



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

M^{elle} BOUHADJA Nadia & M^{elle} BENCHABANE Manel

Sur le thème

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique d'un oxyde mixte à base de métaux de transition

Soutenu publiquement le 17/06/2025 devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BENKHALED Amal	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr ATTAR Tarik	Professeur	ESSAT -Tlemcen	Examineur

2024-2025

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE de l'université ABOU BEKR BELKAD de Tlemcen.

Avant toute chose, nous rendons grâce à Dieu Tout-Puissant pour nous avoir accordé la santé, la force, la patience et la persévérance nécessaires à l'aboutissement de ce mémoire. Sans sa volonté, rien n'aurait été possible.

Nous tiendrons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

*Nous remercions chaleureusement notre encadrant Monsieur **GUENFOUD Fouad**, maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour son accompagnement, ses conseils avisés, sa disponibilité et sa bienveillance tout au long de ce travail. Son expertise et ses remarques pertinentes ont été précieuses à chaque étape de l'élaboration de ce mémoire.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements à **Mr BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'université de Tlemcen, qui nous a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de notre mémoire.*

*Nous remercions **Mme BENKHALED Amal**, Professeure à l'université de Tlemcen, et **Mr ATTAR Tarik**, Professeur à l'ESSAT -Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à **Mme Lilya Boudrich** du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour leur aide précieuse dans la réalisation des analyses.*

Nous souhaitons également remercier l'ensemble des enseignants pour la qualité de leurs enseignements et le partage de leurs connaissances, qui ont grandement enrichi notre parcours.

Enfin, nous n'oublions pas nos proches - notre famille et nos amis - pour leur soutien moral, leur patience et leurs encouragements constants.

À toutes et à tous, un grand merci.

📍Bouhadja

et

📍Benchabane

Dédicaces

Dédicace de Nadia

***A mes chers parents :** A la source de ma force, le refuge de mon cœur et le souffle de mes réussites. Votre amour inconditionnel, vos sacrifices silencieux et vos prières constantes ont été la lumière qui a guidé chacun de mes pas. Merci d'avoir cru en moi, même lorsque je doutais sur moi-même*

***A mon frère Zaki et ma sœur Rania :** Les compagnons de toujours, les piliers de mon cœur et le soutien indéfectibles dans chaque étape de ma vie, merci pour votre amour vos encouragements et votre présence qui m'a apporté beaucoup de courage et de sérénité.*

***A toute la famille BOUHADJA et MEKKAOUI :** Chacun avec son nom je vous dédie ce travail avec tout mon amour, je suis tellement fière de vous comme je suis fière de porter votre nom.*

***A ma chère binôme Manel :** A ma complice et amie précieuse , Travailler à tes côtés a rendu ce parcours bien plus agréable et motivant je suis vraiment chanceuse de t'avoir eue comme copine dans cette aventure.*

***A mon amie proche Nouria :** A toi mon amie précieuse et confidente fidèle tu as été à mes côtés dans les moments les plus difficiles comme dans les plus beaux . Ton soutien ton écoute , ton humeur et ta bienveillance ont été toujours d'un réconfort inestimable tout au long de mon parcours.*

***A mes chères amies Melissa, Ghizlane , Wissem , Djamila , Rania :** Celles qui ont partagé mes rires , écouter nos plaintes et rendu le chemin plus doux ,merci pour vos encouragements et pour les moments inoubliables .*

***A nos amis du laboratoire Ahlem , Karim et Chaïmaa :** A nos agréables compagnons du labo sans vous ce parcours aurait moins fun et beaucoup plus compliqué . Merci d'être là.*

***Enfin à ma promo :** Je dédie ce mémoire à toute ma promotion, avec qui j'ai partagé ces années intenses d'apprentissage, de doutes, de réussites et de travail acharné. Que cette étape franchie soit le début d'un avenir prometteur pour chacun(e) d'entre nous.*

✍️Nadia

Dédicace de Manel

C'est avec une profonde émotion que je dédie ce mémoire :

À mes chers parents, pour leur amour inébranlable, leur présence constante et leurs sacrifices sans fin. Vous êtes mes piliers solides, mes étoiles guides et la lumière qui illumine mon chemin. Vous m'avez donné les ailes pour voler haut et atteindre mes rêves. Que Dieu vous garde et vous protège

*À ma sœur **Meriem** et mon frère **Imad**, pour leur affection, leur soutien indéfectible et leurs conseils avisés. Vous êtes ma force et ma source d'inspiration*

*À ma petite nièce **Eline**, si douce et si précieuse, Tu es entrée dans nos vies comme un souffle de tendresse . Tu es toute petite, mais déjà une grande source de bonheur dans ma vie.*

*À mes amies **Abir**, **Ghizelene**, **Melissa** et **Ines**, pour leurs encouragements et les moments de joie partagés ont été une source de motivation et ont enrichi ma vie de manière inestimable*

*À ma binôme **Nadia**, Merci pour ta collaboration, ta patience et ton soutien tout au long de ce projet, Ton engagement et ta bonne humeur ont rendu ce travail plus léger et plus enrichissant.*

Ce mémoire n'aurait pas été le même sans toi.

*À mes amies de promo, **Rania** et **Wissem**, avec qui j'ai partagé tant de moments, de rires, de soutien et de complicité. Merci pour vos encouragements et votre amitié qui m'ont accompagnée tout au long de ce chemin.*

*À ma chère **Kawther**, Tu es bien plus qu'une amie, tu es une véritable sœur de cœur. Ta gentillesse, ta joie de vivre et ta présence illuminent mes journées. Merci d'être toujours là, dans les bons comme dans les mauvais moments. Avec toi, chaque instant devient précieux et inoubliable.*

A mes professeurs, pour leur essentielle contribution à mon parcours académique . Merci à toute personne de m'avoir aidé à atteindre cet accomplissement. Ce travail est un témoignage de gratitude pour votre présence et votre amour constants

Sommaire

Remerciements	I
Dédicaces.....	II
Sommaire	IV
Liste des Tableaux	VII
Liste des Figures	VIII
Liste des abréviations	X
Introduction Générale	1
Chapitre I: Synthèse Bibliographique	4
PARTIE A : LA POLLUTION PAR LES PESTICIDES.....	5
I.1. Histoire d'utilisation des pesticides.....	5
I.2. Définition d'un pesticide	5
I.3. Classification des pesticides :	6
I.3.1. Le premier modèle de catégorisation :	6
I.3.2. Le deuxième modèle de catégorisation :	7
I.3.3. Classification en fonction du domaine d'utilisation :	8
I.3.4. Classification en fonction de la toxicité :	8
I.4. Impact des pesticides sur la santé humaine et l'environnement	9
I.4.1. Impact sur l'environnement.....	9
I.4.2. Impact sur la santé	10
I.5. Structures des pesticides :	11
PARTIE B : LA PHOTOCATALYSE.....	12
I.1. Qu'est-ce que le radical hydroxyle ?.....	13
I.2. La photocatalyse hétérogène.....	14
I.3. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique	15
I.3.1. pH du milieu	15
I.3.2. La dose du photocatalyseur	16
I.3.3. Influence de la cristallinité du catalyseur	16
I.4. Applications de la photocatalyse hétérogène.....	17
PAERTIE C : LES OXYDES MIXTES	17
I.1. Définition d'un oxyde.....	18
I.2. Types des oxydes :	18
I.2.1. L'oxyde simple :	18

Sommaire

I.2.2. Oxyde mixte :	18
I.3. Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes	20
I.3.1. Co- précipitation	20
I.3.2. Sol-Gel	21
I.3.3. La méthode hydrothermale.....	21
Chapitre II: Partie Expérimentale.....	23
II.1. Les réactifs chimiques employés	24
II.1.1. Réactifs	24
II.1.2. Polluant modèle « ACEPLAN 20SP »	24
II.2. Synthèse du photocatalyseur $Fe_xMn_yO_z$	25
II.3. Dégradation photocatalytique du polluant	28
II.3.1. Réacteur photochimique :	28
II.3.2. La lampe :.....	29
II.4. Méthodes de caractérisation des précurseurs et du composite	29
II.4.1. Analyse par diffraction des rayons X	29
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.4.3. Microscopie électronique à balayage MEB-EDX.....	31
Chapitre III: Résultats et Discussions.....	33
III.1. Caractérisation de l'insecticide ACEPLAN 20 SP (SP 20)	34
III.1.1. Spectre UV-Visible	34
III.1.2. La courbe d'étalonnage :	34
III.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR) du SP2036	
III.2. Caractérisation de l'oxyde mixte $Fe_xMn_yO_z$	37
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	37
III.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	38
III.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	41
III.2.4. Détermination de l'énergie du gap:	43
III.2.5. Détermination du pH _{pzc}	43
III.3. Dégradation photocatalytique du SP20 par le matériau $-Fe_{0.198}Mn_{0.802}O-$	45
III.3.1. Effet de pH.....	45
III.3.2. Effet de la dose du photocatalyseur.....	47
III.3.3. Effet de la concentration de l'insecticide	48
III.3.4. Cycle de vie du photocatalyseur $Fe_{0.198}Mn_{0.802}O$	49
III.4. Mécanisme de la dégradation du SP20	51

Sommaire

III.5. Aspect cinétique de la photocatalyse de SP20 par le photocatalyseur Mn_{0,80}Fe_{0,19}O₂	53
Conclusion générale	55
Références Bibliographiques	57

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Classification des pesticides selon la toxicité [15]	9
Tableau I.2 : Quelques exemples de pesticides.....	11
Tableau I.3 : Quelques études sur les effets du pH dans les procédés photocatalytiques	16
Tableau I.4 : Comparaison entre oxyde simple et oxyde mixte[33]	18
Tableau I.5 : Travaux antérieurs d'activité photocatalytique des oxydes mixtes	21
Tableau II.1: Les différents produits chimiques utilisés.....	24
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'insecticide ACEPLAN 20 SP	25
Tableau III.1: Absorbances des solutions du SP20 en fonction de leurs concentrations	34
Tableau III.2 : bandes caractéristiques de l'insecticide SP20[41]	37
Tableau III.3 : La composition chimique de l'oxyde mixte $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$	40
Tableau III.4 : Rendement de dégradation photocatalytique Du SP20 en présence de photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$	46
Tableau III.5 : mécanisme photocatalytique	52

Liste des Figures

Figure I.1 : Les voies de transfert des produits phytosanitaires dans différents compartiments de l'environnement: eau, sol et air [7].....	10
Figure I.2: Caractéristiques du radical•OH	14
Figure I.3 : Schéma montrant le mécanisme de base de la photocatalyse hétérogène (exemple de TiO ₂)	15
Figure I.4 : Nombre de publications sur la photocatalyse hétérogène par Pays[30].....	17
Figure I.5 : Structure d'une pérovskite.....	19
Figure I.6: La structure d'un spinelle	20
Figure I.7 : La structure d'un pyrochlore.....	20
Figure II.1 : Organigramme de synthèse par la méthode de Co-précipitation.....	27
Figure II.2 : Réacteur photocatalytique	28
Figure II.3: a) la lampe UV, b) générateur de la lampe, c) spectre de la lampe UV _{254nm}	29
Figure II.4 : L'instrument de IRTF Perkin Elmer Spectrum Two.....	30
Figure II.5: Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM.....	31
Figure II.6: Spectrophotomètre UV-Visible	32
Figure III.1: Spectre UV-Visible du SP20.....	34
Figure III.2: Courbe d'étalonnage de l'insecticide SP20	35
Figure III.3 : Spectre Infrarouge de l'insecticide SP20	36
Figure III.4 : Diffractogramme du matériau Fe _{0.198} Mn _{0.802} O.....	38
Figure III.5 : Maille du groupe spatiale Fm3m du matériau Fe _{0.198} Mn _{0.802} O	38
Figure III.6: Images MEB de l'oxyde mixte Fe _{0.198} Mn _{0.802} O.....	40
Figure III.7: Spectre EDX de l'oxyde mixte.....	40
Figure III.8 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote, du photocatalyseur Fe _{0.198} Mn _{0.802} O.....	41
Figure III.9: Spectres infrarouge du matériau Fe _{0.198} Mn _{0.802} O	42
Figure III.10: Détermination graphique de l'énergie de gap de Fe _{0.198} Mn _{0.802} O	43
Figure III.11: Détermination du pH _{pzc} du photocatalyseur Fe _{0.198} Mn _{0.802} O	44
Figure III.12 : Effet du pH de milieu sur la dégradation photocatalytique du SP20.....	46
Figure III.13 : Effet de la dose de Fe _{0.198} Mn _{0.802} O sur la dégradation photocatalytique du SP20.....	48
Figure III.14 : Effet de la concentration de SP20.....	49
Figure III.15: Cycle de vie du photocatalyseurs Fe _{0.198} Mn _{0.802} O.....	50

Liste des Figures

Figure III.16 : Spectre FTIR du matériau $Fe_{0.198}Mn_{0.802}O$ avant et après dégradation du SP2051	
Figure III.17 : Effet des inhibiteurs sur la dégradation du SP20.....	52
Figure III.18: Mécanisme d'activation du composite $Mn_{0,802}Fe_{0,198}O$ pour la dégradation du l'insecticide SP20.	53
Figure III.19 : Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du SP20 par photocatalyse par le matériau $Mn_{0,802}Fe_{0,198}O$	54

Liste des abréviations

A : Absorbance.

C₀ : est la concentration initiale du substrat (mol L⁻¹)

C_t : est la concentration du substrat à l'instant t (mol L⁻¹)

DDT : dichlorodiphényltrichloroéthane

kapp: la constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre (min⁻¹)

mL: Millilitre.

mn: Minute.

pH: Potentiel d'hydrogène.

POA : procédé d'oxydation avancée

PZC: Point Zéro Charge.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

λ: Longueur d'onde de la radiation (nm).

