau douce. La protection des ressources en eau naturelle et le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux et des eaux usées sont devenus les principaux enjeux environnementaux du 21^{ème} siècle [1].

La pollution de l'eau est causée par différentes catégories de substances toxiques chimiques et biologiques. Les colorants organiques sont connus d'être des polluants fréquents qui menacent la santé humaine et l'environnement. Ils sont largement utilisés dans les industries de textile, papier, nourriture, cuir, cosmétique et pharmaceutique [2]. Plus de 0,7 millions de tonnes de colorants organiques sont produits annuellement dans le monde entier [3]. Basé sur l'énorme production et l'utilisation des colorants, les données exactes sur la quantité des colorants rejetés dans l'environnement ne sont pas disponibles. Cependant, il a été rapporté que 10 à 15% des colorants utilisés sont rejetés dans l'environnement [4].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des colorants à partir de l'eau comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire. Cependant, ces procédés ont certaines limites telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application de procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont considérés comme faibles créateurs des déchets toxiques durant le traitement.

La photocatalyse apparaît comme l'un des POA les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [5]. Actuellement, la photocatalyse utilise un catalyseur, généralement à base de dioxyde de titane (TiO_2), activé par la lumière UV, pour générer des radicaux libres hautement oxydants. Ces radicaux libres

Introduction générale

attaquent ensuite les molécules de colorants, les dégradant en composés plus simples et moins toxiques.

L'objectif essentiel de notre étude porte sur la recherche de nouveaux photocatalyseurs moins coûteux, facile à préparer et non toxique. Notre choix s'est porté sur les tungstates métalliques, vu leurs propriétés physiques intéressantes. Ces composés sont connus par leurs applications dans de nombreux domaines, tels que la photoluminescence, les applications micro-ondes, les fibres optiques et la catalyse. Pour la photocatalyse, seul le trioxyde de tungstène ou anhydride Tungstique (WO_3) qui a connu des applications [6]. Dans ce contexte, nous avons fait en sorte d'élaborer, par des méthodes de synthèse moins coûteuse, des tungstates de calcium et de strontium et les tester via la réaction de la photodégradation d'un polluant organique qui est le bleu de méthylène.

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 qui traite d'une part le processus de la pollution des eaux par les colorants et la photocatalyse, comme un procédé de dépollution, d'autre part.

Le second chapitre vise à fournir une description de toutes les méthodes expérimentales utilisées dans la synthèse et la caractérisation des photocatalyseurs 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 métalliques et l'évaluation de leur efficacité photocatalytique.

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

Introduction générale

Références bibliographiques

- [1]: FAO, AQUASTAT, www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm.
- [2]: R. G. SARATALE, G. D. SARATALE; J. Taiwan Inst. Chem. Eng.; 26; (2011)
- [3]: N. KOPRIVANAC, H. KUSIC, HAZARDOUS; New Science Publishers, New York. (2009).
- [4]: F. HAI, K. YAMAMOTO, K. FUKUCHI; Rev. Env. Sci., Technol. ; 37 (2007) .
- [5]: M. A. M. SALLEH, D. K. MAHMOUD, Desalination; Vol. 280 ; 1-13 ; (2011).(2011)
- [6]: D. NAGY, I. M. SZILÁGYI, X. FAN; *RSC Advances*; Vol. 6; 33743-33754; (2016).

Rappels bibliographiques

I.1 Introduction

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation et d'un développement intensif de l'agriculture. Les rejets de micropolluants d'origine variable (pesticides, colorants, phénols, métaux lourds...) dans l'environnement ne cessent d'augmenter. Ces polluants, toxiques et peu dégradables, sont en général à l'origine de nombreux effets nocifs sur la santé. Ils affectent aussi directement l'équilibre des écosystèmes suite à la dégradation de la qualité des différents milieux de l'environnement (sol, eau, air). D'où le souci de développer des procédés qui œuvrent à la préservation des ressources hydriques contre la pollution par le traitement à la source des eaux polluées [1].

Par définition, la pollution désigne la dégradation d'un biotope par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème [2].

Le tableau suivant représente la classification des termes concernant la pollution [3].

Tableau I.1 : Classification des termes concernant la pollution.

Classification selon le type de polluant	Classification selon l'origine de la pollution	Classification selon le milieu
Pollution physique	Pollution domestique	Pollution de l'air
Pollution chimique	Pollution urbaine	Pollution de l'eau
Pollution biologique	Pollution industrielle	Pollution de sol

I.2 Pollution des eaux

Il existe plusieurs définitions de la pollution de l'eau. Celle proposée, elle correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine. Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre aux quelconques utilisations [4].

I.2.1 Différents types de la pollution des eaux

On distingue deux types de pollution :

- **Pollution accidentelle** : est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire [5].
- **Pollution chronique** : correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels) [5].

I.2.2 Polluants chimiques présents dans l'eau

Les principaux polluants chimiques présents dans l'eau sont [6] :

- Les sels minéraux,
- Les acides et les alcalins,
- Les matières en suspension (MES),
- Les matières organiques (MO),
- Les matières inhibitrices (MI),
- Les déchets solides divers,
- Les détergents synthétiques,
- Les matières colorantes.

I.3 Pollution par les colorant et les procédés de traitements

I.3.1 Généralités sur les colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements autochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires, La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque

molécule [7]. Le tableau I.2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante [8].

Tableau I.2 : Principaux groupements chromophores et autochromes classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements autochromes
Azo (-N=N)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NH-(CH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [9].

I.3.2 Utilisation des colorants

Notre environnement ne peut plus se passer de problèmes de coloration. En fait, la nourriture est délicieuse car elle est très colorée. Un régime sans additifs est désormais hors de question. Les aliments crus pour les consommateurs ne semblent « pas bons ». La couleur et l'apparence de l'aliment ont un effet psychologique sur le goût perçu de l'aliment. Les aliments inhabituels (poulet bleu, pommes de terre vertes et viande jaune) sont consommés à contrecœur, tandis que le goût reste le même.

Les colorants ont parfois une utilisation non commerciale comme le carotène qui se transforme en vitamine A1. L'atrazine se stabilise en vitamine C dans les boissons. Les

couleurs foncées agissent comme une protection solaire et protègent les éléments sensibles. Le marché des colorants alimentaires représente plusieurs milliards de francs, ce qui indique l'importance de la couleur dans nos aliments [10].

I.3.3 Toxicité des colorants et leur impact environnemental

I.3.3.1 Introduction

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [11].

I.3.3.2 Impact sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [12].

I.3.4 Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I.3 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textiles [13].

Tableau I.3 : Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textiles [13].

Classe de colorant	Fibre utilisé	Degré de fixation (%)
Acide	polyamide	80-95
Basique	acrylique	95-100
De cuve	cellulose	80-95
direct	synthétique	70-95
Dispersé	synthétique	90-100

réactif	cellulose	50-90
soufré	cellulose	60-90
métallifère	laine	90-98

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants, ils peuvent de même être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

Pour diminuer ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour enlever les colorants des rejets industriels afin de protéger l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux pour les différentes utilisations (agriculture, lavage des routes, etc.). Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes biologiques, physiques, physico-chimiques et chimiques qui vont être brièvement discutées dans les sections qui suivent. La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit [13].

I.3.4.1 Méthodes biologiques

Les polluants organiques qui se trouvent dans les eaux ou dans le sol ont toujours existés. L'élimination de ces derniers par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes [14] :

- En aérobiose : ils sont effectués en présence d'oxygène,
- En anaérobiose : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

I.3.4.2 Méthodes physiques

- Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un procédé d'élimination de polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée).

Même que le charbon actif est considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les colorants cationiques dispersés et réactifs sont éliminés par cette technique. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [15].

- Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

- La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue.
- La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve.
- L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation

Actuellement, des recherches sont menées dont le but est de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause, en grande partie, du prix de matériaux utilisés [15].

I.3.4.3 Méthodes physico-chimiques

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les procédés physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs).

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever la couleur avant d'un traitement biologique pour diminuer la charge polluante. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium, l'aluminate de sodium, le chlorure ferrique, les sulfates ferreux et ferriques. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [16].

I.3.4.4 Méthodes chimiques

- Procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou en absence de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile [17].

- procédés d'oxydation avancée (POA)

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO₂ et H₂O. Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse hétérogène [18].

Le Tableau ci-dessous résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

Tableau I.4 : Avantages et inconvénients des procédés conventionnels

Procédé de traitement	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable : mise en œuvre relativement simple.	Production de boue importante, faible sélectivité vis-à-vis des polluants.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques.	Risque de colmatage et coût élevé, production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	Nécessité de régénération de la résine, coût des solvants de régénération élevé.
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants.	Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbat.
Biodégradation	Procédé économique : moins agressive sur l'environnement.	Procédé lent ; nécessité de création d'un environnement favorable, nécessité de maintenance et de nutrition.
Procédés d'oxydation	Efficace pour l'élimination des polluants organiques.	Coût d'énergie très élevé, production des sous-produits.

I.4 Photocatalyse

I.4.1 Introduction

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur. Offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final [19].

L'utilisation du pouvoir oxydant par la photosensibilisation d'un semi-conducteur est un processus appelé photocatalyse. C'est un procédé 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 prétraitement de l'effluent organique [20].

I.4.2 Définition et principe de photocatalyse

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques [20].

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.1) [21].

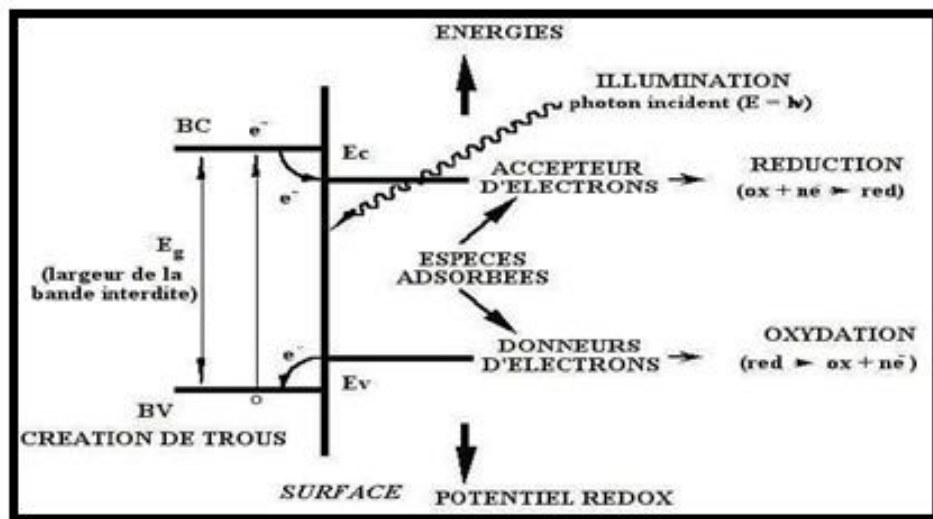
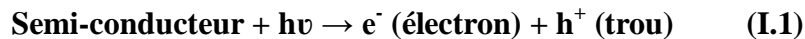


Figure I.1 : Réaction d'oxydation et de réduction amorcée par l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur en milieux aqueux.