Introduction Générale

Introduction Générale

Les pesticides sont reconnus comme des réactifs permettant de protéger les cultures contre les nuisibles et les maladies chez l'homme. Les effets bénéfiques des pesticides en font un outil important pour maintenir et améliorer le niveau de vie de la population mondiale. Chaque année, environ 2 millions de tonnes de pesticides sont employées à l'échelle mondiale pour combattre les mauvaises herbes, les insectes et autres nuisibles[1]. La classification conventionnelle des pesticides basée sur les espèces cibles comprend les herbicides, les insecticides, les fongicides et ainsi de suite. Les herbicides et les insecticides sont les types de pesticides les plus couramment utilisés, représentant 47,5 % et 29,5 % de la consommation totale de pesticides[1].

La pollution de l'eau par les pesticides provient des substances chimiques durables libérées lors de pratiques agricoles, d'utilisation urbaine et d'activités menées dans les usines de fabrication de pesticides. Les agriculteurs, qui sont les utilisateurs majeurs de pesticides, en déploient d'importantes quantités pour sauvegarder et améliorer la productivité des cultures. De plus, l'industrie du bois recourt à d'énormes volumes de pesticides pour le traitement des matières premières.

Le traitement traditionnel des pesticides implique des processus tels que la coagulation-floculation, l'adsorption, la filtration et la sédimentation, qui se fondent sur le passage de phase des contaminants. Ces techniques ont habituellement un coût opérationnel assez élevé et peuvent générer une pollution secondaire comme l'apparition de boues[2].

En outre, l'utilisation indiscriminée et la présence d'une large gamme de formulations de pesticides disponibles dans le monde entier rendent le composé de pesticide dans l'eau plus difficile à éliminer. Par conséquent, des processus de traitement alternatifs sont nécessaires pour trouver une méthode à long terme et réalisable pour traiter l'eau contaminée par les pesticides.

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont reconnus comme des technologies propres pour le traitement de l'eau contenant des polluants récalcitrants et bio-réfractaires tels que les pesticides. Le concept principal des POA dans le processus de traitement de l'eau est basé sur la génération in situ de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), hautement réactifs qui oxydent sans distinction une large gamme de polluants organiques récalcitrants pour une minéralisation complète des contaminants organiques en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux et capable de transformer le composé de pesticide en espèces plus biodégradables[3].

Introduction Générale

L'objectif de cette étude scientifique était d'étudier l'élimination photocatalytique hétérogène d'un insecticide par un oxyde métallique mixte ($\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$), considéré comme des photocatalyseur.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres de la manière suivante :

Le premier chapitre comprend une synthèse de littérature subdivisée en trois sections :

- La première partie traite des généralités concernant la pollution due aux pesticides.
- La deuxième partie se concentre sur les méthodes d'oxydation avancée, en particulier la photocatalyse.
- La dernière partie présente une vue d'ensemble des oxydes mixtes, de leurs structures, propriétés physico-chimiques et domaines d'application.

Le deuxième chapitre présente une partie expérimental de la synthèse et la caractérisation de l'oxyde mixte

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et discussions de ces résultats.

Une conclusion générale qui récapitule des perspectives.

Chapitre I: Synthèse Bibliographique

PARTIE A : LA POLLUTION PAR LES PESTICIDES

I.1.Histoire d'utilisation des pesticides

L'utilisation des pesticides en agriculture remonte à l'Antiquité, avec les Sumériens employant du soufre élémentaire (2500 av. J.-C.) et l'arsenic signalé par Pline l'Ancien (23 apr. J.-C.) pour protéger les cultures. Au XVe siècle, des substances toxiques comme l'arsenic, le mercure et le plomb étaient utilisées contre les parasites, suivies au XVIIe siècle par le sulfate de nicotine extrait du tabac. Le XIXe siècle introduit deux pesticides naturels : le pyrèthre, dérivé des chrysanthèmes, et la roténone, issue des racines de plantes tropicales.

Les graves épidémies des XIXe et Xxe siècles ont mis en évidence les propriétés biocides de nombreux produits chimiques, favorisant l'apparition des insecticides, fongicides et herbicides modernes. Avant la Seconde Guerre mondiale, les pesticides provenaient principalement de composés minéraux ou végétaux, mais les armes chimiques, comme le gaz moutarde, offraient un nouveau débouché industriel [4, 5].

Après la guerre, le DDT (découvert en 1939) fut largement utilisé pour lutter contre les insectes ravageurs et les moustiques vecteurs de maladies. De nouveaux insecticides (organophosphorés, carbamates) et herbicides (comme le 2,4-D découvert en 1942) ont émergé, entraînant une multiplication par 50 de l'usage des phytosanitaires depuis 1950. Dans les années 1970-1980, les pyrèthrinoïdes, insecticides très performants, ont dominé le marché [4].

I.2.Définition d'un pesticide

L'étymologie du mot "pesticide " se compose du suffixe «-cide-» issu du terme latin "cædere" qui a pour sens abattre, tuer et frapper et du mot anglais «Pest» Inclut tous les êtres vivants des comme (les virus, les bactéries, les champignons, les vers, les mollusques, les rongeurs et les animaux, les insectes, plante nocive) provenant du latin « Pestis »qui représentait une maladie contagieuse ou une épidémie, ce qui souligne l'idée de quelque chose de nuisible ou destructeur ; Étymologiquement «la lutte contre les organismes nuisibles dans l'agriculture et l'horticulture »[6].

Les pesticides sont aussi appelés « produits phytosanitaires, produits antiparasitaires à usage agricole » ou bien « produits phytopharmaceutiques » Dans le cadre des réglementations européennes, Néanmoins, à l'échelle mondiale, le mot « pesticide » est couramment employé.

D'après Viala et Botta (2005), les pesticides comprennent des substances actives qui visent spécifiquement les organismes ciblés, ainsi que des additifs chimiques utilisés comme solvants, diluants ou émulsifiants. Parfois, ces additifs peuvent être plus nocifs que les composants actifs en soi[7].

Au-delà de la définition générale, Les pesticides correspondent à toutes les substances chimiques ou biologiques visant à éliminer des entités vivantes jugées nuisibles (microbes, animaux ou végétaux) ou à entraver leur développement. Ces derniers comprennent les espèces non souhaitées de plantes ou d'animaux qui causent des dégâts pendant ou entravent la production, le traitement, l'entreposage ou la vente d'aliments, de denrées agricoles, de bois, les vecteurs de maladies humaines ou animales et les micro-organismes nuisibles aux matériaux, aux lieux et aux habitats.

I.3.Classification des pesticides :

En règle générale, les substances actives sont catégorisées en fonction de :

- La nature de l'espèce ciblée (Le premier modèle de catégorisation).
- La composition chimique de la substance active principale (le deuxième modèle de catégorisation)[8].

I.3.1.Le premier modèle de catégorisation :

Il dépend du genre de parasites à maîtriser. On distingue essentiellement trois principales catégories d'activités :

- **Les Fongicides** : Il s'agit de substances chimiques employées pour combattre les moisissures et les champignons nuisibles des plantes, La plupart sont de nature synthétique. Parmi les fongicides les plus anciens figurent Le soufre et le cuivre ainsi que leurs dérivés organiques comme la bouillie bordelaise, qui est un mélange de sulfate de cuivre et d'hydroxyde de calcium [9].
- **Les insecticides** : Il s'agit de substances actives ou d'aliments conçus pour éliminer les insectes nuisibles en perturbant leurs processus vitaux (respiration, système nerveux, motricité, etc.) par des mécanismes chimiques. Il s'agit généralement des pesticides les plus nocifs, qui peuvent causer des dangers pour la santé et l'environnement en raison de leur persistance[10].

- **Les herbicides** : des substances chimiques complexes conçues pour éliminer les plantes indésirables (également désignées comme mauvaises herbes ou adventices) qui rivalisent avec les espèces à sauvegarder en entravant leur développement. Ils présentent une nature et un mode d'épandage distinct de ceux des autres familles, car ils sont placés directement sur le sol, tandis que les autres produits sont plutôt dispersés sur la plante en développement[11].

En plus des trois principales catégories de pesticides évoquées précédemment, on pourrait également mentionner diverses familles comme par exemple[12] :

- **Les molluscicides** : des substances vise à éliminer les escargots et les limaces.
- **Les rodenticides** : substances utilisées pour combattre les rongeurs (rats, souris, surmulots...).
- **Les nématocides** : des substances conçues pour combattre les nématodes.
- **Les acaricides** : en vue de combattre les acariens.
- **Les taupicides** : contre les taupes
- **Les bactéricides** : face ales bactéries.
- **Les parasitocides** : contre les parasites.
- **Les virucides** : contre les virus.

I.3.2. Le deuxième modèle de catégorisation :

La classification est basée sur la composition chimique de l'actif, on classe [13] :

- **Les organochlorés** : ceux qui sont les plus réputés pour leur longévité et persistance, incluant le célèbre DDT (Dichloro Diphényle Trichloroéthane) que nous avons déjà mentionné. On les emploie principalement comme insecticides dans le domaine agricole et dans les professions liées au bois.
- **Les organo-azotés** : identifiés par le terme « zine », principalement employés en tant qu'herbicides. (Exemple : la simazine, l'atrazine, etc.)
- **Les carbamates** : fongicides et insecticides.
- **Les phénoxyalcanoïques** : herbicides
- **Les urées** : identifiables par le terme « uron », employées en tant qu'herbicides et fongicides. (Exemples : le diuron, le isoproturon, etc.)

- **Les organophosphorés** : également employés en tant qu'insecticides moins résistants que les précédents.
- **Les herbicides sulfonilurés** : employés en quantités limitées par hectare, contrairement aux organoazotés qui nécessitent plusieurs kilos.

I.3.3. Classification en fonction du domaine d'utilisation :

Les pesticides sont actuellement classés en deux catégories en fonction de leur usage [14] :

- **Les pesticides agricoles ou produits phytosanitaires** : c'est la méthode la plus répandue qui exploite le volume le plus important de substances actives pour défendre les plantes contre les maladies et les micro-organismes nuisibles, garantissant une production optimale des aliments.
- **Les biocides, également appelés pesticides non agricoles** : ils ressemblent aux premiers et sont employés en milieu non agricole pour éliminer ou repousser les nuisibles, en matière d'hygiène publique (lutte contre les vecteurs de maladies), mais aussi en matière de santé humaine face aux vecteurs de maladies (comme le typhus et le paludisme).

I.3.4. Classification en fonction de la toxicité :

L'organisation mondiale de la santé (OMS) classe les pesticides par dangerosité en fonction du risque qu'ils comportent à court terme (toxicité aigüe) suite à l'application d'une dose létale DL50 via le médiateur oral ou la peau. On classe donc chaque pesticide dans une des quatre catégories suivantes : Très risqué, extrêmement risqués, modérément risqués, peu risqués[15].

Tableau I.1 : Classification des pesticides selon la toxicité [15]

Classes		DL50 rat mg/kg/poids corporel			
		Voie orale		Voie dermique	
		Solide	Liquide	Solide	Liquide
I_A	Très risqué	5 ou moins	20 ou moins	10 ou moins	40 ou moins
I_B	Extrêmement risqués	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Modérément risqués	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Peu risqués	Plus de 500	Plus de 2000	Plus de 1000	Plus de 4000

I.4. Impact des pesticides sur la santé humaine et l'environnement

I.4.1. Impact sur l'environnement

L'effet d'un pesticide sur l'environnement est déterminé par [16] :

- Caractéristiques de la molécule : sa toxicité, son aptitude à se déplacer et sa rapidité d'oxydation.
- La quantité d'actif utilisée et sa méthode d'application.
- Les conditions météorologiques en cours (pluie, vent, humidité...).

Les liens entre les pesticides et l'environnement ont une signification bidirectionnelle.

- **Effet bénéfique** : Les pesticides ont une fonction essentielle pour augmenter les rendements des cultures agricoles et préserver les récoltes, qu'ils soient utilisés comme traitements préventifs ou curatifs. Les produits phytosanitaires entraîneraient une baisse de moitié des récoltes (aliments). En outre, le recours aux pesticides contribue à réduire les coûts de production en optimisant l'utilisation des ressources disponibles.

- **Impact défavorable (Enjeux de pollution et d'écotoxicité)** : Les pesticides peuvent se disperser (on les retrouve alors dans l'air), être lessivés (on les retrouve dans les eaux pluvieuses) ou ruisseler (on les retrouve dans les eaux de surface ou souterraines). Ils peuvent également être absorbés par des plantes, des animaux ou des micro-organismes du sol, provoquant une contamination des chaînes alimentaires, ou demeurer dans le sol. Donc, la toxicité des pesticides est directement associée à leur durabilité et à leur bioaccumulation dans toutes les strates de l'environnement [7].