Le processus de la photocatalyse est comme suit :

- 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 :



- 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].

En prenant comme exemple le dioxyde de titane **TiO₂** [23], le processus de sa photocatalyse est présenté sur la figure I.2.

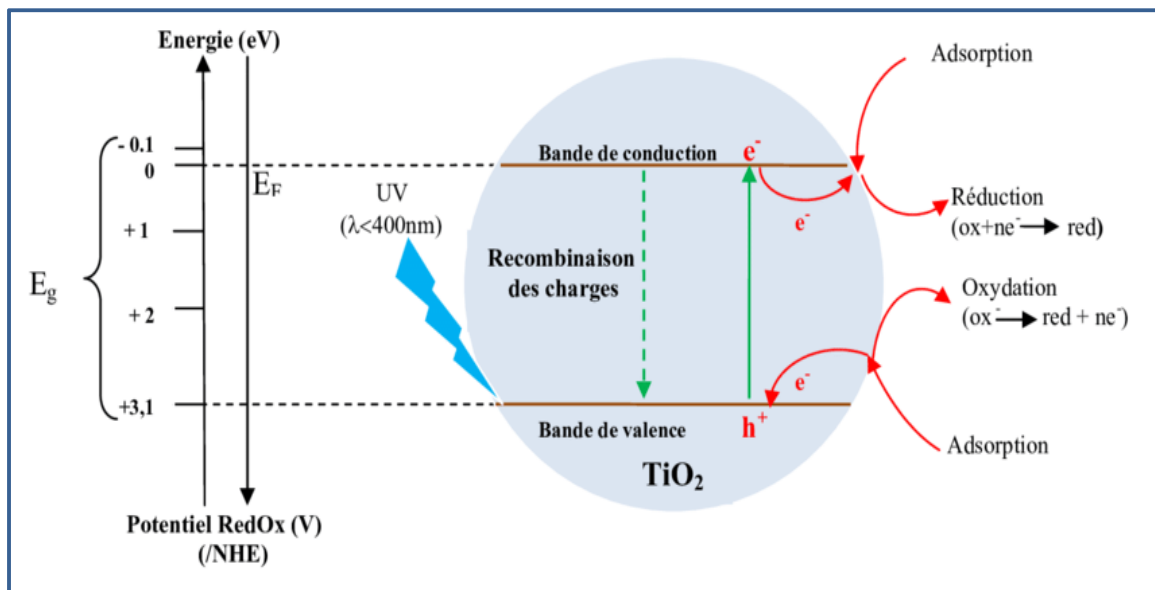
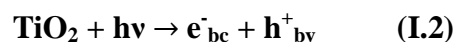


Figure I.2 : Schéma synoptique du processus de photocatalyse [23].

Un électron passe alors de la bande de valence (**B.V**) à la bande de conduction (**B.C**), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou h^+ , et un site de réduction : un électron, e^- Ce qui peut s'écrire dans le cas de **TiO₂** :



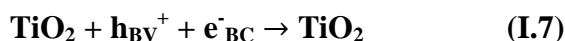
Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques peuvent aussi adsorbés la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions sont présentées l'aide des réactions I.3 à I.5 pour former alors des radicaux OH^\bullet et R^\bullet :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [23]. Cette réaction est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



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



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus Photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire :



La photocatalyse peut être en système homogène et hétérogène. Dans la photocatalyse homogène, le photocatalyseur est dans la même phase que l'effluent à traiter. Le processus de la dégradation photocatalytique hétérogène peut se décomposer en plusieurs étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène.

- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur.
- Adsorption des réactifs sur la surface du photocatalyseur.
- Réactions en phase adsorbée.
- Absorption de photons par le photocatalyseur solide

- Formation d'électrons et de trous photoinduits
- Réactions de transferts d'électrons (Formation de radicaux)
- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- Transfert de ces produits de la région de surface vers la phase fluide [19].

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en photocatalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH du milieu
- Le flux lumineux
- La structure cristalline du photocatalyseur
- La taille des particules du photocatalyseur
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous et la température.

I.4.3 Choix des semi-conducteurs pour la photocatalyse

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

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

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

Les semi-conducteurs tels que **TiO₂**, **ZnO**, **CdS**, **SnO₂** 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 [24], et cela grâce à une grande stabilité chimique dans une solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce.

Beaucoup d'études ont été faites afin de prouver l'efficacité de TiO_2 . Dans l'étude, sur la décomposition du dichloro-3phénol, il a été constaté la supériorité de l'activité du dioxyde de titane par rapport aux photocatalyseurs ZrO_2 et MoO_3 , tous ayant des caractéristiques physiques similaires (Largeur de la Bande interdite, longueur d'onde maximale absorbée) (Tableau I.5).

Tableau I.5 : Propriétés optiques de quelques photocatalyseurs [25]

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

Muruganandham et al. [26] trouvent aussi que le photocatalyseur TiO_2 a une activité supérieure à celle de ZnO , CdS , SnO_2 et Fe_2O_3 , pour la dégradation photocatalytique du colorant azoïque « réactive orange 4 » (RO_4). Mills et al . [27] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : $\text{SnO}_2 < \text{WO}_3 < \text{CdS} < \text{ZnO} < \text{TiO}_2$.

I.4.4 Application de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans différents domaines, à titre d'exemple :

- Domaine environnemental : destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux [28].
- Elimination des odeurs désagréables pour l'homme. Ces odeurs d'intérieur par des films de TiO_2 immobilisés sous une faible illumination UV [29]

I.4.5 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique sont:

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique.
- La mise en œuvre de la photocatalyse est simple et économique, de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette technique :

- Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ces qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eaux. Mais pour des polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une palette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace.
- La récupération du photocatalyseur est difficile, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéale est de fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile.

I.5 Tungstates métalliques

I.5.1 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.

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.5.2 Chimie des tungstates

Les chimistes, grâce aux techniques modernes, ont pu développer certains chapitres de la chimie des 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 [31].

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 paratungstates, les métatungstates et les pertungstates alcalins [31].

D'après les observations de Jander [32], les tungstates NiWO_4 , MnWO_4 et ZnWO_4 montrent entre 600°C et 1100°C une structure d'oxydes doubles. Les tungstates alcalino-terreux, par contre, dans le même intervalle de température possèdent une structure ionique. Les réactions entre les oxydes ou carbonates et l'oxyde WO_3 dans l'état solide ont été étudiées en détail par Tammann, Westerhold, Jander et Staman [32]. A titre d'exemple, voici les températures et les rendements de formation de quelques tungstates :

Tableau I.6 : Températures de formation de quelques tungstates [32].

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

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

Dans la littérature, la méthode la plus utilisée pour la synthèse des tungstates de strontium et les tungstates doubles est la réaction solide-solide [33-34]. Or, cette méthode nécessite une haute température pour obtenir des structures bien cristallisées et monophasées. Dans le but de contrôler la morphologie, les tailles des particules et la structure cristalline de ces tungstates, d'autres méthodes chimiques de synthèse par voie humide peuvent être utilisées telles que la méthode hydrothermale, la coprécipitation et la méthode sol-gel.

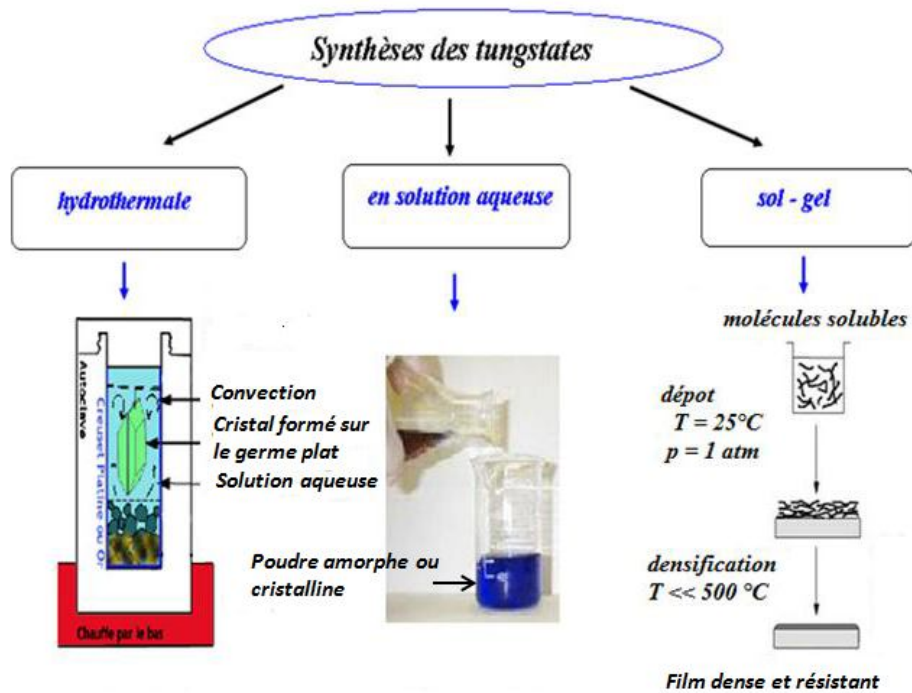


Figure I.3 : Techniques utilisées pour la synthèse des tungstates [34].

I.5.3 Structures des tungstates

D'après Golschmidt [32], la structure des monotungstates dépend du métal. Les composés sont *quadratiques* pour les grands rayons cationiques et *monocliniques* pour les petits. On distingue ainsi, suivant la structure, deux groupes de tungstates isomorphes: Type *scheelite* (exemple : CaWO_4) et Type *wolframite* (exemple : FeWO_4). La figure I.4 représente la structure générale des composés type *scheelite* et *wolframite*.

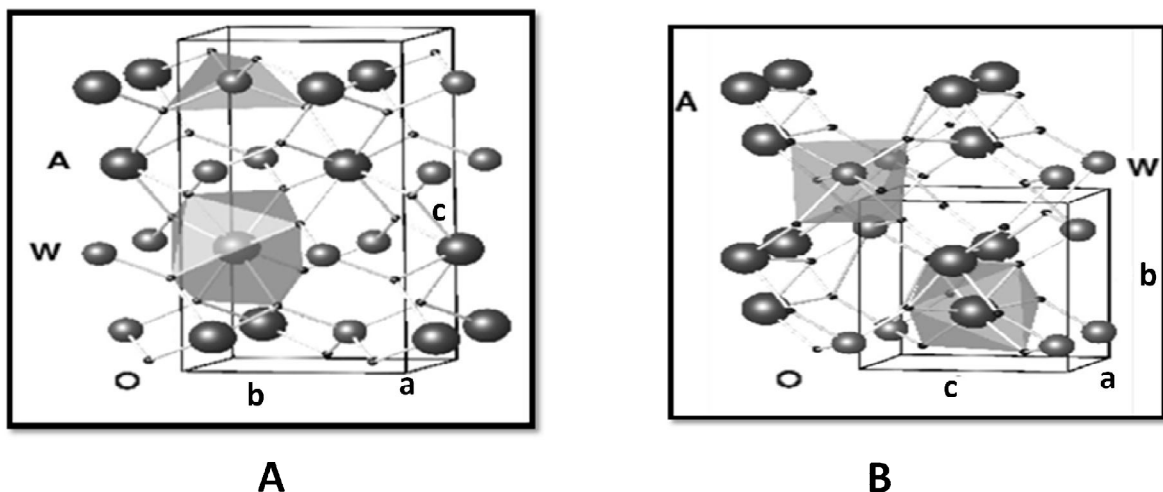


Figure I.4 : Structures cristallographiques des composés tungstates [33].

A : Structure Scheelite
B : Structure wolframite

I.5.4 Propriétés catalytiques et photocatalytiques des tungstates

Les tungstates sont des bons exemples pour leur effet catalytique, mais l'utilisation de ces composés seules ne donne pas des résultats importants, pour cela, ils doivent être combinés avec d'autres oxydes. Les tungstates peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation. Ils sont également efficaces en tant que catalyseurs dans les réactions redox, réactions d'hydrogénation sélective des alcanes [33].

En photocatalyse, Le trioxyde de tungstène est considéré comme un candidat intéressant pour les applications photocatalytiques effectuées dans la région du visible. Il a été testé en tant que photocatalyseur pour la dégradation d'un grand nombre de colorants organiques [36]. Les résultats ont montré que WO_3 présente une efficacité photocatalytique intéressante et prometteuse pour le traitement des problèmes environnementaux résultant de ces colorants organiques, et que sa performance dépend de ses propriétés microstructurales. Malgré toutes les études effectuées, la synthèse contrôlée des photocatalyseurs à base de WO_3 , de bonne qualité, utilisant des procédés économiques et respectueux de l'environnement, est encore à un but à atteindre.

Les propriétés photocatalytiques du tungstate de strontium ($SrWO_4$) ont attiré l'attention pendant ces dernières années. L'activité photocatalytique de $SrWO_4$ pour la dégradation de la Rhodamine B (Rh B) et du méthylorange (MO) a été déjà étudiée en détails. Les études ont montré que $SrWO_4$ a un fort potentiel pour être utilisé comme un matériau approprié pour les applications photocatalytiques sous les rayonnements UV [37-38]

Les tungstates doubles de terres rares de type scheelite présentent des propriétés structurales et optiques très intéressantes pour les applications photocatalytiques et de photoluminescence. Or, leurs propriétés photocatalytiques n'ont à ce jour pas été étudiées. Les activités de dégradation photocatalytique des molybdates doubles $NaCe(MoO_4)_2$ et $NaY(MoO_4)_2$, de structure scheelite similaire à celle de $NaCe(WO_4)_2$ ont été toutefois étudiées [39-40]. Les résultats ont montré que ces molybdates ont une bonne activité de dégradation photocatalytique qui les rend très prometteurs pour les applications dans la zone d'assainissement de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1]: D. CHEBLI; Thèse de doctorat ; Université de Sétif ; (2012).
- [2]: Encyclopedie universalis ; Cours de pollution et nuisances ; Université de gabs ; (2003)..
- [3]: A. BELALAROUSSI ; Mémoire magister; Université de Sétif ; (2014).
- [4]: C. BOEGLIN ; Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution, Techniques de l'ingénieur p9, 1-25 ; (1997).
- [5]: BERTRAND SANCEY; Thèse doctorat ; Université de Franche-Comté ; (2011).
- [6]: N. OUBAGHA; Mémoire magister ; Université de Tizi Ouzou ; (2011).
- [7]: M. CAPON; Mémoire master ; Université de Nante- France ; (1999).
- [8]: N. LAMRI ; Mémoire de Magister; Université de Constantine ; (2010).
- [9]: U. PAGGA; 15(4); Int. J. Envir. Bioremediation & Biodegr. ; (1986).
- [10]: <https://hal.science/hal-01346924v2/file/Alimentation%20id%C3%A9ale%28v2%29.pdf>
- [11]: S. ALIOUCHE ; Mémoire de Magister ; Université de Constantine; (2017).
- [12]: N. BARKA ; Thèse doctorat ; USTHB-Alger ; (2008).
- [13]: S.K. SRIVASTAVA, R. TYAGI ; Water Res. ; Vol.23; 1161-1165 ; (1989).
- [14]: G. AKAY, B. KESKINLER ; Water Res. Vol. 32, p717-726 ; (1998).
- [15]: E. LOPEZ, B. SOTO. Water Res. Vol.32; p1314-1322 ; (1998).
- [16]: N. AHALYA, T.V. RAMACHANDRE; Res. J. Chem. Environ. 7; 71-79; (2003).
- [17]: Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHALE; Dyes and Pigments; 37 ; (1998).
- [18]: H. BOUKHATEM ; Thèse de doctorat ; Université de Blida; (2018).
- [19]: R. HUCHON ; Thèse de Doctorat ; Université Claude Bernard Lyon-France; (2006).
- [20]: H. HANHIMOTO, K. IRIC; Jap. J. appl. Phy.; 44; 8269 ; (2005).
- [21]: G. MUSSEAU ; Thèse de Doctorat ; Université Nantes- France; (1999).
- [22]: T. SHIRAGAMI, S. YANAGIDA; J. Chem. Comm.; 831-832 ;(1989).
- [23]: M. GAHMOUS ; Mémoire de master ; Université de Biskra; (2020).
- [24]: A. MILLS, R.H. DAVIES, D. WORSLEY; Chem. Soc. Rev.; 22; 417-425; (1993).
- [25]: D. BORISSON, W. FREYLAND; Electrochimica Acta; (50), 1275-1281; (2005).
- [26]: R. MECHIAKH; surface and coating Technology; (206); 243-249; (2011).
- [27]: Z. DAAS ; Mémoire de master ; Université de Constantine; (2010).
- [28]: N. BOUMAHDHI ; Mémoire de magister, Université de Blida; (2008).
- [29]: A. FUJISHIMA, K. HASHIMOTO; Photocat. Fundament. Appl.; (1999).
- [30]: V. ILIVE, D. TOMOVA; J. Photochem, Photobiol. A: Chem.; 159, 281-287; (2003).
- [31]: C. De Marignac ; Recherches chimiques et cristallographiques sur les tungstates; Paris; (1863).

[32]: P.PASCAL, W.FREUNDLICH; *Nouveau traité de chimie minérale*; Vol.14; Paris; P 840-861; (1959).

[33]: G. BENOIT, J. VERONIQUE; *Solid State Sciences*, , 13, 460-467 ; (2011).

[34]: L.Z. LI, Y. ZHAO, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, , 22, 1040-1045; (2011).

[35]: D. MOUATTAH; Mémoire de magister; Université de Laghouat ; (2012).

[36]: A. MARTINEZ ; *Solid State Sciences* ; 12 ; 88-94 ; (2010).

[37]: M. QAMAR, M. GONDAL; *Catalysis Communications*, , 10, 1980-1984; (2009).

[38]: Y. ZHENG, J. LIN; *Photochemical & Photobiological Sciences*., 11, 1567-1574; (2012).

[39]: L. CAVALCANTE, J. SCZANCOSKI; *Advanced Powder Technology*; 24, 344-35; (2013).

[40]: L. XU, X. YANG; *Cryst. Eng. Comm*., 14, 7330-7337; (2012).

Partie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des différents protocoles d'élaboration de nos matériaux et les techniques de caractérisation structurales, microstructurales, spectroscopiques utilisées dans cette étude. Le dispositif utilisé pour la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par de ces matériaux sera ensuite décrit.

Les techniques de caractérisations sont :

- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie infrarouge.
- La spectrophotométrie UV-vis.

II.2 Produits chimiques et matériels utilisés**II.2.1 Produits chimiques**

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

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

II.2.2 Matériels

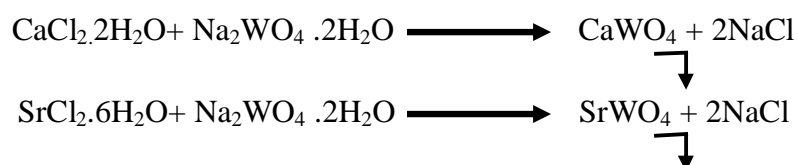
- Etuve
- Balance électronique de précision 10^{-4}
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse
- Four tubulaire de marque PROTHERM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)
- Bombe de minéralisation
- Diffractomètre des rayons X de marque PANalytical X'Pert Powder (Disponible au niveau du laboratoire de recherche Système et Matériaux pour la Mécatronique « SYMME » à Annecy-France)
- Spectromètre infra rouge à transformée de fourrier « FTIR » de marque JASCO4200 (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université de Laghouat)

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

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

II.3.1 Synthèse par voie chimie douce

Les composés monométalliques MWO_4 ($M= Ca ;Sr$) ont été synthétisés par précipitation sous forme de poudre, selon les deux réactions suivantes :



Deux solutions ont été préparées séparément :

S_1 : $7 \cdot 10^{-2}$ moles de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ mise en solution dans 50 ml d'eau.

S_2 : $7 \cdot 10^{-2}$ moles soit de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ soit de $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ont été mis en solution dans 50 ml d'eau.

On verse lentement la solution S_1 dans la solution S_2 avec une agitation pendant cinq (05) 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 $100^\circ C$ afin de bien séché pendant deux heures.

II.3.2 Synthèse par voie hydrothermale

Un mélange équimolaire, soit de chlorure de calcium ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) ou soit de chlorure de strontium ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) avec du tungstate de sodium ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), a été mis, à l'état solide, dans un réacteur en téflon de capacité 45 mL. Un volume d'eau est rajouté à ce mélange, à condition qu'il doive remplir qu'au 2/3 de la capacité du réacteur afin d'éviter toute surpression due à la dilatation de la solution. Le réacteur est placé dans un autoclave en acier inoxydable (Figure II.1). Ces autoclaves sont conçus pour réaliser des opérations de synthèse hydrothermale à très Hautes Pressions et très Hautes Températures.

L'autoclave est placé dans une étuve préchauffée à la température de $200^\circ C$ pendant 3h. Une fois la synthèse réalisée, l'autoclave est sorti de l'étuve puis refroidi selon deux protocoles :

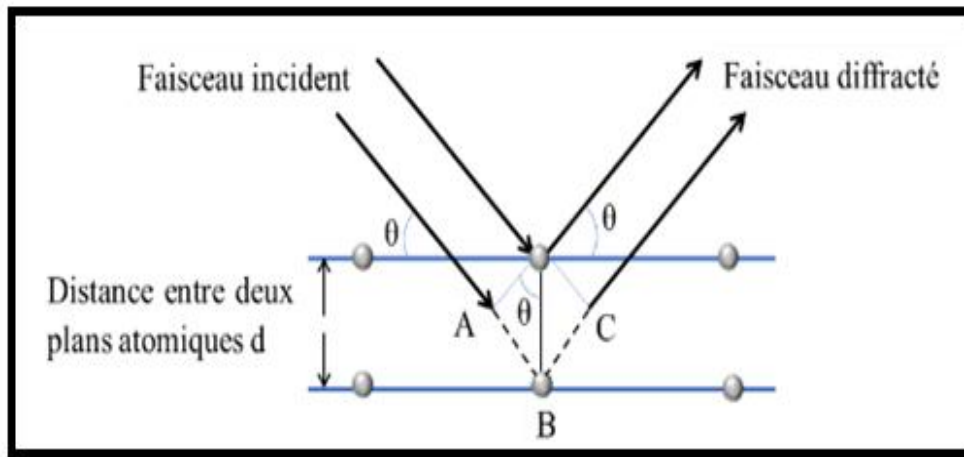


Figure II.2 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X.