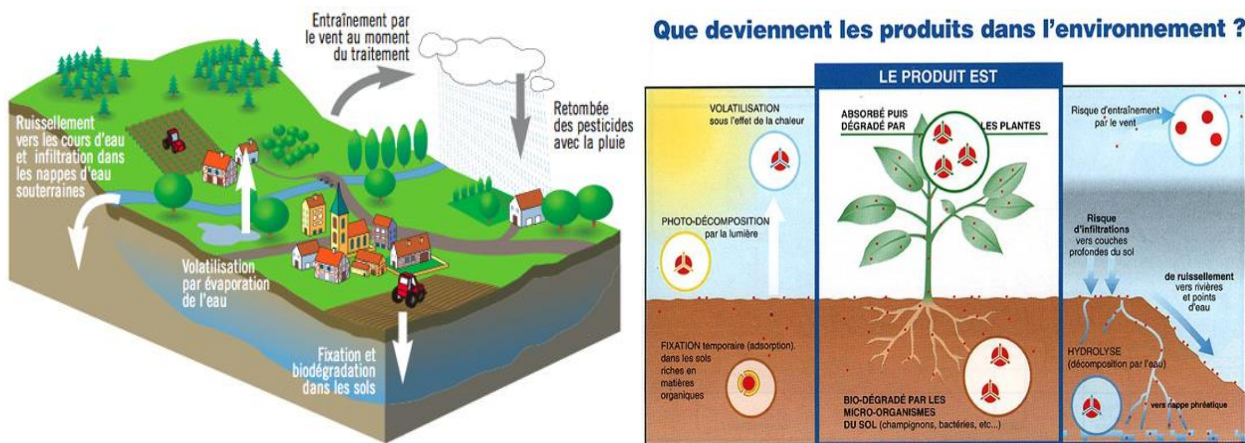


Figure I.1 : Les voies de transfert des produits phytosanitaires dans différents compartiments de l'environnement: eau, sol et air [7]

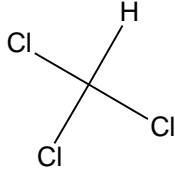
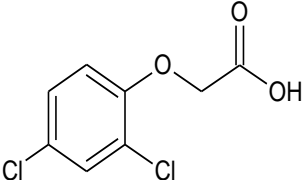
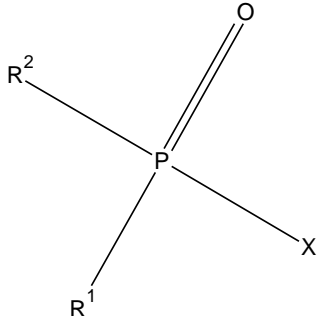
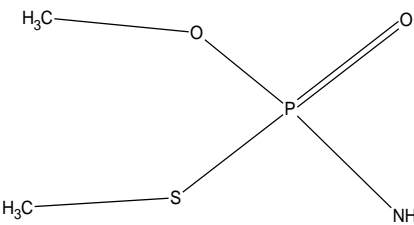
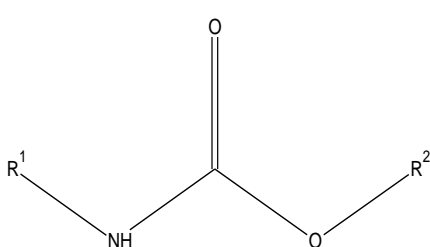
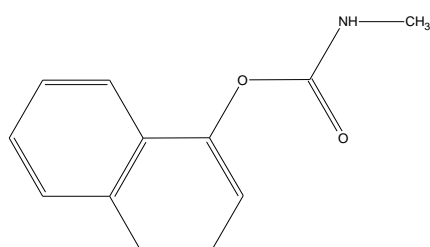
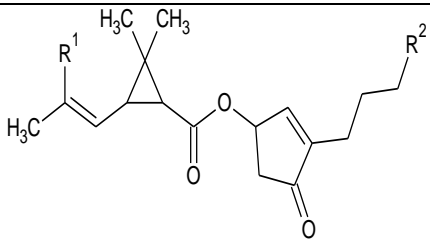
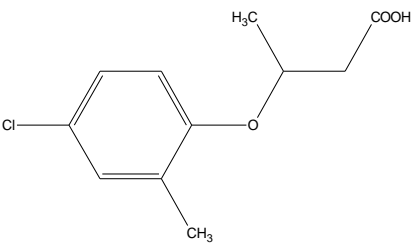
I.4.2. Impact sur la santé

Plusieurs maladies et états de santé sont associés à l'exposition aux pesticides, notamment le cancer, les maladies respiratoires, les altérations endocriniennes, métaboliques et cardiovasculaires. Les intoxications aiguës sont plus faciles à identifier et surviennent généralement chez les agriculteurs qui manipulent des pesticides.

L'empoisonnement chronique, tel que les intoxications chroniques, qui résultent d'années d'exposition, par le biais du processus de bioaccumulation et de bioamplification par ingestion d'eau et d'aliments contaminés, sont plus difficiles à identifier et peuvent affecter l'ensemble de la population, et pas seulement les agriculteurs leurs familles[17].

Les enfants, dont la masse corporelle est plus faible, dont le taux métabolique est plus élevé et qui sont en phase d'apprentissage, sont plus vulnérables à l'exposition aux effets à court, moyen et long terme des pesticides[17].

I.5. Structures des pesticides :
Tableau I.2 : Quelques exemples de pesticides

Famille chimique	Structure	Exemple
Les Organochlorés		
Les Organophosphorés		<p>Le méthamidophos</p> 
Les Carbamates		<p>Le Carbaryl</p> 
Les Phénoxyalcanoïques		<p>Le MCPP acide 2-(4-chloro-2méthylphénoxy)propénoïque</p> 

PARTIE B : LA PHOTOCATALYSE

Dans de nombreuses applications de traitement de l'eau et des eaux usées, il existe un certain nombre de polluants qu'il est difficile de réduire par des moyens physiques, chimiques ou biologiques. Ces dernières années, on a constaté une inquiétude croissante concernant les substances pharmaceutiques actives dans les environnements d'eau potable et d'eau. Les pesticides s'écoulent des fermes vers l'approvisionnement en eau douce. Les produits de soins personnels sont généralement rincés dans le système auquel ils sont reliés. Les lixiviats de décharges sont un cocktail toxique de composés qui peuvent s'infiltrer dans les eaux souterraines. De tels contaminants entrent dans la catégorie des micropolluants en raison de leur petite taille. Leur taille à elle seule explique pourquoi il est difficile de les éliminer de l'eau et des eaux usées avec certains moyens. Une élimination plus efficace nécessite un processus d'oxydation plus performant. Ce processus est appelé. Appelé procédés d'oxydation avancée (POA).

Les POA peuvent être classés en six types :

- 1. Les procédés d'oxydation homogène :** les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, l'ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2
- 2. La photolyse homogène UV :** ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\bullet OH$
- 3. La photocatalyse hétérogène :** une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2
- 4. La radiolyse :** des espèces telles que $HO\bullet_{aq}$ sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter
- 5. Les procédés électrochimiques d'oxydation :** les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau) .
- 6. La sonolyse :** elle s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores et apparaît adaptée au traitement de la pollution organique.

I.1. Qu'est-ce que le radical hydroxyle ?

Les procédés d'oxydation avancée produisent des oxydants puissants sous forme d'hydroxyde ($\bullet\text{OH}$) en particulier. Son potentiel d'oxydation est deux fois plus élevé que celui du chlore, un désinfectant couramment utilisé. Les radicaux hydroxyles sont les forces motrices de nombreux processus d'oxydation avancés. L'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et la lumière ultraviolette (UV) sont souvent utilisés dans différentes combinaisons pour produire du $\bullet\text{OH}$ en quantités suffisantes pour dégrader les polluants organiques (et certains polluants inorganiques). Grâce à ce processus, les concentrations de ces polluants peuvent éventuellement être réduites de centaines de parties par million (ppm) à seulement quelques parties par milliard (ppb). Les avantages d'utilisation des POA dans le traitement d'une pollution de l'eau sont [18, 19]:

- **Vitesses de réaction rapides :** En raison de son potentiel d'oxydation élevé et de sa nature non sélective, la molécule OH a des vitesses de réaction parmi les plus rapides de tous les agents oxydants utilisés pour le traitement de l'eau et des eaux usées. Ces réactions rapides se traduisent par des temps de rétention beaucoup plus courts qu'avec d'autres méthodes de traitement traditionnelles.
- **Minéralisation des matières organiques :** Les POA peuvent transformer les matières organiques présentes dans l'eau en composés inorganiques stables tels que l'eau, le dioxyde de carbone et les sels.
- **Peut traiter presque toutes les matières organiques et éliminer certains métaux lourds :** En raison de la grande réactivité de $\bullet\text{OH}$, ces molécules attaquent presque tous les matériaux organiques sans les discriminer et peuvent donc éliminer de nombreux types de contaminants dans une cuve de réacteur, y compris la réduction de certains métaux lourds.
- **Pas de production de boues comme dans les processus chimiques ou biologiques :** Un processus d'oxydation avancé ne traite pas l'eau et les eaux usées en transférant les polluants dans une autre phase. D'autres processus de traitement produisent des solides tels que des boues, qui doivent être filtrés et traités séparément.
- **Ne concentre pas les déchets pour un traitement ultérieur :** Les solutions de traitement telles que les membranes entraînent une augmentation des concentrations de contaminants des déchets, car elles ne font que séparer l'eau propre des composés polluants. Entre-temps, l'AOP réagit directement avec les polluants et les réduit en

composés inoffensifs. Ce processus réduit donc leurs concentrations dans les eaux usées.



Figure I.2: Caractéristiques du radical $\bullet\text{OH}$

I.2.La photocatalyse hétérogène

Selon le livre d'or de L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), la photocatalyse hétérogène est la « *modification de la vitesse d'une réaction chimique ou son déclenchement sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge en présence d'une substance - le photocatalyseur - qui absorbe la lumière et participe à la transformation chimique des partenaires de la réaction* »[20]. Un photocatalyseur est défini comme un « catalyseur capable de produire, lors de l'absorption de la lumière, des transformations chimiques des partenaires de la réaction. L'état excité du photocatalyseur interagit de manière répétée avec les partenaires de la réaction en formant des intermédiaires réactionnels et se régénère après chaque cycle de ces interactions ». Dans la photocatalyse hétérogène, le photocatalyseur est présent sous la forme d'un solide et les réactions ont lieu à l'interface entre les phases, c'est-à-dire solide-liquide ou solide-gaz.

D'après la figure 3 présente un schéma du mécanisme de base impliqué. Le semi-conducteur est excité par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dont l'énergie est égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g). Il en résulte l'excitation d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou positif (h^+) dans la bande de valence. Les paires électron/trou (e^-/h^+) peuvent se recombiner, l'énergie étant réémise sous forme de chaleur ou de lumière, ou les porteurs de charge peuvent migrer vers la surface de la

particule. L'électron de la bande de conduction peut être transmis à un accepteur d'électrons dont le potentiel de réduction électrochimique est plus positif que le potentiel de bord de la bande de conduction. Le trou de la bande de valence peut accepter des électrons d'espèces donatrices dont le potentiel de réduction électrochimique est moins positif que le potentiel du bord de la bande de valence. Globalement, ces processus aboutissent à la réduction d'une espèce acceptrice et à l'oxydation d'une espèce donneuse, les deux réactions étant entraînées par la différence de potentiel générée par l'absorption de rayonnement électromagnétique. La différence de potentiel générée est proche de l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

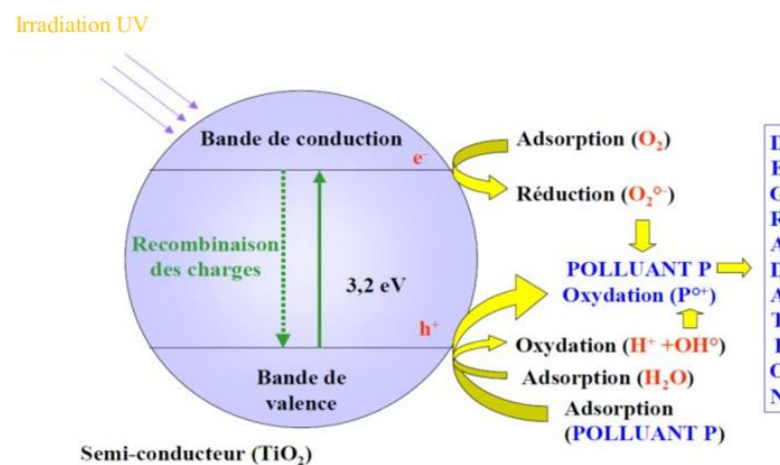


Figure I.3 : Schéma montrant le mécanisme de base de la photocatalyse hétérogène (exemple de TiO_2)

I.3.Facteurs influençant la dégradation photocatalytique

Au cours de la photocatalyse hétérogène, plusieurs paramètres opérationnels impactent l'efficacité de ce procédé, comme le pH, la dose du photocatalyseur, la concentration du polluant organique, la puissance et la longueur d'onde lumineuse, sans oublier l'agent oxydant.

I.3.1.pH du milieu

Le pH est l'un des facteurs opérationnels les plus importants qui affecte la charge des particules du catalyseur et les positions des bandes de conduction et de valence. En raison de la nature du photocatalyseur utilisé, toute variation du pH de fonctionnement est connue pour affecter le point isoélectrique ou la charge de surface du photocatalyseur. De nombreux rapports ont utilisé le point de charge zéro (PZC) du photocatalyseur pour étudier l'impact du pH sur les performances d'oxydation photocatalytique. Le pH_{PZC} est une condition dans laquelle la charge de surface du matériau est nulle ou neutre[21].

Tableau I.3 : Quelques études sur les effets du pH dans les procédés photocatalytiques

Polluant	Procédés	Conditions optimales	Résultats trouvés	Ref
Colorants azoïques	Soleil/TiO ₂	pH < 6	Taux de dégradation plus élevé à un pH acide	[22]
Pesticide <ul style="list-style-type: none"> • Prophame • Propachlore • Tébutiuron 	UV _{254nm} /TiO ₂	pH= 5 pH= 3 pH= 11	Les différents comportements photocatalytiques des composés à différentes valeurs de pH	[23]
Colorant vert malachite	UV _{254nm} / FeWO ₄	pH=3	Rendement de dégradation dépasse 98%	[24]

I.3.2.La dose du photocatalyseur

La concentration du matériau dans le processus photocatalytique de traitement de l'eau affecte le taux global de réaction photocatalytique dans un véritable régime catalytique hétérogène où sa quantité est directement proportionnelle au taux global de réaction photocatalytique.

Une relation linéaire se maintient jusqu'à ce que le taux de réaction commence à diminuer et devienne ensuite indépendant de la concentration du photocatalyseur[25]. Ce phénomène est attribué à la géométrie et aux conditions de travail du photo réacteur où la réaction de surface est initiée par l'absorption de photons. Lorsque la quantité du photocatalyseur augmente au-delà d'un niveau de saturation, cela peut créer un effet de tamisage de la lumière qui réduit la surface du matériau exposée à la lumière et donc l'efficacité photocatalytique[26].