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

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

Où

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

θ : Angle de diffraction

n_r : Ordre de réflexion

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

II.4.1.2 Appareillage

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

- ✓ Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- ✓ Anticathode en cobalt, $K_{\alpha 1}$ du cobalt monochromatique ($\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$).
- ✓ Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.

Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 12 à 120° 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 X'Pert Powder.

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)

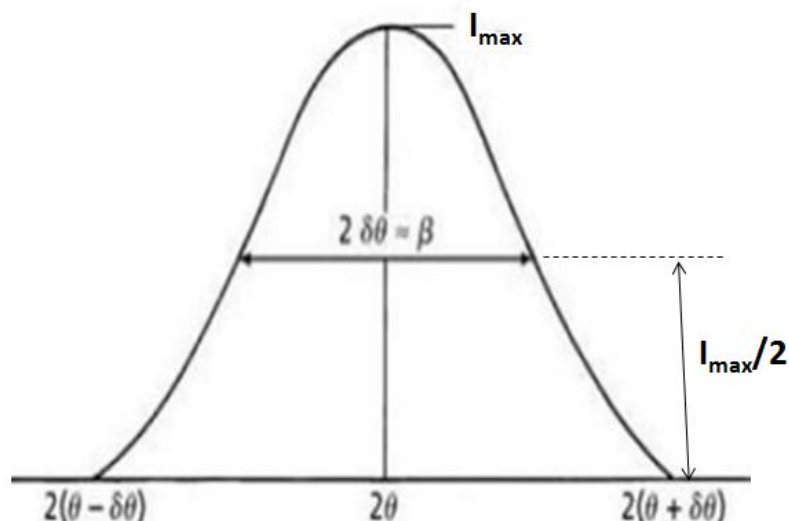


Figure II.4 : Représentation schématique d'une raie de diffraction.

II.4.1.4 Affinement structural

La structure cristalline d'un matériau peut être affinée en ajustant le profil du diagramme de diffraction expérimental à un profil calculé selon la méthode de Rietveld, en utilisant le programme Fullprof. L'exploitation des intensités des pics permet aussi d'accéder aux positions atomiques d'une structure. L'hypothèse de Rietveld consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental et calculer la convergence de ces deux fonctions. On donne la qualité de l'affinement par un paramètre χ^2 (chi2), plus qu'il est petit plus la structure est bien affinée et plus les deux fonctions convergent

II.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier « FTIR »

Cette méthode est simple à mettre en œuvre, non destructrice et permet d'analyser plusieurs types de matériaux. L'étude par IR peut être utilisée à différentes étapes de préparation des échantillons, afin de s'assurer du succès de chacune d'elles. Elle offre un accès direct à des informations structurales (liaisons ou fonctions chimiques) des matériaux.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre FTIR type JASCO4200 dans le domaine $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (figure II.5). Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Les pastilles ont été

réalisées à partir d'un mélange d'argile tamisée et de bromure de potassium pour un rapport massique d'environ 1/100.



Figure II.5: Spectromètre FTIR JASCO4200.

II.4.3 Test de la photocatalyse par UV-Visible

II.4.3.1 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.

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

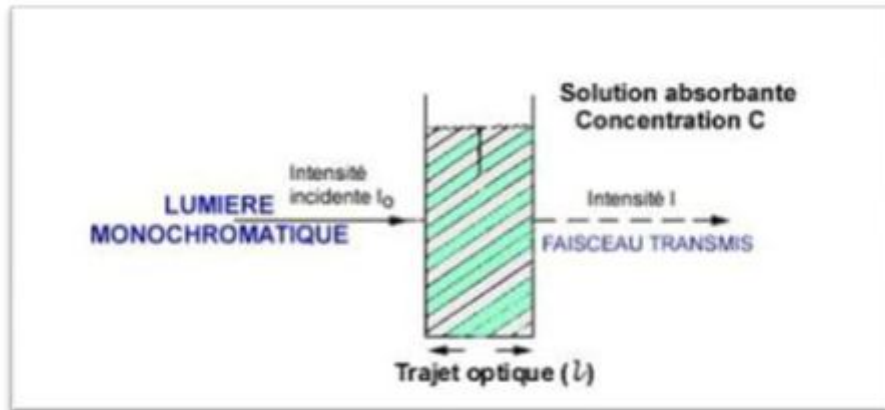


Figure II.6: Représentation schématique de la cellule

L'absorbance A est définie comme suit :
$$A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log} T \quad (\text{II.3})$$

La transmittance T est définie par la relation suivante :
$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.4})$$

Avec

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

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

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

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

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

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

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les expériences de photocatalyse est de type SECOMAM (figure II.7).



Figure II.7 : Appareil UV-Visible utilisé

II.4.3.2 Etude photocatalytique

- Introduction

Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique de l'anhydride tungstique (WO_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.

- 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.

- 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. Il est très utilisé comme un désinfectant. Sa présence dans les eaux naturelles est due aux rejets médicaux et aux effluents industriels, il a un effet très nocif sur les êtres vivants et l'environnement.

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom chimique est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium. Il est très soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

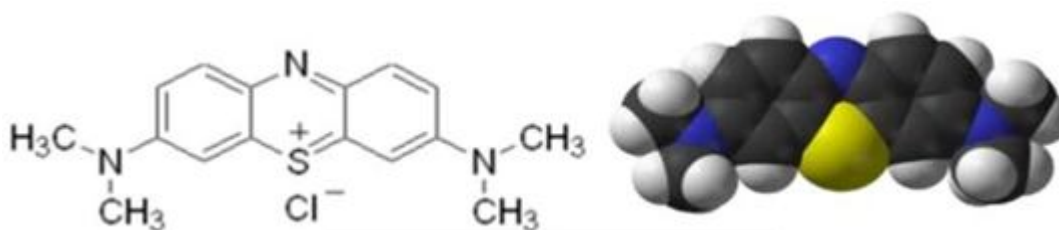


Figure II.8: Molécule du bleu de méthylène

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.

- Protocole expérimental

Le test de dégradation, en absence et en présence de nos photocatalyseurs, a été effectué en exposant, à différentes périodes, des solutions de bleu de méthylène à une source de lumière solaire (période de 12h à 17h). Les photocatalyseurs choisis sont les suivants :

- 1- Tungstate de calcium CaWO_4 obtenu par précipitation
- 2- Tungstate de calcium CaWO_4 élaboré par voie hydrothermale, suivi par refroidissement lent
- 3- Tungstate de strontium SrWO_4 élaboré par voie hydrothermale, suivi par refroidissement lent

Le protocole expérimental adopté est le suivant :

- 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.
- une masse de 50 mg, de chaque photocatalyseur, est ajoutée a ces solutions ce qui correspond à une concentration de catalyseur de 1g/L. Cette quantité nécessaire pour absorber tous les photons.
- Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface des photocatalyseurs, les solutions sont agitées à l'obscurité en contact avec les particules des semi-conducteurs durant 60 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 60 min d'adsorption, et avant de se mettre les solutions à la lumière naturelle (Soleil), des échantillons de 4 ml ont été prélevés, les précipités ont été centrifugés pendant 3 min à une vitesse de 3500 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

Résultats et discussions

III.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'exploiter les résultats d'élaboration et de caractérisations des photocatalyseurs CaWO_4 et SrWO_4 .

Les résultats obtenus dans ce travail seront présentés en deux étapes : La première concerne les caractérisations structurales et spectroscopiques des photocatalyseurs. Le test de la dégradation du bleu de méthylène, en présence de ces photocatalyseurs, est montré en deuxième étape. Pour une meilleure évaluation de ce travail, nous allons en même temps discuter les résultats obtenus.

III.2 Caractérisations des photocatalyseurs

III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

III.2.1.1 Cas du composé CaWO_4

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

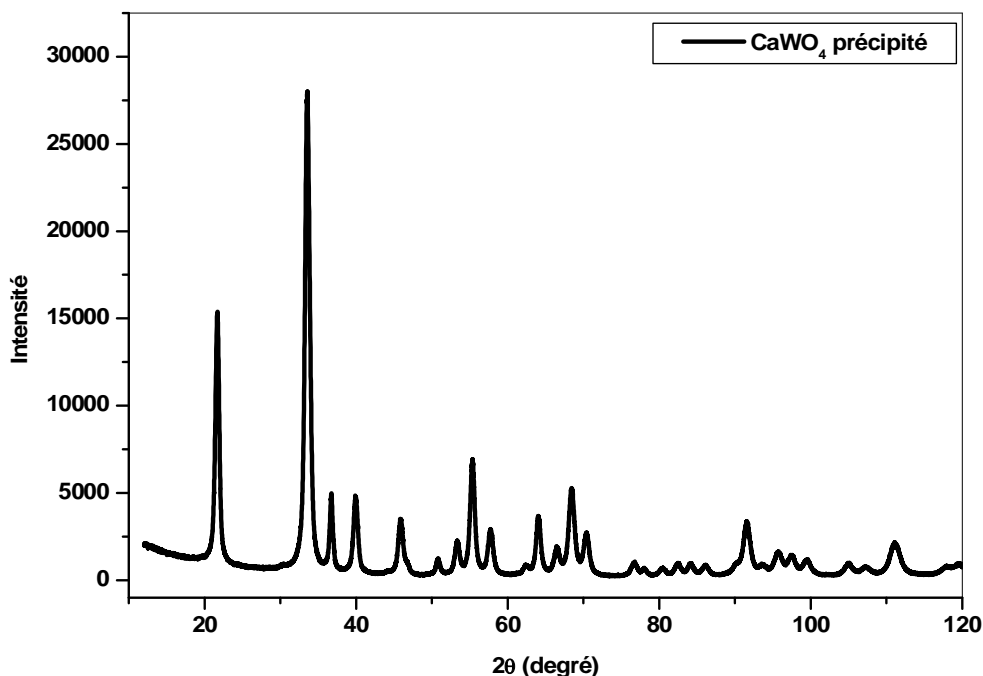


Figure III.1 : Diffractogramme du composé obtenu par précipitation

En consultant la base des données ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), cette structure a été identifiée comme étant CaWO_4 (ICSD 15869). Les pics de Bragg observés sur le diffractogramme DRX sont caractéristiques d'une seule phase. De plus, aucun pic résiduel caractéristique provenant d'impuretés cristallines n'a été détecté. Ce composé cristallise dans le système quadratique (Tétragonal), groupe d'espace $I4_1/a$ avec les paramètres de maille suivantes : $a=5,243 \text{ \AA}$; $c=11,376 \text{ \AA}$.

Afin de tenter la stabilité de cette phase cristalline CaWO_4 , on a effectué un traitement thermique selon le profil de température montré dans la figure III.2.