I.3.3.Influence de la cristallinité du catalyseur

La cristallinité du matériau est un paramètre crucial à prendre en compte lors de la conception de photocatalyseurs. Un degré de cristallinité optimal permet d'atteindre une structure de bande optimale, une surface spécifique convenable, une densité de défauts adaptée et une mobilité élevée des porteurs de charge, conduisant ainsi à une meilleure efficacité photocatalytique[27]

I.4.Applications de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a démontré son efficacité en tant que technologie durable et économique pour l'élimination d'une multitude de polluants dans l'air et l'eau, y compris les composés organiques et les métaux lourds. Le Japon, les États-Unis, l'Inde et la Chine sont les principaux utilisateurs de cette technologie, comme le montre en partie le nombre de publications de recherche dans ce domaine. Contrairement à l'osmose inverse, à la nanofiltration et à l'ultrafiltration, la photocatalyse est une technologie bon marché et potentiellement « autonome » pour le traitement de l'eau. Étant donné que la photocatalyse exploite l'énergie lumineuse du soleil ou des rayons UV, cette technologie est économique, écologique et peut être mise en œuvre à l'échelle mondiale.

Elle nécessite un équipement minimal, est très facile à déployer et convient aux pays en développement et aux sites isolés qui n'ont pas accès à l'électricité. La photocatalyse a également été utilisée avec succès dans de nombreux pays en développement pour détruire les agents pathogènes et la prolifération des algues dans les réserves d'eau douce[28]. La photo-désinfection sensibilisée par le TiO_2 a été utilisée pour dégrader les algues vertes, traiter les substances humiques qui agissent comme des substrats pour la croissance bactérienne, inhiber la dégradation bactérienne des impuretés dans l'eau naturelle et faciliter le transport des métaux dans l'environnement et former des complexes avec le Fe, le Pb et le Mn, ce qui rend leur élimination plus difficile[29].

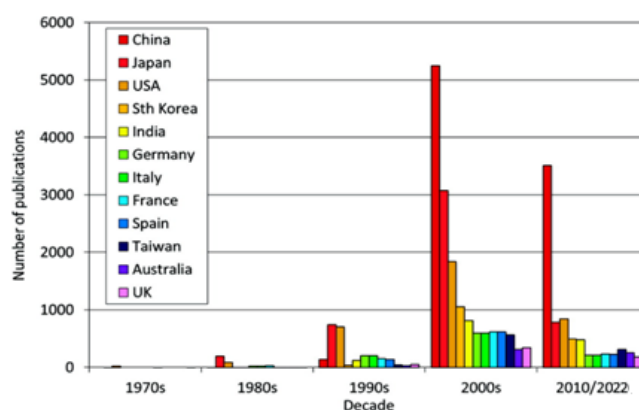


Figure I.4 : Nombre de publications sur la photocatalyse hétérogène par Pays[30]

PAERTIE C : LES OXYDES MIXTES

On trouve une multitude de composés dénommés « oxydes », composés essentiellement d'éléments chimiques associés à l'oxygène. Cependant, le caractère stable et inerte des gaz

nobles les rend incapables de former de tels composés. À l'inverse de nombreux métaux et non-métaux qui génèrent des oxydes avec divers états d'oxydation, certains éléments chimiques produisent des oxydes à état d'oxydation fixe. Par exemple, le magnésium ne produit que de l'oxyde de magnésium, qui a pour formule chimique MgO , alors que le vanadium peut former divers oxydes comme V_2O_3 et V_2O_5 .

I.1.Définition d'un oxyde

On définit un oxyde comme une combinaison d'oxygène et d'un autre composé chimique. Par exemple, la rouille provient de l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) tandis que le corindon provient de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). En réalité, la majorité des minéraux identifiés sur notre planète sont des oxydes et ils sont largement présents dans l'univers. On peut également produire des oxydes par le biais de l'oxydation. En règle générale, les différences principales entre les oxydes et les autres On qualifie d'oxydé un composé lorsqu'il présente un degré d'oxydation positif, en d'autres termes, lorsqu'il se présente sous la forme de cation [31]

I.2.Types des oxydes :

I.2.1.L'oxyde simple :

Un oxyde simple est une substance chimique formée d'oxygène et d'un autre composant, qu'il soit un métal ou un non-métal. Dans un oxyde simple, on retrouve généralement de l'oxygène sous la forme d'un anion (O^{2-}) et il se fixe sur cet élément par des liaisons covalentes ou ioniques[32].

I.2.2.Oxyde mixte :

Les phases solides homogènes appelées oxydes mixtes contiennent divers cations métalliques aux différents états d'oxydation .Les cations sont combinés aux ions O^{2-} pour créer des structures cristallographiques précises .Il est crucial de comprendre les techniques de préparation, le type chimique des cations et la composition chimique de ces oxydes. Ces cations provoquaient des changements dans diverses caractéristiques physiques comme la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, engendrant de ce fait des changements significatifs dans le comportement électrochimique de ces matériaux[32]. Le tableau montre une comparaison entre les oxydes simples et les oxydes mixtes.

Tableau I.4 : Comparaison entre oxyde simple et oxyde mixte[33]

Caractéristique	Oxyde Simple	Oxyde Mixte
Composition Chimique	Composé d'un seul élément + Oxygène M_xO_y , où M est un seul métal.	Composé de plusieurs éléments ou cations $M_1M_2O_y$, où M1 et M2 sont des métaux différents.
Exemples	Na_2O , CO_2 , MgO	Fe_3O_4 , $CaTiO_3$, $MgAl_2O_4$
Structure	Structure relativement simple	Structure complexe (ex. pérovskite, spinelle)
Propriétés acido-basiques	Peut-être acide, basique ou amphotère	Propriétés variées selon la composition
Applications	Utilisé dans des réactions acido-basiques	Utilisé en catalyse, électronique, optique
Stabilité	Généralement stable dans des conditions normales	Peut-être instable mais offre une meilleure réactivité
Surface spécifique	Surface généralement inférieure	Surface spécifique souvent supérieure

On distingue trois types d'oxydes mixtes, qui se caractérisent comme suit :

a. Les pérovskites :

Des oxydes de formule ABO_3 où A est un grand cation tandis que B est un petit cation d'un métal de transition (*Ni, Co,...*), par exemple : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaBiO_3$

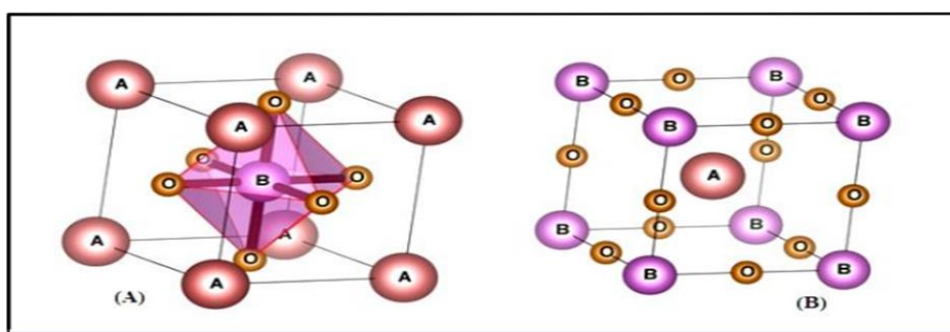


Figure I.5 : Structure d'une pérovskite

b. Les spinelles

Généralement, les oxydes de formules AB_2O_4 où A et B font partie des métaux de transition. On retrouve également des spinelles formées par les cations A^{+2} et B^{+3} cas de $(Co_3Fe_2O_4)$, ainsi que des spinelles formées par les cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$)[34].

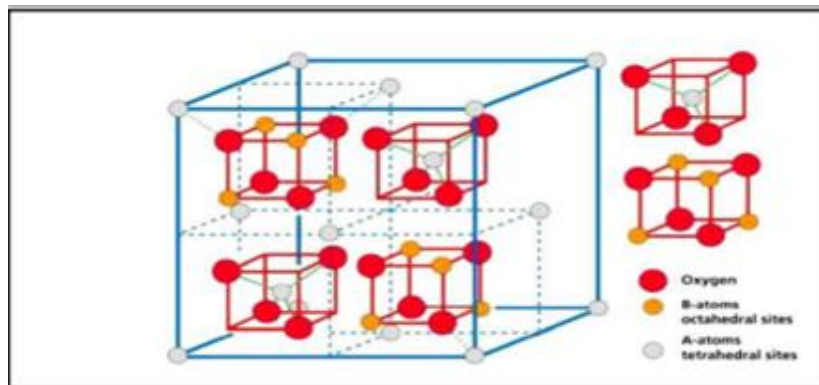


Figure I.6: La structure d'un spinelle

c. Les pyrochlores

Cette catégorie comprend des composés de formule $A_2B_2O_7$, où A est un cation ayant une capacité d'oxydation +3 et B une capacité d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. [34]

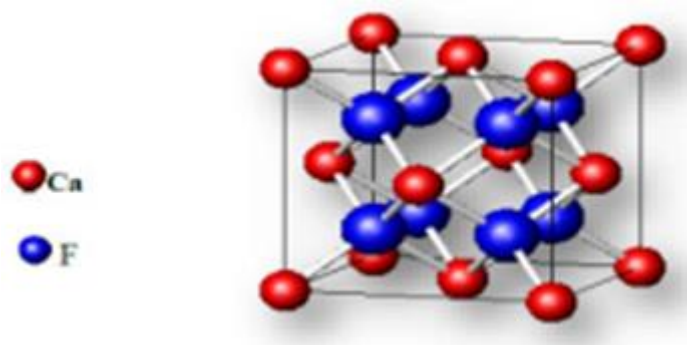


Figure I.7 : La structure d'un pyrochlore

I.3. Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes

I.3.1. Co- précipitation

La coprécipitation à partir d'une solution est l'une des techniques les plus anciennes pour la préparation d'oxydes mixtes. Elle consiste à préparer une solution aqueuse contenant les cations souhaités en mélangeant avec une autre solution contenant l'agent précipitant. Le produit précipité est séparé du liquide par filtration, séché et décomposé thermiquement pour obtenir le composé désiré. Plusieurs paramètres, tels que le pH, les taux de mélange, la température et la concentration, doivent être contrôlés pour obtenir des résultats satisfaisants. Le contrôle de la

composition, la pureté et la morphologie du produit obtenu sont bons. Cependant, les différents taux de précipitation de chaque composé individuel peuvent conduire à une inhomogénéité microscopique. Cependant, des agrégats sont généralement formés, comme avec d'autres techniques de mise en solution.

I.3.2.Sol-Gel

Le procédé sol-gel a été largement exploré pour produire des nanostructures d'oxyde métallique dans le domaine de l'ingénierie et des applications technologiques, probablement en raison de la forme et de la taille contrôlées des produits obtenus. Depuis la synthèse du gel de silice par Ebelman en 1846, cette méthode a été progressivement développée et les matériaux synthétisés par voie sol-gel ont été mis en œuvre dans plusieurs applications avec d'excellentes propriétés optiques, magnétiques, électriques, thermiques et mécaniques.

I.3.3.La méthode hydrothermale

La méthode hydrothermale consiste à cristalliser des substances en solution aqueuse sous une forte pression et température. On la perçoit comme une technique pour la production de monocristaux, se déroulant dans un dispositif appelé autoclave. L'un des principaux avantages de la méthode hydrothermale par rapport aux autres techniques de croissance cristalline réside dans sa capacité à générer une phase cristalline sans nécessité de calcination. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'eau sous une pression et une température supérieures à son point d'ébullition habituel afin de favoriser la réaction entre les solides. De plus, l'eau liquide ou la vapeur jouent le rôle d'un milieu de transfert de pression[35].

Tableau I.5 : Travaux antérieurs d'activité photocatalytique des oxydes mixtes

Oxyde mixte	Méthode de synthèse	Conditions opératoires	Références
SrFeO ₃	Voie sol gel	T(calcination)=800°C et 1000°C [MB]=10 ⁻⁴ mol/l λ _{max} =664nm	[36]

<p>LaMnO₃ La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ La_{0.8}Sr_{0.2}MnO</p>	<p>Sol-gel (S.G) Sol-gel combustion (S.G.C) Auto-combustion (Au.C)</p>	<p>pH=7 T(calcination)= 800°C</p>	<p>[37]</p>
<p>SrNiO₃ /NiO/SrCO nanocomposites</p>	<p>Auto-combustion</p>	<p>pH optimale = 7 T(calcination)= 700, 800et 900 °C [polluant] optimale =20ppm(MV et MO)</p>	<p>[38]</p>
<p>nanoparticules LaFeO₃</p>	<p>Voie sol gel</p>	<p>T(calcination)=500°C, 650°C et 800°C λ_{max}(BM) =664nm [LaFeO₃]=2mg/l</p>	<p>[39]</p>
<p>nanoparticules LaFeO₃</p>	<p>Hydrothermale</p>	<p>T(calcination)=700 °C Lampe 500W xenon [MO]= 10 mg/L</p>	<p>[40]</p>

Chapitre II: Partie Expérimentale

Le travail de ce mémoire est réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université de Tlemcen. Nous remercions chaleureusement Lilya Boudriche du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour la réalisation des analyses. Ce chapitre met l'accent sur la présentation de tous les protocoles expérimentaux effectués, ainsi que des méthodes d'analyse utilisées.

II.1. Les réactifs chimiques employés

II.1.1. Réactifs

La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation de divers réactifs chimiques, détaillés dans le tableau ci-après, où on mentionne le nom du produit, sa composition initiale et sa provenance.