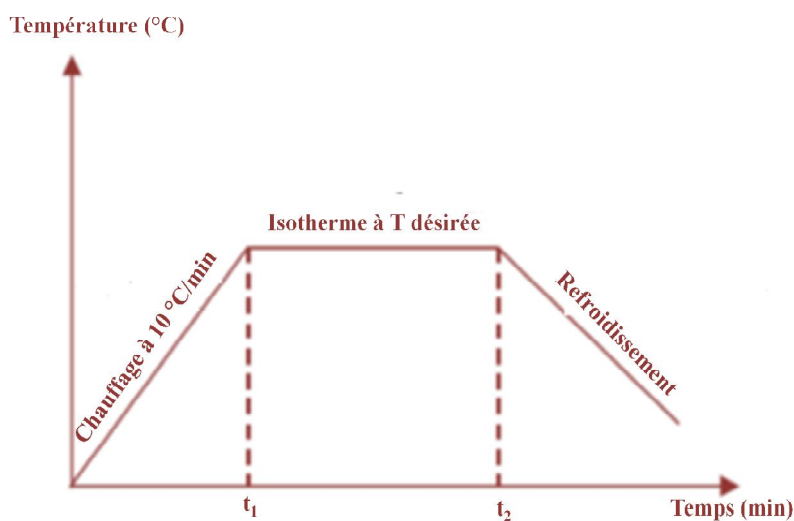


Figure III.2: Profil thermique utilisé pour le composé CaWO_4 .

Pour chaque traitement thermique effectué, un diagramme sur poudre a été enregistré (Figure III.3).

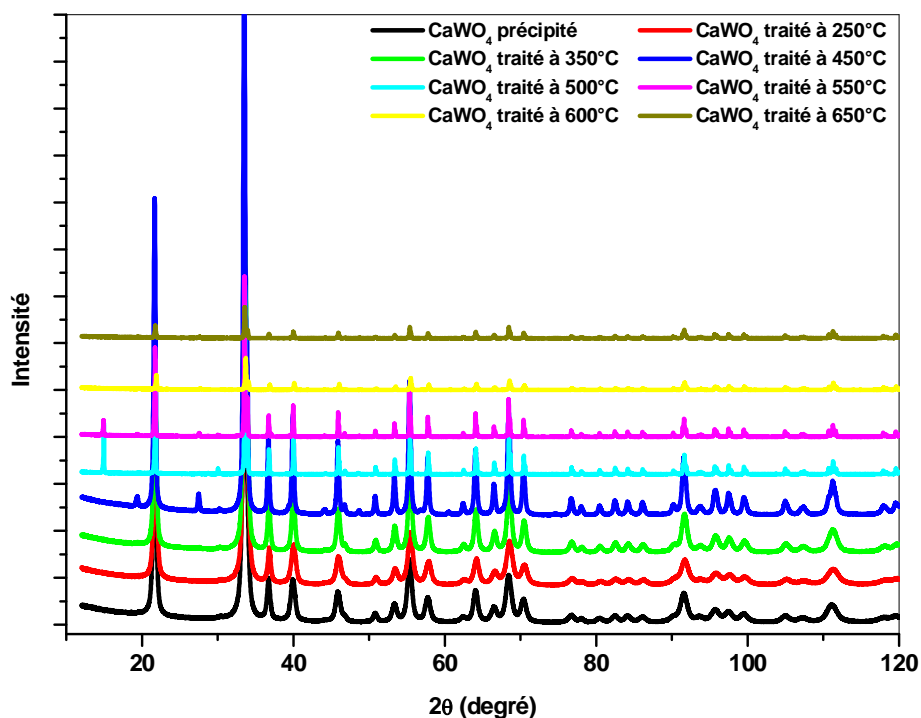


Figure III.3 : Diffractogrammes de poudre de CaWO₄ à différentes températures.

Les premières constatations montrent une phase stable au delà de 650°C. Le zoom sur la région angulaire 10-40° montre l'apparition, à partir de 450°C, de certains pics parasites qui sont probablement dû aux impuretés ou bien à un début de décomposition. Au-delà de 550°C, ces pics disparaissent.

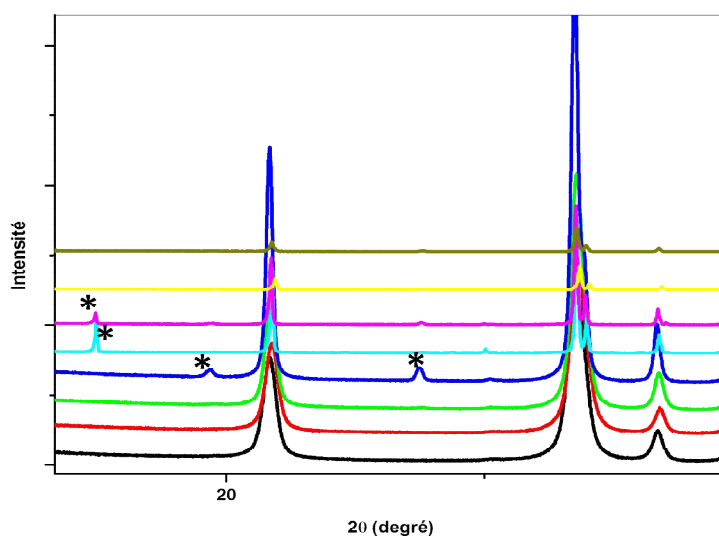


Figure III.4 : Zoom des diffractogrammes sur la région angulaire 10-40°.

En ce qui concerne le deuxième mode de synthèse, la figure III.5 montre les diffractogrammes de poudre du composé CaWO_4 synthétisé par voie hydrothermale, selon les deux méthodes citées auparavant

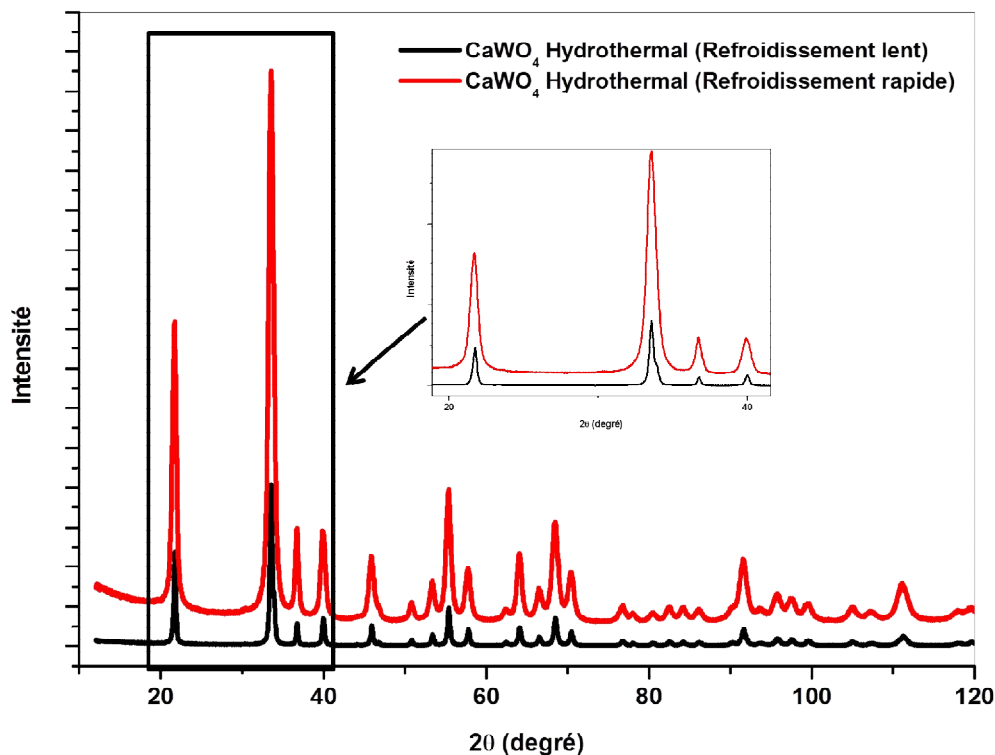


Figure III.5 : Diffractogrammes du composé CaWO_4 obtenu par voie hydrothermale

Dans la région angulaire, $2\theta=20-40^\circ$ (Pics les plus intenses), le zoom sur les deux diffractogrammes montre des structures similaires. Il s'agit bien de la structure de tungstate de calcium CaWO_4 (ICSD 15869).

III.2.1.2 Cas du composé SrWO_4

Dans le cas de la synthèse du composé SrWO_4 , par voie hydrothermale et selon les deux protocoles, les diffractogrammes montrent un composé bien cristallisé (Figure III.6). Les diffractogrammes sont similaires et le mode de refroidissement (lent ou rapide) n'a pas d'effet sur la structure obtenue. Cette structure est identifiée comme étant le tungstate de strontium SrWO_4 (ICSD 23701). Il cristallise dans le système quadratique (Tétraogonal), groupe d'espace $I4_1/a$ avec les paramètres de maille suivantes : $a=5,416 \text{ \AA}$; $c=11,951 \text{ \AA}$.

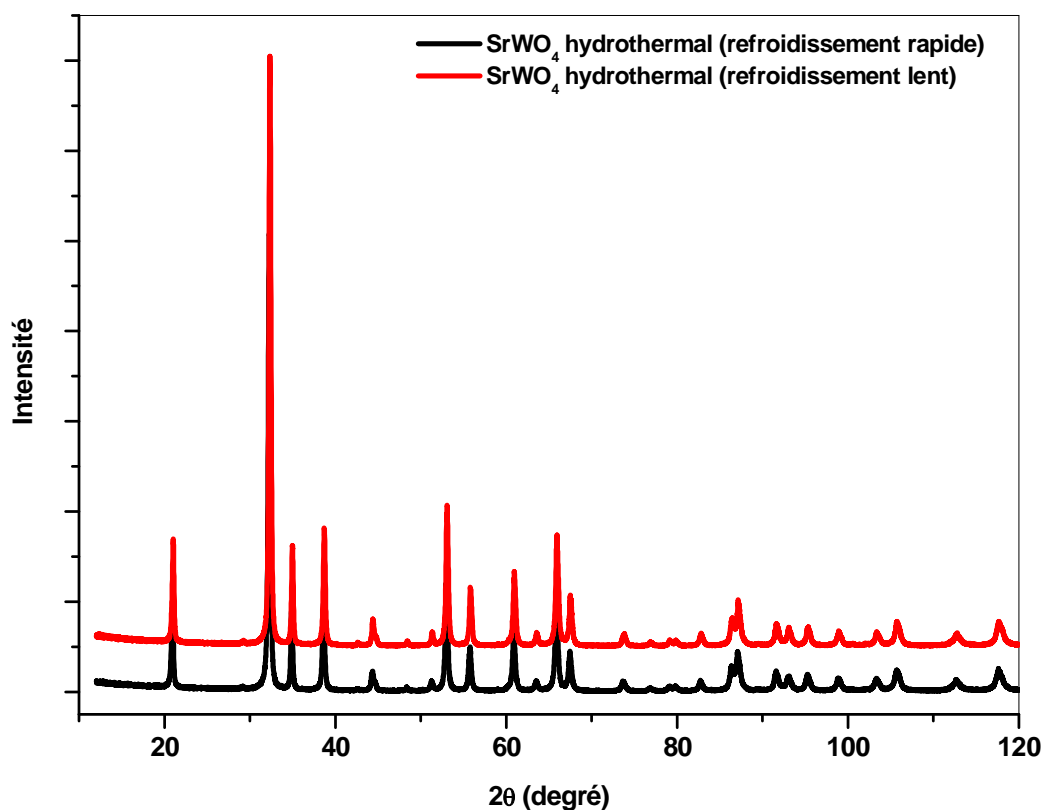


Figure III.6 : Diffractogrammes du composé SrWO₄ obtenu par voie hydrothermale

Les composés CaWO₄ et SrWO₄ sont isostructuraux. Ce sont des phases tungstates type scheelite.

III.2.1.3 Affinement des structures et détermination des tailles de particules des deux phases tungstates obtenues

Les données brutes obtenues dans une analyse de diffraction des rayons X par une poudre consistent en une liste d'intensités collectées à intervalles angulaires réguliers dans un domaine angulaire donné, qui permet par la suite l'affinement de structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode nous donne les paramètres et le groupe d'espace de la maille ainsi que les positions des atomes dans la structure. Les coordonnées atomiques initiales ont été exportées à partir des fiches (ICSD 15869) pour CaWO₄ et (ICSD 23701) pour SrWO₄ (résultats de diffraction sur monocristal) qui présentent un décalage faible au niveau des positions des pics de Bragg par rapport aux diagrammes de diffraction expérimentaux.

Les figures III.7 et III.8 représentent les résultats d'affinement des deux composés CaWO_4 et SrWO_4 synthétisés.

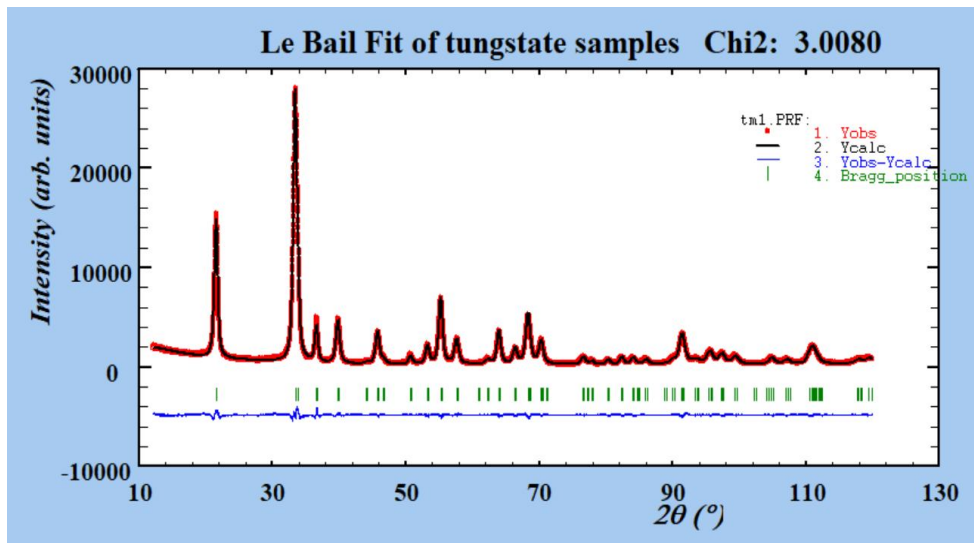


Figure III.7 : Analyse de Rietveld. Profils DRX observés et calculés dans le cas du composé CaWO_4 synthétisé par précipitation.

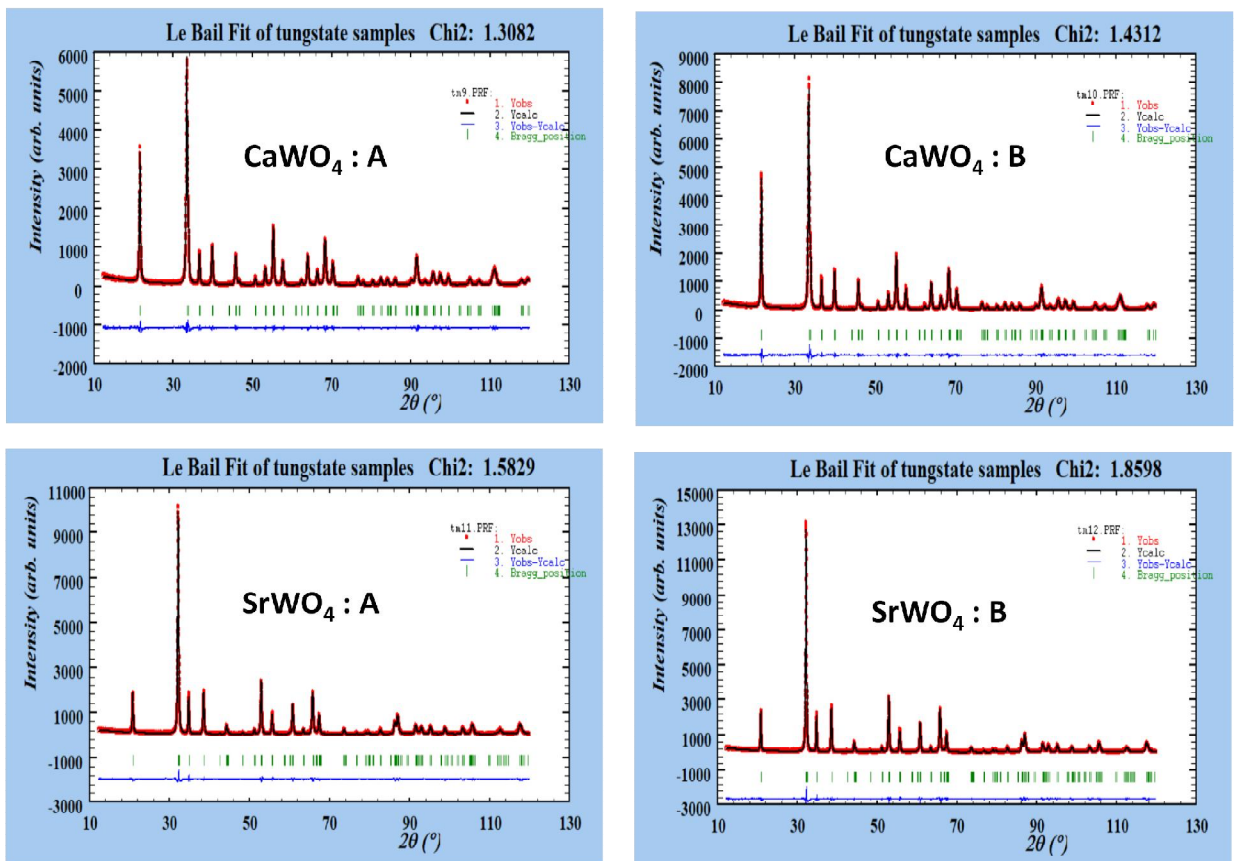


Figure III.8 : Analyse de Rietveld. Profils DRX observés et calculés dans le cas des composés CaWO_4 et SrWO_4 synthétisés par voie hydrothermale.

A : Refroidissement rapide ; B : Refroidissement lent

Sur les diffractogrammes présentés, on observe les points expérimentaux en rouge et les points calculés en noir et les bâtonnets en vert décrivent les positions angulaires de diffraction de Bragg. Le spectre en bleu montre la différence entre le diffractogramme expérimental et le diffractogramme calculé.

En se basant sur le paramètre de confiance χ^2 (chi2), les résultats d'affinement sont meilleurs dans les structures des phases obtenues par voie hydrothermale que celles obtenues par précipitation. Les intensités expérimentales se coïncident avec celles calculées ($Y_{obs} - Y_{calc}$), ce qui nous laisse conclure que la synthèse hydrothermale est plus adoptée pour donner une structure régulière et plus isotrope.

Les résultats de l'affinement sont résumés dans le tableau III.1, où les paramètres de maille, et les facteurs de fiabilité sont rapportés. A partir du calcul de Debye-Scherrer, la taille moyenne des cristallites est de même calculée et rapportée sur le même tableau.

Tableau III.1 : Paramètres structuraux affinés basés sur les structures quadratique des composés CaWO_4 et SrWO_4 .

Composé	Paramètres de maille	Paramètres de maille affinés	Ecart (%)	Facteur d'affinement (χ^2)	Taille moyenne des particules (nm)
CaWO_4^*	a=5,243 Å c=11,376 Å	a=5,2471 Å c=11,3788 Å	0,080 (a) 0,025 (c)	3,0080	11,4
CaWO_4^{**}	a=5,243 Å c=11,376 Å	a=5,2410 Å c=11,3780 Å	0,038 (a) 0,017 (c)	1,3082	23
CaWO_4^{***}	a=5,243 Å c=11,376 Å	a=5,2451 Å c=11,3782 Å	0,040 (a) 0,019 (c)	1,4312	26
SrWO_4^{**}	a=5,416 Å c=11,951 Å	a=5,4182 Å c=11,9525 Å	0,040 (a) 0,012 (c)	1,5829	29
SrWO_4^{***}	a=5,416 Å c=11,951 Å	a=5,4195 Å c=11,9561 Å	0,064 (a) 0,042 (c)	1,8598	35

* : précipitation ; ** : hydrothermale (refroidissement rapide) ; *** : hydrothermale (refroidissement lent)

A travers ces valeurs, on remarque un très faible écart entre les paramètres de maille observés et calculés, avec un meilleur affinement pour les composés synthétisés par voie hydrothermale que ceux synthétisés par précipitation.

D'après le calcul de Debye-Scherrer, la taille moyenne des cristallites obtenue est comprise entre 11,4 nm et 35 nm. Selon les deux de synthèse soit par précipitation ou soit par voie hydrothermale, on a pu élaborer des particules de tailles nanométriques

III.2.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse des photocatalyseurs CaWO_4 et SrWO_4 , par IR, a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques qui le caractérise (Figure III.9). Les premières constatations montrent des spectres similaires.