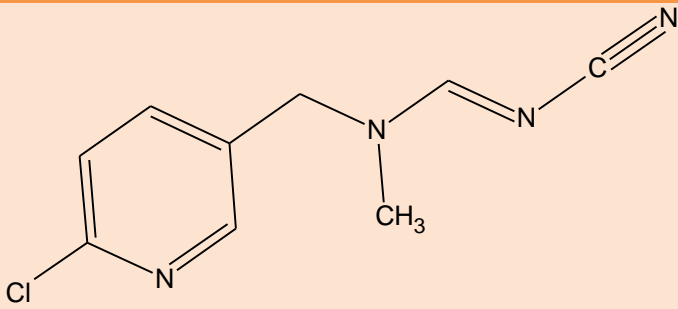

Tableau II.1: Les différents produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Fournisseur
chlorure de Manganèse (II)	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Sigma Aldrich
Chlorure de fer (III)	$FeCl_3$	Sigma Aldrich
Acide sulfurique	H_2SO_4	Sigma Aldrich
L'hydroxyde de sodium	$NaOH$	Sigma Aldrich
Insecticide Aceplan 20SP (famille des Chloronicotiniles)	$C_5H_3ClN_2$	Sinochem agro
L'acide éthylènediaminetétraacétique(EDTA)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Sigma Aldrich
p-benzoquinone(BQ)	$C_6H_4O_2$	Sigma Aldrich
Alcool isopropylique (IPA)	C_3H_8O	Sigma Aldrich

II.1.2. Polluant modèle « ACEPLAN 20SP »

ACEPLAN 20 SP est un insecticide– aphicide systémique- qui assure une protection contre une vaste gamme d'insectes préjudiciables attaquant les arbres, les fruitiers, les agrumes et les cultures de légumes.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'insecticide ACEPLAN 20 SP

FORMULE BRUTE	$C_{10}H_{11}ClN_4$
STRUCTURE CHIMIQUE DE 20SP	
Nom systématique d'après IUPAC	(1E)-N-[(6-chloro-3-pyridyl)méthyl]-N'-cyano-N-méthylacétamidine
Masse Molaire	222,674 g/mol
Aspect physique	Poudre bleu
Famille Chimique	Chloronicotiniles
Classe chimique	Insecticide
Solubilité	Soluble dans l'eau
Température de fusion	98,9 °C
pH	6-8
pKa	0,7 à 25 °C
Sachet commercial	

II.2.Synthèse du photocatalyseur $Fe_xMn_yO_z$

Dans cette étude, nous procéderons à la synthèse de photocatalyseur par la méthode de Coprécipitation

Cette procédure est le moyen de synthèse chimique le plus ancien employé pour la fabrication de la poudre pérovskite. Le $Fe_xMn_yO_z$ pérovskite a été élaboré par le procédé de Co-précipitation en utilisant le sel de chlorure de Manganèse (II) et une solution de Chlorure de fer (III) en Quantité convenable selon le rapport molaire $R[Mn/Fe]= 1$, La précipitation est

induite par l'ajout progressif, goutte à goutte, d'une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH (5M) sous chauffage (60°C) pendant une demi- heure .

Le produit de synthèse est par la suite soumis à une filtration et rincé à l'eau distillée pour éliminer les impuretés.

À l'issue du lavage, le produit est placé dans une étuve à 70 °C durant 08 heures pour le séchage,

Après récupération, le précipité est soumis à un broyage, puis tamisé à travers une maille de 200 µm. Finalement, la calcination est effectuée à 400 °C pendant 2 heures.

Le plan de synthèse du matériau $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ sous forme de schéma est illustré sur la figure 1

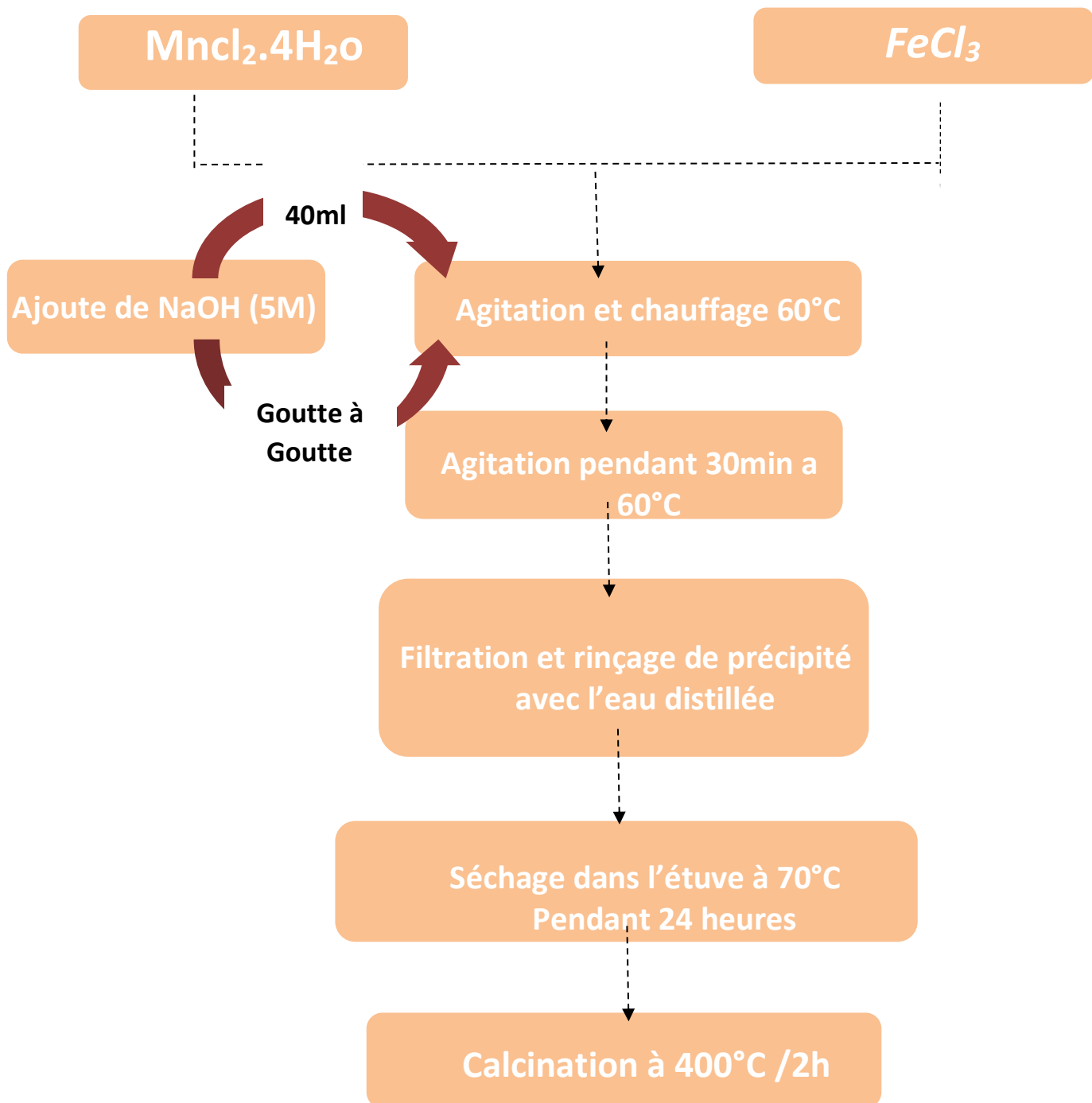


Figure II.1 : Organigramme de synthèse par la méthode de Co-précipitation.

II.3.Dégradation photocatalytique du polluant

Le matériau $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ préparé a été soumis à un test photocatalytique en utilisant l'insecticide ACEPLAN 20 SP. L'expérience a été effectuée sous exposition à des rayons UV de 254nm. On a introduit une quantité déterminée de catalyseur dans 500 ml de SP2 ayant une concentration de 1g/L dans le réacteur en verre. L'équilibre d'adsorption-désorption a été établi en maintenant une température de 25 °C grâce à un circuit d'eau fermé, après avoir agité le mélange dans l'obscurité pendant 30 minutes. Suite à l'irradiation, une portion de 5 ml de la solution polluée a été prélevée et analysée par spectroscopie UV-visible à une longueur d'onde de 554 nm. La totalité du processus a pris 180 minutes. Durant le processus de photocatalyse, on soumet les échantillons prélevés à une centrifugation (à 5000 tours/minute pendant une durée de 10 minutes) pour distinguer les particules du photocatalyseur de la solution

II.3.1.Réacteur photochimique :

La photodégradation de l'insecticide a été effectuée dans un réacteur cylindrique en pyrex à double paroi d'une capacité de 500 ml afin de maintenir une température stable. Le réacteur est placé sur une plaque d'agitation magnétique, tout au long du processus, afin d'assurer son uniformité (FigureII.2)Un film d'aluminium a été mis sur le réacteur afin de préserver l'opérateur des radiations UV et d'améliorer l'exposition de la solution.

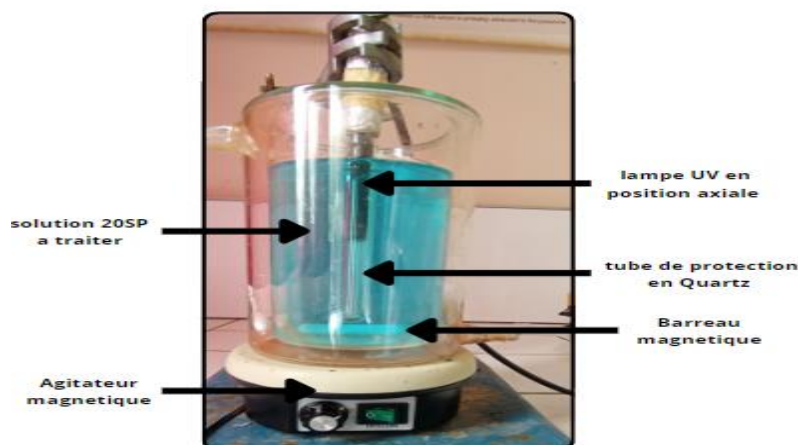


Figure II.2 : Réacteur photocatalytique

II.3.2. La lampe :

Une lampe utilisée dans ce travail est une lampe stylo UVP à basse pression de vapeur de mercure, en provenance de **CHEZ PEN-RAY LAMPSGROUP**, génère le rayonnement ultraviolet. Elle a une puissance de 25 W et émet des radiations majoritaires de longueur d'onde de 254 nm et son spectre est donné dans la figure II.3. Elle est protégée dans un tube en quartz SUPRACIL. Ce genre de quartz présente une transparence spécifique aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

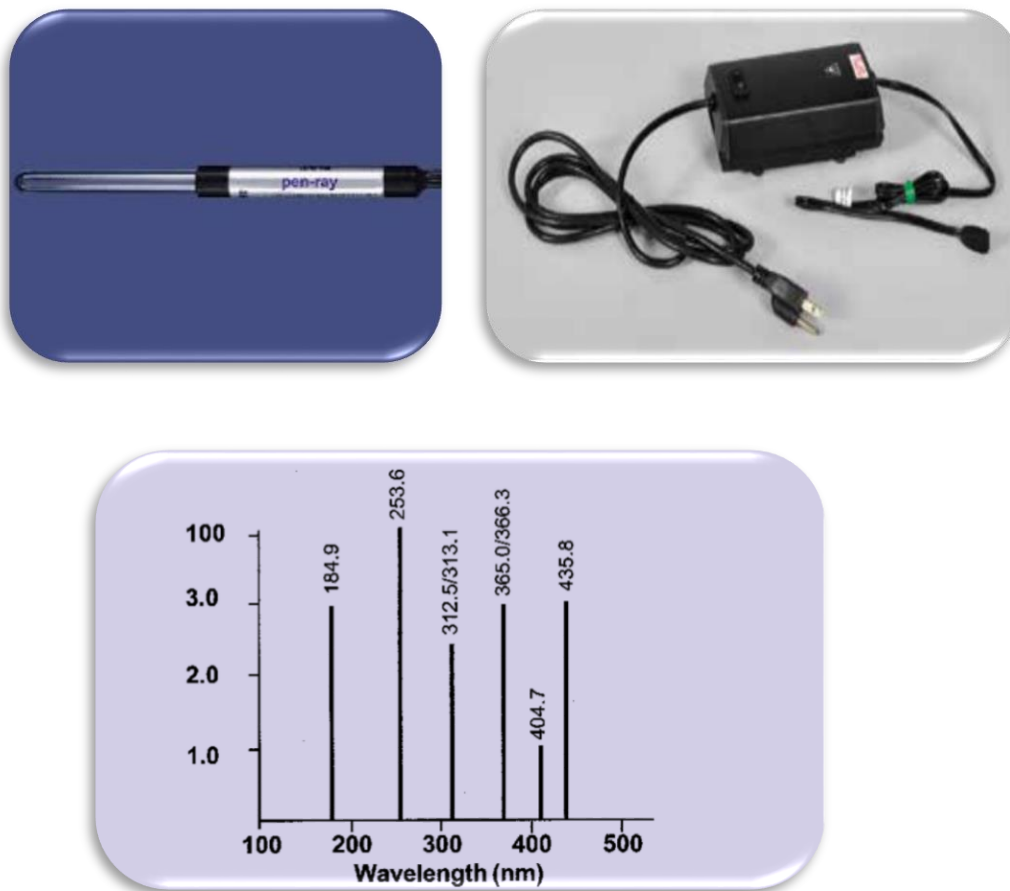


Figure II.3: a) la lampe UV, b) générateur de la lampe, c) spectre de la lampe UV_{254nm}

II.4. Méthodes de caractérisation des précurseurs et du composite

II.4.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique plus performante, efficace, simple d'utilisation, économique et non destructive

Grâce à cette méthode, on peut obtenir des données structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, répartition des atomes dans la maille élémentaire), texturales (taille des cristallites) et de composition (qualitative et quantitative, par la comparaison des positions et des intensités des pics de diffraction mesurés).

Cette méthode repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et le réseau cristallin d'un matériau. Quand les rayons X interagissent avec les plans atomiques du cristal, ils se diffractent à des angles précis qui sont déterminés par l'espacement de ces plans (selon la loi de Bragg).