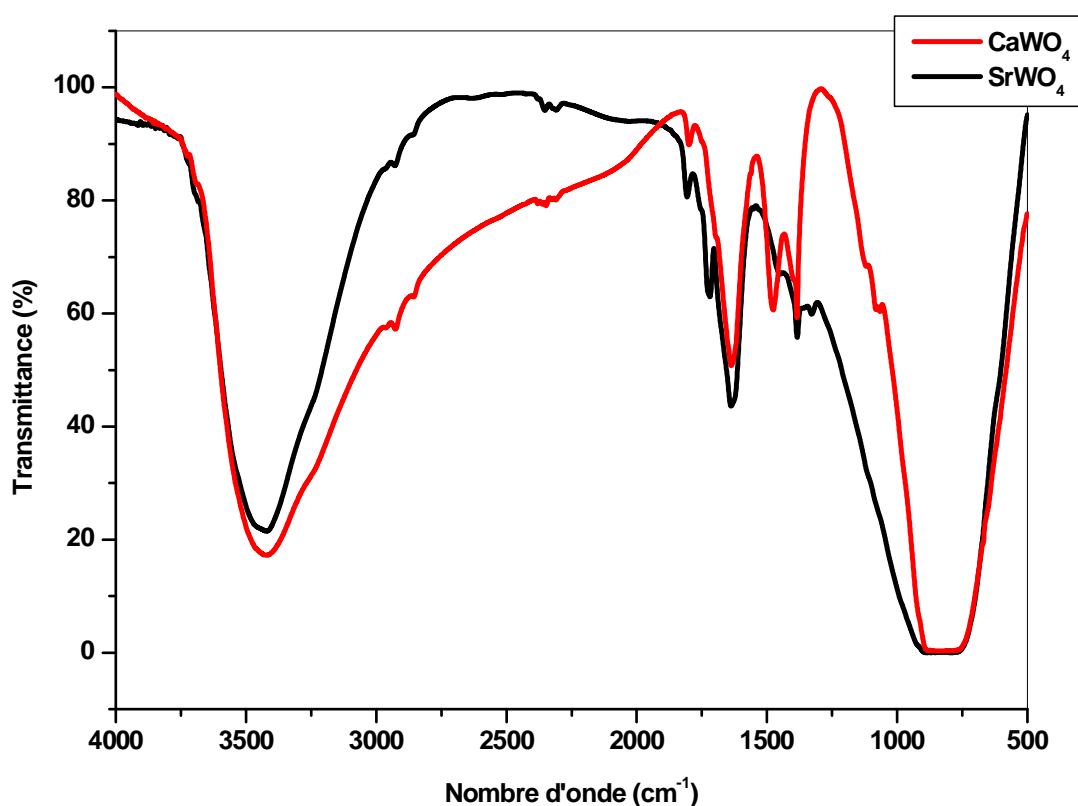


Figure III.9 : Spectres FTIR des composés CaWO_4 et SrWO_4 .

Les bandes situées à 1628 cm^{-1} et dans la région 3000-3630 cm^{-1} sont associées aux groupes hydroxyle, des molécules d'eau adsorbées à la surface des photocatalyseurs. Les composés CaWO_4 et SrWO_4 sont donc hygroscopiques. Les bandes à 1470 cm^{-1} et 1380 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons Métal- Oxygène (M-O ; M = Ca et Sr) des polyèdre MO_8 de la

structure scheelite. Enfin, la bande large située dans le domaine $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ est associée aux élongations symétrique et asymétrique de la liaison W-O dans l'octaèdre WO_6 [1-2].

III.3 Evaluation photocatalytique des catalyseurs

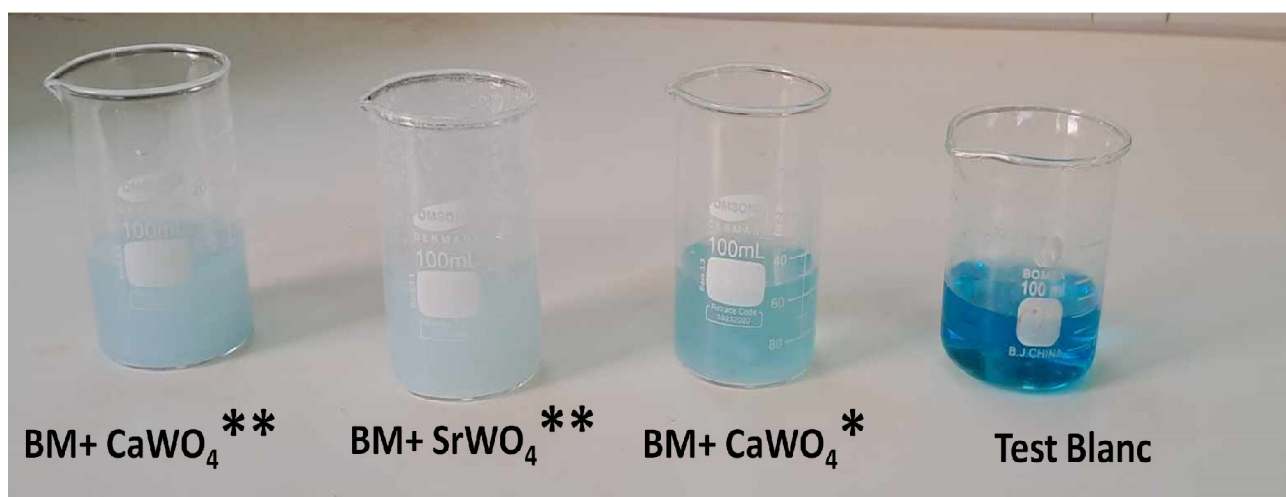
III.3.1 Introduction

Des tests photocatalytiques pour le bleu de méthylène ont été réalisés en présence tungstates monométallique (MWO_4) ($\text{M} = \text{Ca}$ et Sr) en utilisant le soleil comme source de lumière naturelle. Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est $\lambda_{\text{max}} = 655\text{ nm}$. A des solutions diluées, la loi de Beer-Lambert est vérifiée et l'absorbance est donc proportionnelle à la concentration.

D'après la littérature [3], les études d'absorption optique, réalisées sur des monocristaux de tungstates AWO_4 ($\text{A} = \text{Ba}$, Ca , Cd , Cu , Pb , Sr et Zn), montrent des énergies de bande interdite de l'ordre de $5,08\text{ eV}$ pour SrWO_4 et $4,94\text{ eV}$ pour CaWO_4 . Ce qui montre leurs propriétés semi conductrices.

III.3.2 Test de décoloration

La figure III.10 illustre des photos de béchers contenant des solutions de bleu de méthylène, en absence (test blanc) et en présence de photocatalyseurs, exposées au soleil pour une durée de 4 heures.



* : précipitation ; ** : hydrothermale

Figure III.10 : Test de décoloration en absence et en présence de photocatalyseurs.

Qualitativement, ces photos montrent nettement une décoloration des différentes solutions, passant de la couleur bleue un peu foncée au bleu très claire, ce qui montre une dégradation du bleu de méthylène.

III.3.3 Etude quantitative

Pour étudier l'effet des photocatalyseurs 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. La figure III.11 regroupe les évolutions de l'absorbance, des concentrations ainsi que le taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction des temps d'exposition.

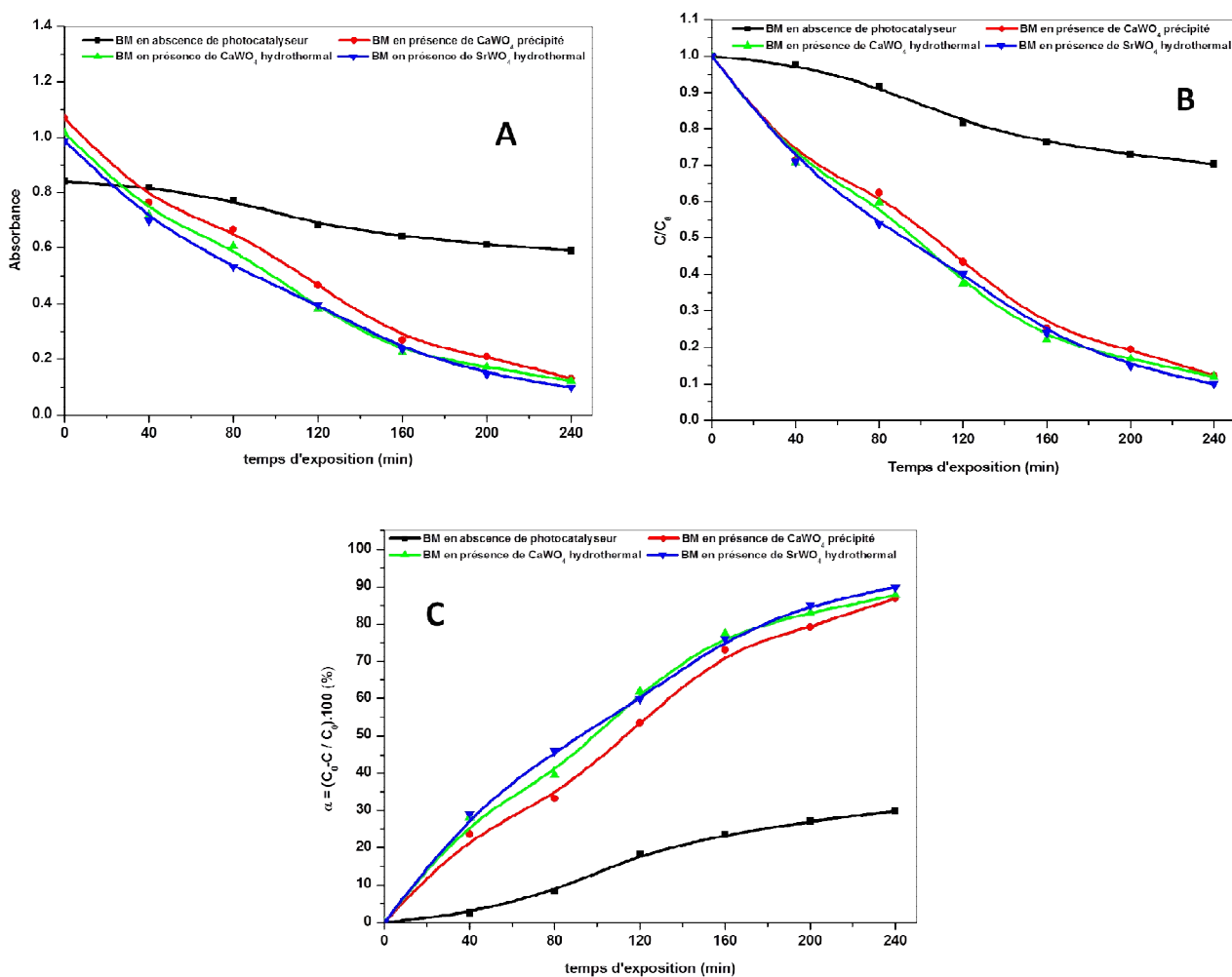


Figure III.11: Efficacité photocatalytique des différents composés en fonction de la durée d'exposition.

A : Mesure de l'absorbance de la solution du BM
 B : Evolution de la concentration de l'agent polluant
 C : Taux de dégradation de la solution du BM

Selon les résultats rapportés sur la figure III.11, on constate qu'à la présence des photocatalyseurs une auto accélération du processus de la photodégradation, dès les premières minutes, est observée. Le taux de dégradation peut atteindre les 90% dans le cas du photocatalyseur SrWO_4 . Pour le photocatalyseur CaWO_4 , l'effet du mode de synthèse n'a pas un grand effet sur l'efficacité vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène et les taux valent 88% dans le cas du composé obtenu par voie hydrothermale et 87% pour le composé synthétisé par précipitation.

Afin d'approfondir l'activité photocatalytique des trois composés synthétisés, 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 III.12 et III.13 montrent les évolutions de $-\ln \frac{C}{C_0}$ et $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$ en fonction du temps d'exposition.

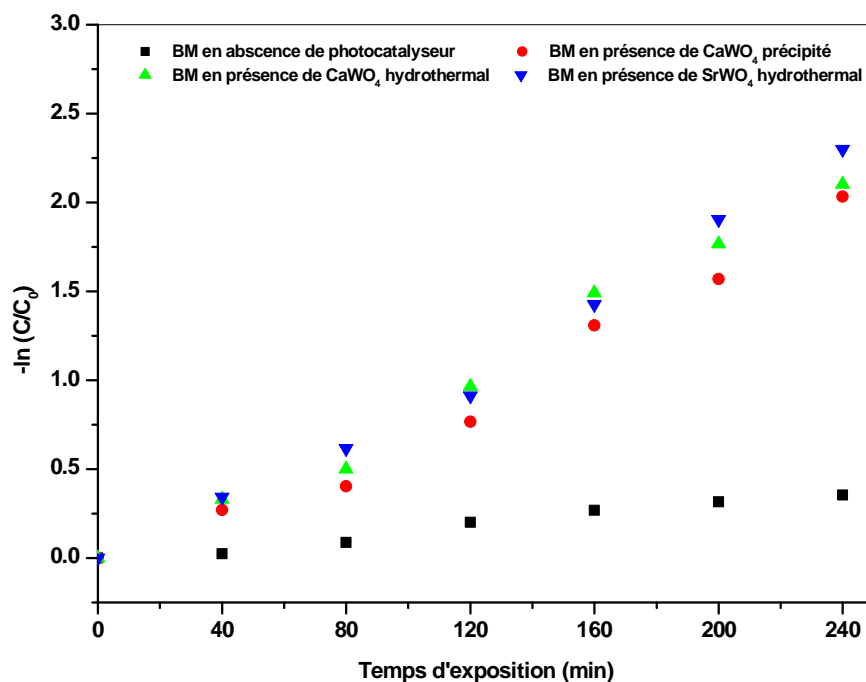


Figure III.12 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs. Cas de l'ordre un

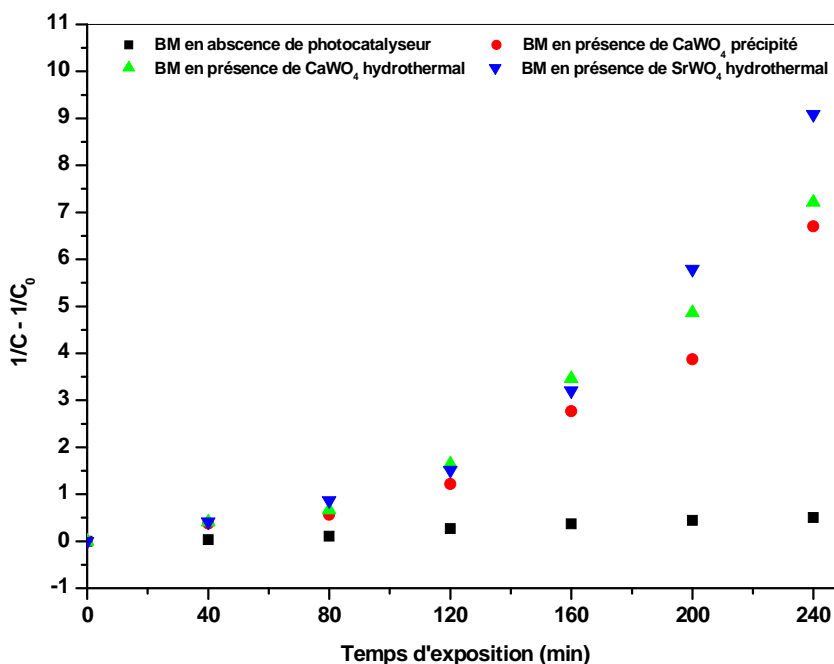


Figure III.13 : Cinétique de dégradation photocatalytique de BM pour les différents photocatalyseurs. Cas de l'ordre deux

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

Tableau III.2 : Résultats de la linéarisation des courbes cinétiques

Equation cinétique	Ordre un	Ordre deux
	$-\ln \frac{C}{C_0}$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}$
Test blanc	$R^2 = 0,987$	$R^2 = 0,889$
CaWO ₄ [*]	$R^2 = 0,989$	$R^2 = 0,885$
CaWO ₄ ^{**}	$R^2 = 0,993$	$R^2 = 0,896$
SrWO ₄ ^{**}	$R^2 = 0,994$	$R^2 = 0,909$

* : précipitation ; ** : hydrothermale

Ce tableau indique bien que le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre ($R^2 = 0,99$) avec une constante de vitesse K définie par l'équation suivante :

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

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

Tableau III.3 : Valeurs des constantes de vitesse en absence et en présence des photocatalyseurs

	Test blanc	CaWO ₄ [*]	CaWO ₄ ^{**}	SrWO ₄ ^{**}
K (min ⁻¹) .10 ³	0,558	17,15	18,17	19,34

D'après ce tableau, on voit bien qu'en présence des photocatalyseurs le processus de la photodégradation du bleu de méthylène, sous soleil, s'est accéléré d'une valeur d'environ 34 fois.

Références bibliographiques

[1]: S. BALA MURALI , D. KRISHNA RAO; J. Alloys and Comp. 509; 7373–7380; (2011).

[2]: J.HANUZA, JH. VAN DER MAAS; J. Sol. Stat. Chem. ; 117 ; 177-188 ; (1995).

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

Conclusion générale

Conclusion générale

Pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau, la photocatalyse est une technologie prometteuse. Elle permet de dégrader une grande variété de polluants organiques et inorganiques, ainsi que d'inactiver des microorganismes, en utilisant un semi-conducteur comme catalyseur activé par la lumière. Les photocatalyseurs les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou *gap*. Les travaux effectués durant ce mémoire ont permis d'élaborer, de caractériser et d'évaluer l'activité photocatalytique, de différents composés métalliques bâtis autour du ligand tungstate WO_4^{2-} , via la dégradation d'un polluant organique qui est le bleu de méthylène. L'étude réalisée durant ce mémoire nous a permis de tirer certaines conclusions :

- Y Les photocatalyseurs, CaWO_4 et SrWO_4 , ont été synthétisés par chimie douce, soit par précipitation ou par voie hydrothermale. Ces deux techniques sont simples et économiques.
- Y L'analyse, par diffraction des rayons X, montre des composés bien cristallisés. Ils appartiennent à la famille des Scheelites qui cristallisent dans le système quadratique.
- Y L'affinement des paramètres de maille, par la méthode de Rietveld, montre un très faible écart entre les paramètres de maille observés et calculés, avec un meilleur affinement pour les composés synthétisés par voie hydrothermale que ceux synthétisés par précipitation.
- Y D'après le calcul de Debye-Scherrer, la taille moyenne des cristallites obtenue est comprise entre **11,4 nm** et **35 nm**. Les particules élaborées ont des tailles nanométriques.
- Y L'analyse des photocatalyseurs CaWO_4 et SrWO_4 , par Infrarouge, a permis d'identifier les différentes liaisons chimiques qui les caractérisent. Les différentes bandes sont attribuées soient aux liaisons Métal- Oxygène (M-O ; M = Ca et Sr) des polyèdre MO_8 , soient aux élongations symétrique et asymétrique de la liaison W-O dans l'octaèdre WO_6
- Y L'étude qualitative du test de la décoloration, des différentes solutions, montre qu'elle passe de la couleur bleue un peu foncée au bleue très claire, ce qui montre une dégradation du bleu de méthylène.
- Y L'étude quantitative, une auto accélération du processus de la photodégradation, dès les premières minutes. Le taux de dégradation peut atteindre les **90%** dans le cas du photocatalyseur SrWO_4 . Pour le photocatalyseur CaWO_4 , l'effet du mode de synthèse

Conclusion générale

n'a pas un grand effet sur l'efficacité vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène et les taux valent **88%** dans le cas du composé obtenu par voie hydrothermale et **87%** pour le composé synthétisé par précipitation.

Y Le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre ($R^2 = 0,99$), avec une constante de vitesse de l'ordre de $19,34.10^{-3} \text{ min}^{-1}$. En présence des photocatalyseurs le processus de la photodégradation, sous soleil, s'est accéléré d'une valeur d'environ **34 fois**.

Pour des travaux futurs nous recommandons :

- 1- Effectuer des analyses microscopiques MEB et MET, afin de définir la morphologie des photocatalyseurs synthétisés,
- 2- Elargir cette étude pour d'autres polluants avec d'autres composés tungstates métalliques des familles scheelites et wolframites,
- 3- Explorer des applications pratiques des photocatalyseurs élaborés en développant des dispositifs photocatalytiques par dépôt des composés synthétisés sur substrat sous forme de couches minces.

عنوان المذكرة: إزالة التلوث المائي المحفز ضوئياً بواسطة المركبات المعدنية القائمة على التنغستات.

المؤطر: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: محمد البشير

اللقب : التاوتي

الإسم : خالد

اللقب : جقيدل

ملخص: الهدف الرئيسي من هذا العمل هو توليف المحفزات المعدنية القائمة على التنغستات ودراسة خواصها التحفيزية الضوئية تجاه تحلل أزرق الميثيلين. تم تحضير المركبات CaWO_4 و SrWO_4 بطريقة بسيطة واقتصادية وهي الكيمياء العذبة. تمكنت التحليلات الهيكلية والطيفية ، بواسطة XRD و FTIR ، من تحديد المركبات التي تم تحضيرها. وفقاً لحساب Debye-Scherrer ، يتراوح متوسط حجم الجزيئات التي تم الحصول عليها بين 11.4 نانومتر و 35 نانومتر. في وجود محفزات ضوئية ، يمكن أن يصل معدل التحلل إلى 90% وتتبع عملية تحلل أزرق الميثيلين حركية من الدرجة الأولى.

كلمات مفتاحية: التحفيز الضوئي، التنغستات المعدنية، أزرق الميثانيل، نانوجزيئات

Memory title: Photocatalytic water depollution by metals tungstate-based compounds.

**Name: TAOUTI First name: Mohamed Bachir Directed by : TAOUTI Mohamed Benabdallah
Name: DJEKIDEL First name: Khaled**

Abstract: The main objective of this work is to synthesize metal tungstate-based catalysts and study their photocatalytic properties with regard to the degradation of methylene blue. The compounds CaWO_4 and SrWO_4 have been prepared by a simple and economical method which is soft chemistry. Structural and spectral analyses, by XRD and FTIR, were able to identify the compounds developed. According to Debye-Scherrer's calculation, the average size of the crystallites obtained is between 11.4 nm and 35 nm. In the presence of photocatalysts, the degradation rate can reach 90% and the degradation process of BM follows first-order kinetics.

Keywords: Photocatalyse, metals tungstate, methylene blue, nanoparticles

Titre du mémoire : Dépollution photocatalytique de l'eau par des composés à base de tungstates métalliques.

**Nom: TAOUTI Prénom: Mohamed Bachir Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah
Nom: DJEKIDEL Prénom: Khaled**

Résumé : L'objectif principal de ce présent travail, est de synthétiser des catalyseurs à base de tungstates métalliques et étudier leurs propriétés photocatalytiques vis-à-vis la dégradation du bleu de méthylène. Les composés CaWO_4 et SrWO_4 ont été préparé par une méthode simple et économique qui est la chimie douce. Les analyses structurales et spectrales, par DRX et FTIR ont pu identifier les composés élaborés. D'après le calcul de Debye-Scherrer, la taille moyenne des cristallites obtenue est comprise entre 11,4 nm et 35 nm. En présence des photocatalyseurs, le taux de dégradation peut atteindre les 90% et le processus de dégradation de BM suit une cinétique de premier ordre.

Mots clés : photocatalyse, tungstates métalliques, bleu de méthylène, nanoparticules.