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

II.4.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge, une technique spectroscopique à la fois simple et sensible, est largement employée dans le domaine de la chimie organique et inorganique, ainsi que dans les recherches liées aux semi-conducteurs. Dans ce mémoire, les mesures IRTF ont été effectuées à l'aide de l'instrument Perkin Elmer Spectrum Two, comme illustré dans la Figure II.4 Cet instrument permet une analyse simultanée dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

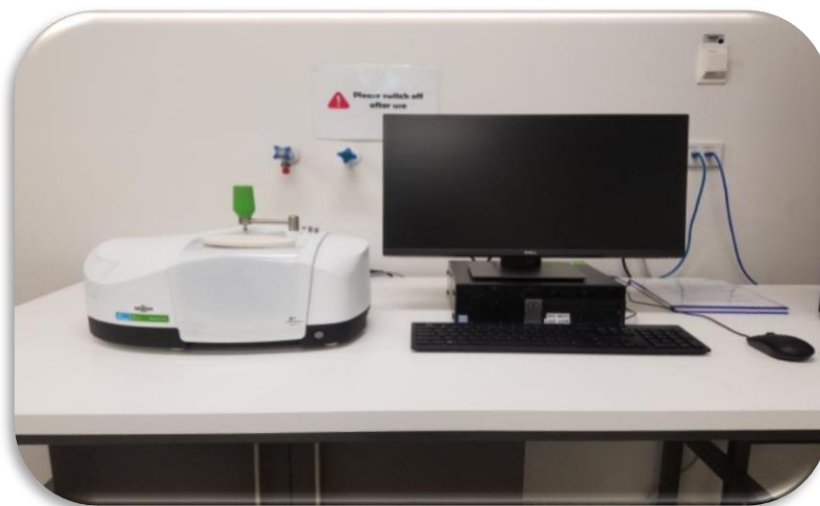


Figure II.4 : L'instrument de IRTF Perkin Elmer Spectrum Two

II.4.3. Microscopie électronique à balayage MEB-EDX

La Microscopie Électronique à Balayage est une méthode de microscopie électronique qui permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface des échantillons, grâce au balayage de l'échantillon avec un faisceau d'électrons, peut générer des images de la surface d'un échantillon. Cette technique d'analyse permet donner une idée sur la morphologie du matériau préparé.

L'analyse dispersive en énergie EDX (**Energy Dispersive X-ray spectrometry**) permet d'obtenir une analyse quantitative ou qualitative, suivant les conditions, des éléments chimiques dans un échantillon solide et dans un volume micrométrique (une sphère de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres), en comptant le nombre de photons X émis par ce dernier pendant un temps déterminé quand il est bombardé par un faisceau d'électrons.



Figure II.5: Thermo Fisher Scientific Quattro ESEM.

II.4.5. Spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis)

Les valeurs de l'absorbance ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre **JENWAY** illustré dans la figure II.6. Conformément à la loi de Beer-Lambert, la spectrophotométrie consiste à mesurer l'intensité I de la lumière transmise par un échantillon, après exposition à une lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 et de puissance P_0 .

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon LC$$



Figure II.6: Spectrophotomètre UV-Visible

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Caractérisation de l'insecticide ACEPLAN 20 SP (SP 20)

III.1.1. Spectre UV-Visible

Dans cette étude, nous étudierons la dégradation photocatalytique hétérogène de l'insecticide SP 20. Avant de commencer cette étude, la première étape consistera à établir les caractéristiques spectrophotométriques UV-Visible et FTIR de cet insecticide. Cela signifie identifier λ_{\max} où l'absorbance atteint son maximum et confirmer la loi de BEER-LAMBERT dans une gamme de concentrations.

Le spectre UV-Visible expérimental de SP20 (figure III.1) met en évidence la présence de deux bandes d'intensité variable, situées respectivement à 420 nm et 630 nm. Ainsi, SP20 présente une bande d'absorption à 420 nm qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et à 630 nm qui est liée à la transition $n \rightarrow \pi^*$. C'est cette transition qui est à l'origine de la teinte bleu sombre caractéristique du SP20.

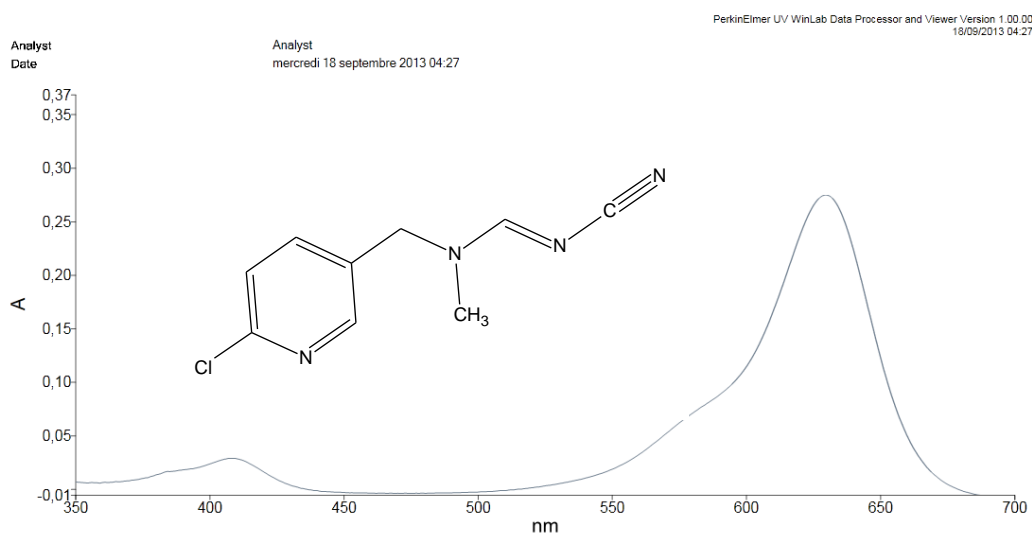


Figure III.1: Spectre UV-Visible du SP20.

III.1.2. La courbe d'étalonnage :

Dans une solution aqueuse, le SP20 absorbe dans la région du visible ($\lambda_{\max} = 630$ nm). On effectue la mesure de l'absorbance de diverses solutions de ce polluant à des concentrations connues (0,5, 2, 4, 6, 8 et 10 g/L) afin de confirmer la loi de Beer-Lambert. Le tableau III-1 et la figure III.2 présentent les résultats.

Tableau III.1: Absorbances des solutions du SP20 en fonction de leurs concentrations

[SP20] g/L	Absorbance
0,5	0,152
1	0,302
2	0,555
4	1,134
6	1,595
8	2,143
10	2,619

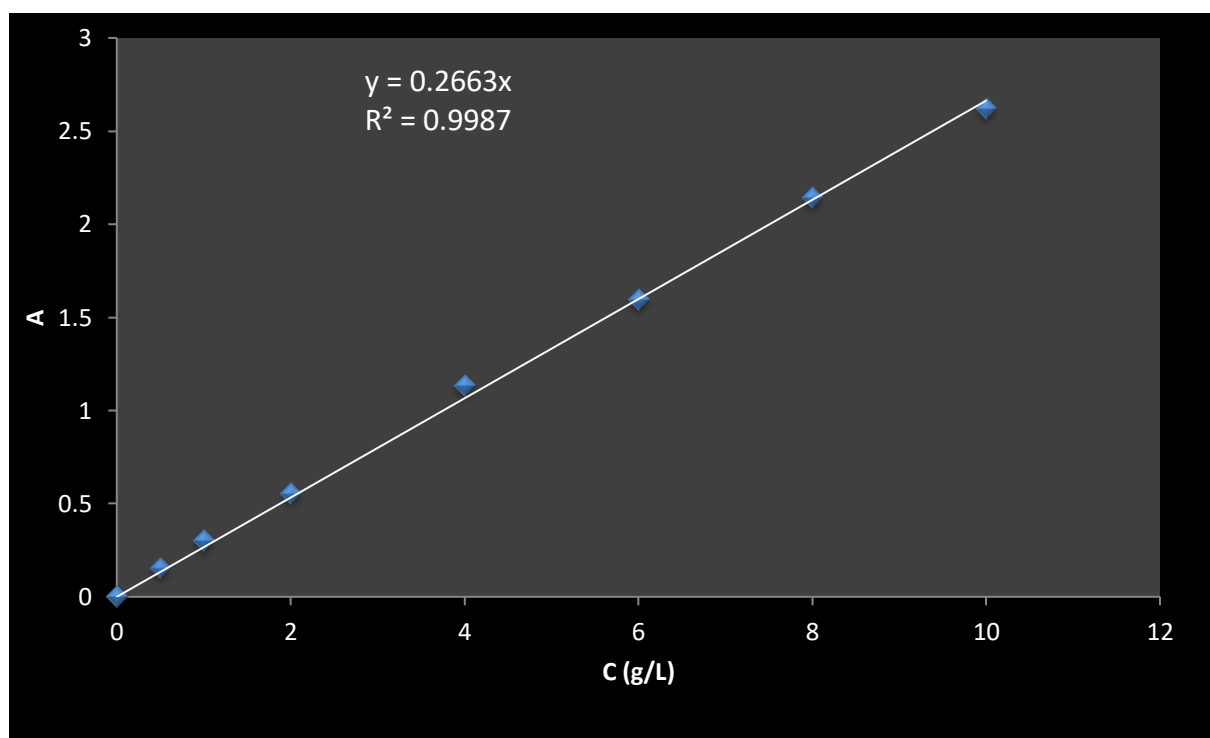


Figure III.2: Courbe d'étalonnage de l'insecticide SP20

L'obtention d'une droite de type $A = a \cdot C$ qui traverse l'origine. Cela nous assure que la loi de Beer-Lambert a été effectivement validée pour les diverses concentrations du polluant modèle étudié. Dans ce contexte, on peut établir un lien entre la concentration et l'absorbance à travers la relation suivante :

$$\text{À } t=0, A_0=\epsilon l C_0 \quad (1)$$

$$\text{À un temps } t : A_t=\epsilon l C_t \quad (2)$$

On faisant le rapport(1)/ (2) on obtient :

$$A_t/A_0= C_t/C_0$$

C/C_0 : indique le taux de dégradation du SP20

III.1.3.Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR) du SP20

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (aussi appelée FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier) repose sur l'absorption d'une radiation infrarouge par le matériau examiné. La figure montre le spectre infrarouge de l'insecticide SP20 qui est obtenus dans la gamme 400-4000 cm^{-1} .

La figure III.3, et le tableau III.2 présentent le spectre infrarouge de l'insecticide SP20 ainsi que les bandes correspondantes à chaque liaison chimique.

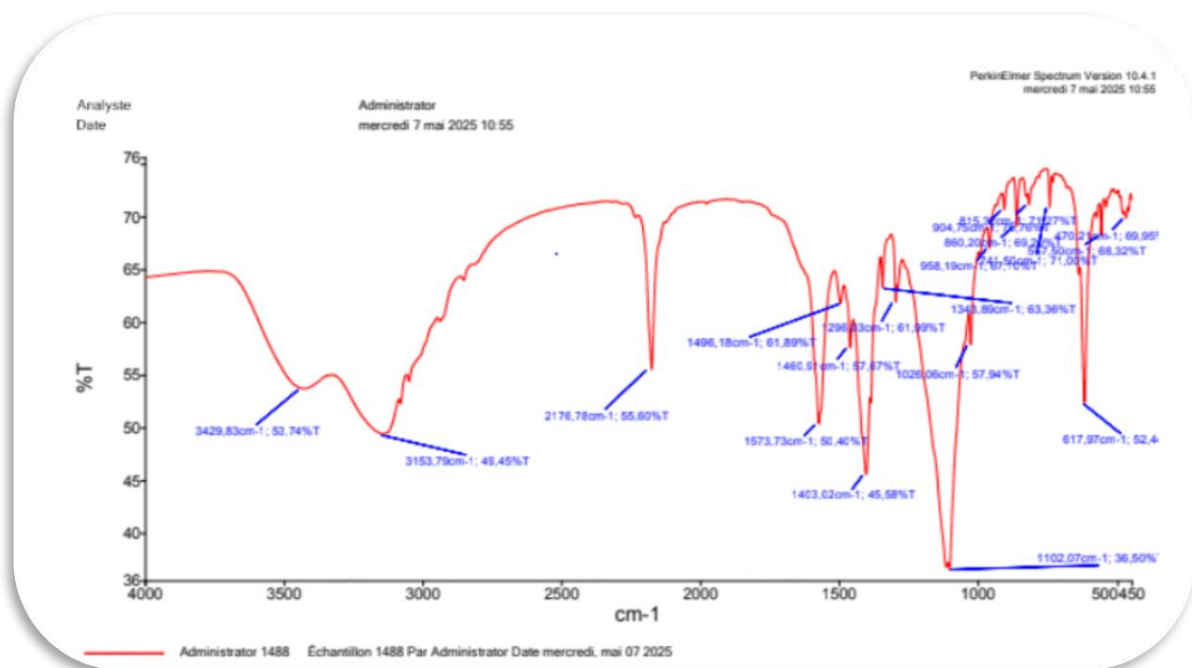


Figure III.3 : Spectre Infrarouge de l'insecticide SP20

Tableau III.2 : bandes caractéristiques de l'insecticide SP20[41]

Groupe fonctionnel	Bande attendue
N-H (pyrrole)	3400–3500
C≡N (nitrile)	2210–2260
C=C (aromatique)	1500–1600
C-H (aromatique)	3000–3100
C-Cl	600–800

III.2.Caractérisation de l'oxyde mixte $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$

III.2.1.Analyse par diffraction des rayons X

Comme le montre la figure III.4, le diagramme XRD du matériau $\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ préparé dans ce travail. Une recherche dans la base de données (PDF2) du logiciel X'Pert High Score utilisé a montré que ces réflexions sont caractéristiques du matériau de formule $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ (PDF77-2361). Les pics de diffraction intenses et bien définis suggèrent que l'échantillon $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ est bien cristallisé mais il y a des impuretés de NaCl (PDF05-0628) et l'oxyde de manganèse (MnO_2 , PDF89-5171) observées dans le diffractogramme XRD.

Dans le diffractogramme du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$, tous les pics de diffraction peuvent être clairement assignés à la phase cubique de $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ ($a=b=c= 4,420 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) et un groupe spatial de Fm3m (Figure III.4). Les diagrammes de diffraction du matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ montre des pics à $35,13^\circ$, $40,79^\circ$, $59,06^\circ$, $70,62^\circ$, $74,27^\circ$, $88,39^\circ$, qui correspondent aux plans (111), (200), (220), (311), (222) et (400) respectivement.

cal (2Theta/Theta couplés)

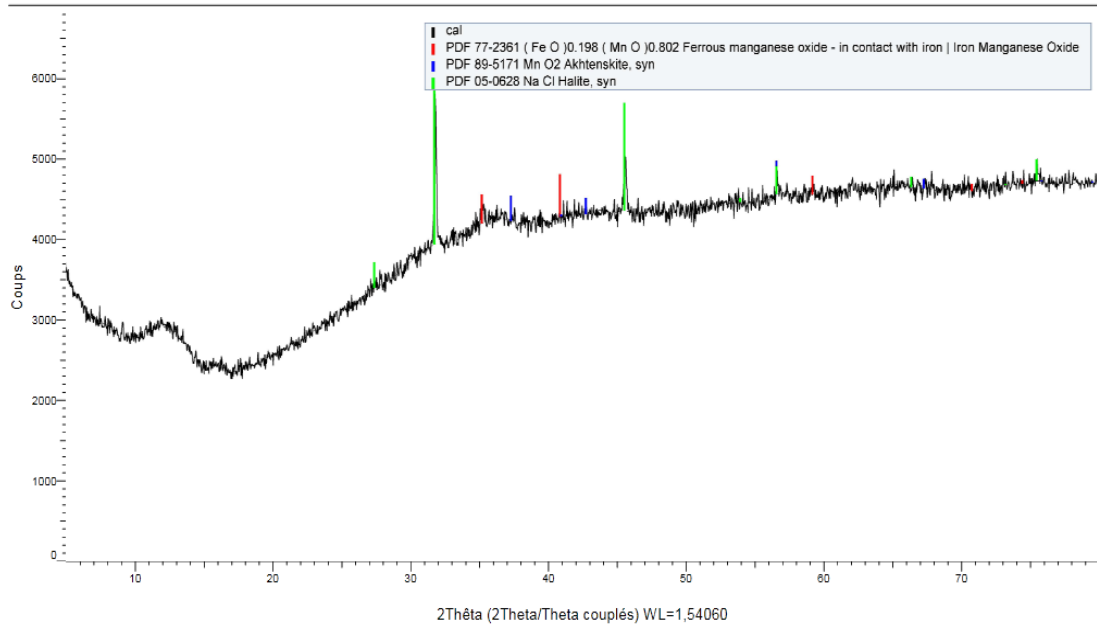


Figure III.4 : Diffractogramme du matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

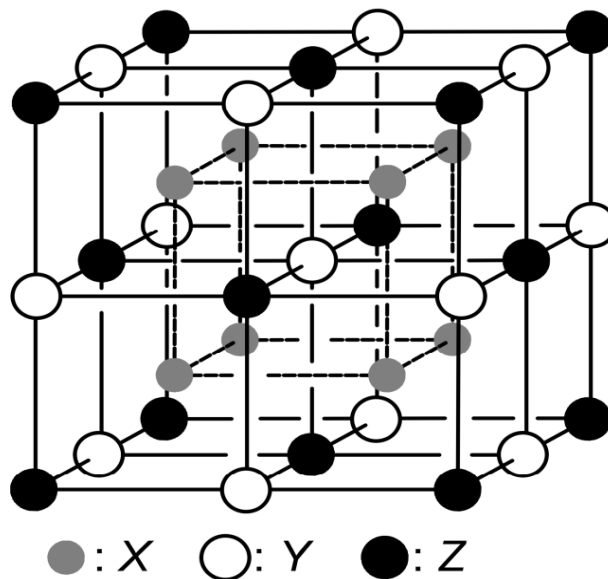
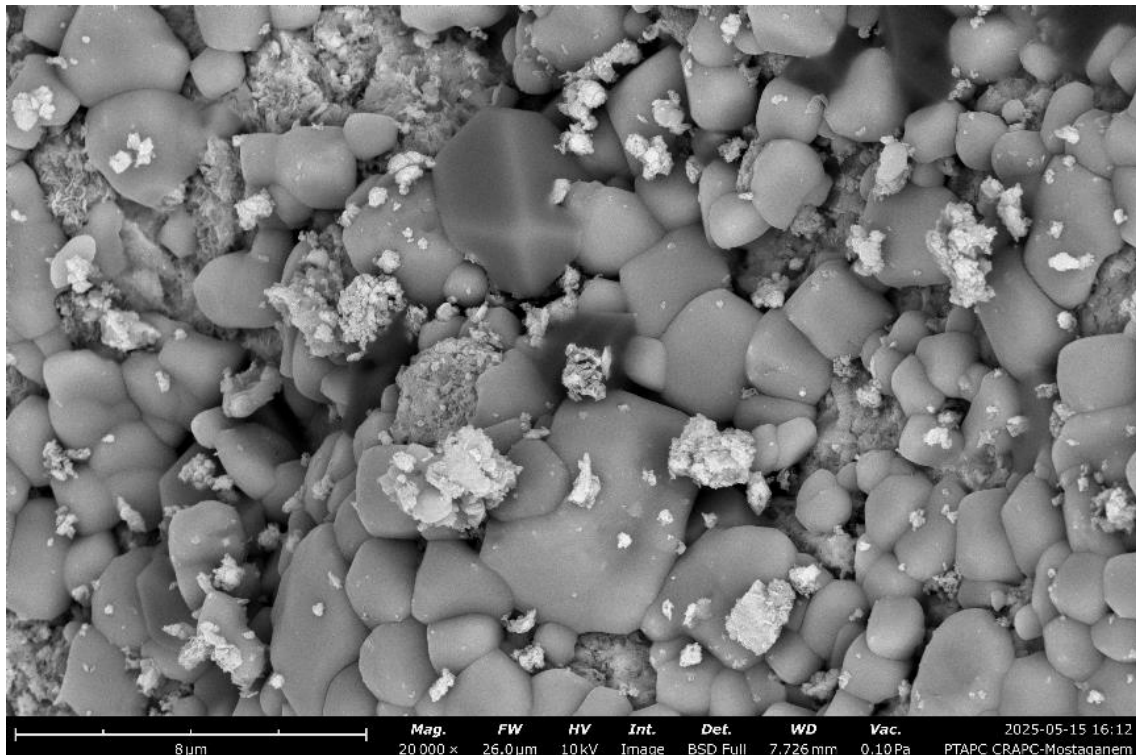
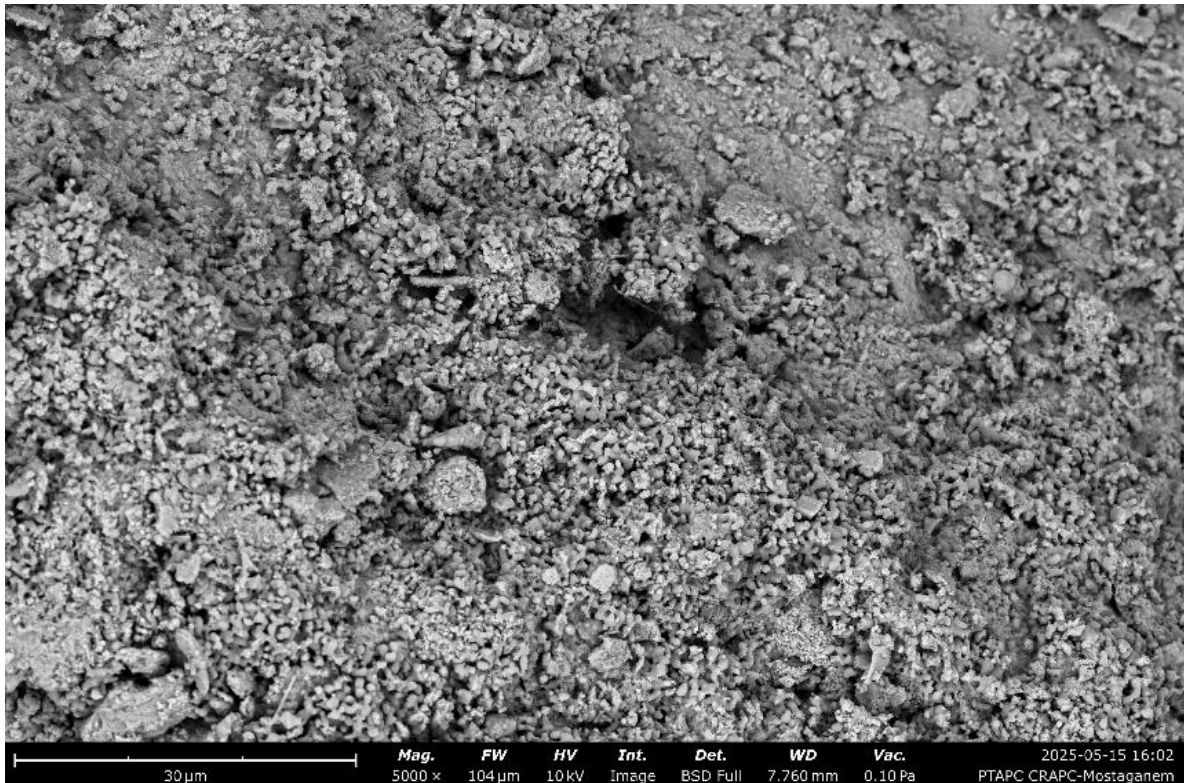


Figure III.5 : Maille du groupe spatiale $Fm\bar{3}m$ du matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

III.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images du MEB des particules de $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ préparées par le procédé coprécipitation sont données dans la Figure (III-6). La poudre présentait une morphologie uniforme avec une taille de particules approximativement comprise entre 20 et 30 nm. Les images obtenues indiquent une distribution uniforme et une structure cristalline du matériau.

EDXS a confirmé de nouveau les compositions chimiques d'Oxygène, de manganèse et de fer et des impuretés de sodium et de chlore .



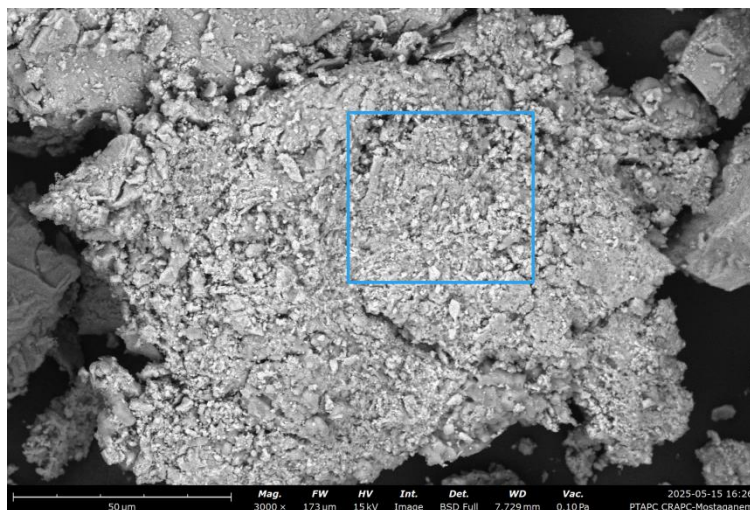


Figure III.6: Images MEB de l'oxyde mixte $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$.

Tableau III.3 : La composition chimique de l'oxyde mixte $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

Éléments	Poids (%)	% atomique
O	27.600	52.707
Mn	31.500	17.519
Fe	29.700	16.249
Na	8.300	11.026
Cl	2.900	2.499
Total	100,00	100,00

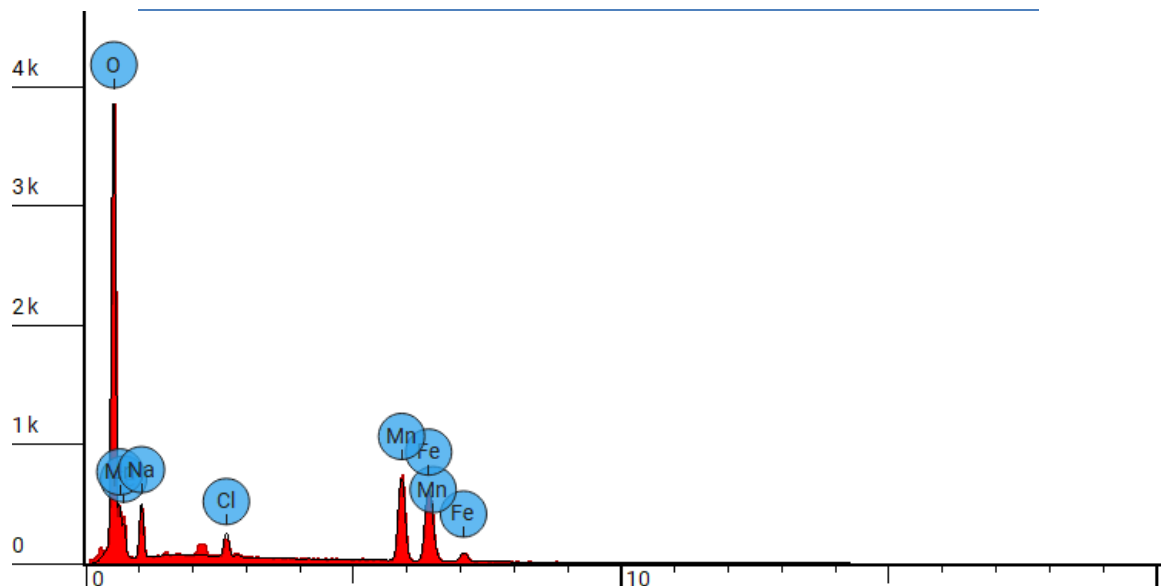


Figure III.7: Spectre EDX de l'oxyde mixte

➤ Mesure de la surface spécifique

Des expériences de Brunauer-Emmett-Teller (BET) ont été effectuées pour démontrer la structure poreuse de l'oxyde mixte. Le photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ présente isotherme de Type IV selon la classification IUPAC qui correspond à des matériaux méso poreux et la surface spécifique du matériau $52.4357 \text{ m}^2/\text{g}$ et taille de pore 40.8310 \AA (figure 8)

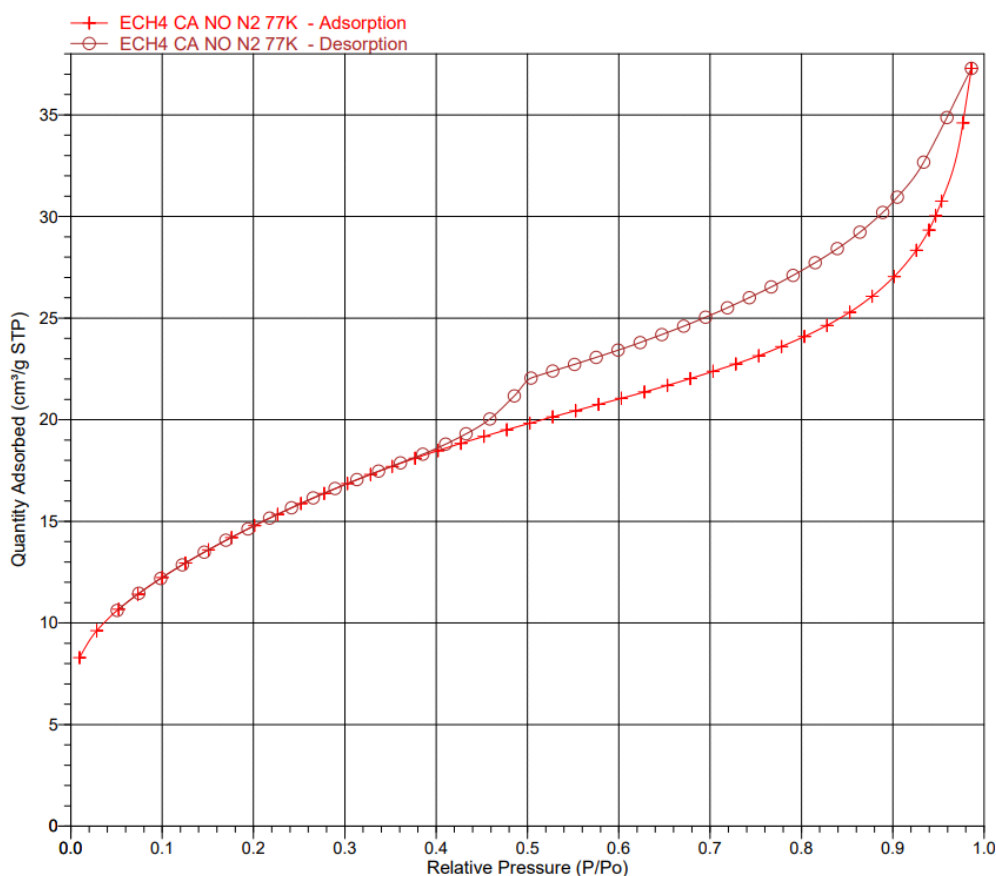


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote, du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$.

III.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La figure III.9, montre les spectres infrarouges du matériau préparé avant et après calcination. L'analyse du spectre, les bandes présentes sont attribuées à :

- Deux bandes fortes à 3431.54 et 1632.59 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation et à la déformation O-H des molécules d'eau, qui ont été absorbées sur le matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

- La bande à $880,40\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de Mn-O-Fe [42].
- La bande à $479,60\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande d'absorption d'étirement des liaisons Mn-O [42]

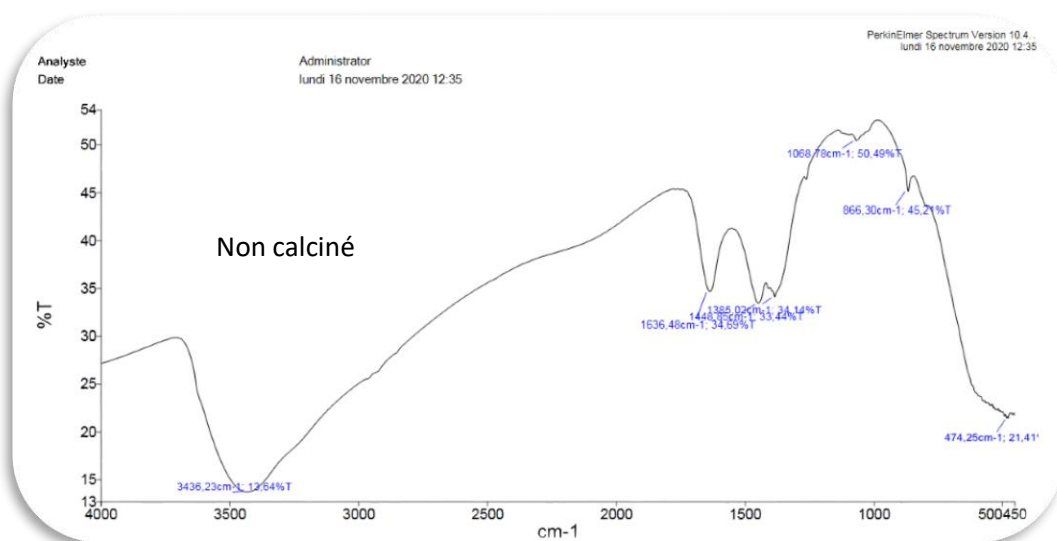
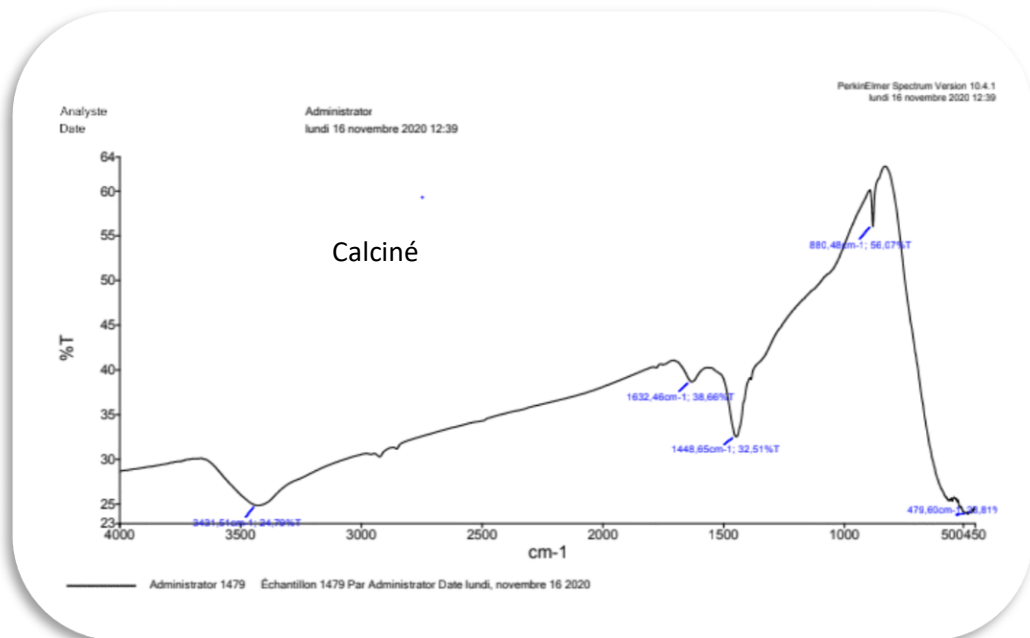


Figure III.9: Spectres infrarouge du matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

III.2.4. Détermination de l'énergie du gap:

L'enregistrement du spectre est réalisé dans une plage comprise entre (200–1100 nm), Le calcul de l'énergie de la bande interdite (E_g) est réalisé par l'équation :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

A partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (figure III.10), L'ordonnée à l'origine de la tangente au tracé illustre une valeur de E_g approximative 2,19 eV de pour $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$.

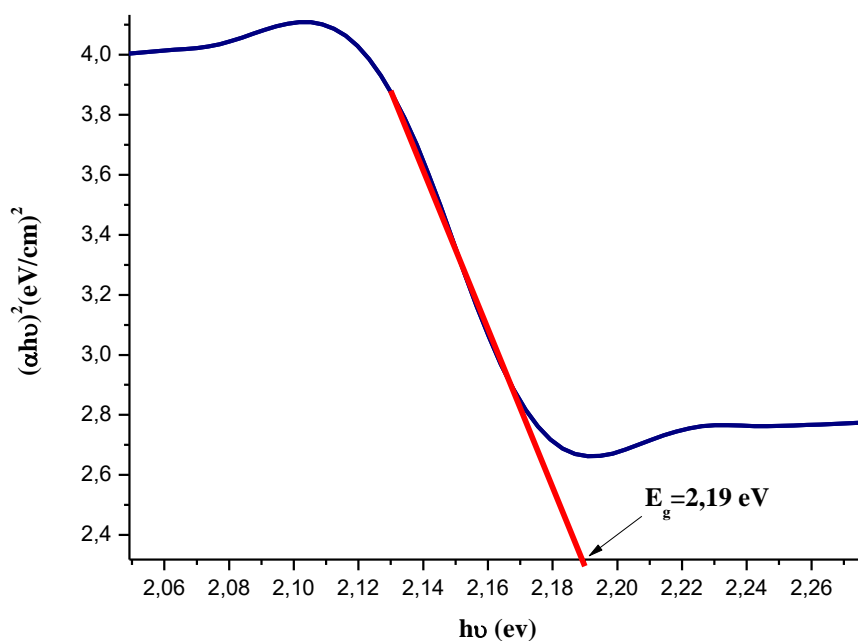


Figure III.10: Détermination graphique de l'énergie de gap de $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

III.2.5. Détermination du pH_{pzc}

Deux notions essentielles en chimie, la photocatalyse et le pH_{pzc} (point de charge nulle), sont particulièrement significatives dans les domaines du traitement des eaux, de l'écologie et des matériaux. Le point de charge nulle (pH_{pzc}), aussi appelé point de zéro charge (PZC), représente la mesure du pH à laquelle la surface d'une substance en contact avec une solution aqueuse démontre une neutralité électrique. En d'autres termes, La quantité de charges positives à la surface est égale à la quantité de charges négatives. Ce pH_{pzc} est crucial, car il définit la manière dont les polluants (à charge positive ou négative) interagiront avec la surface du photocatalyseur. Par exemple, un polluant anionique (ayant une charge négative) sera plus

efficacement adsorbé sur une surface à charge positive (pH inférieur au pH_{pzc}), ce qui facilite sa dégradation photocatalytique.

La méthode d'addition du solide a été utilisée pour déterminer le pH au point zéro de charge. A cet effet nous ajoutons à chaque 50ml de chlorure de sodium NaCl (0,01M) une masse 0,05g du photocatalyseur, Par la suite, le pH de la suspension a été réglé de 2 à 12 Selon à une progression de deux unités par l'ajout d'une solution d'HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Une agitation continue a été appliquée aux solutions pendant 24 heures. L'écart entre le pH initial (pH_i) et le pH final (pH_f) sera tracé en fonction de la valeur initiale du pH, Le pH considéré comme pH_{pzc} est celui où la différence entre pH final et pH initial est égale à zéro ($\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$). La figure illustre les résultats du ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$) en relation avec le $\text{pH}_{\text{initial}}$ de divers échantillons. Le pH_{pzc} de notre matériau est de valeur de 8.64, donc il est possible d'affirmer que la surface porte une charge positive à des pH inférieurs au pH_{pzc} , tandis qu'à des pH supérieurs à cette valeur, elle devient négative [43, 44].

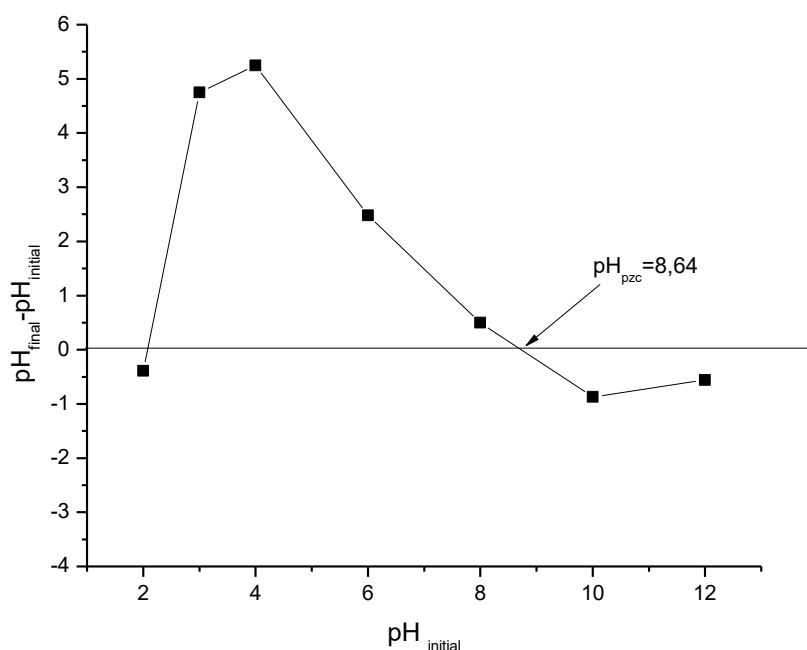


Figure III.11: Détermination du pH_{pzc} du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

III.3. Dégradation photocatalytique du SP20 par le matériau -

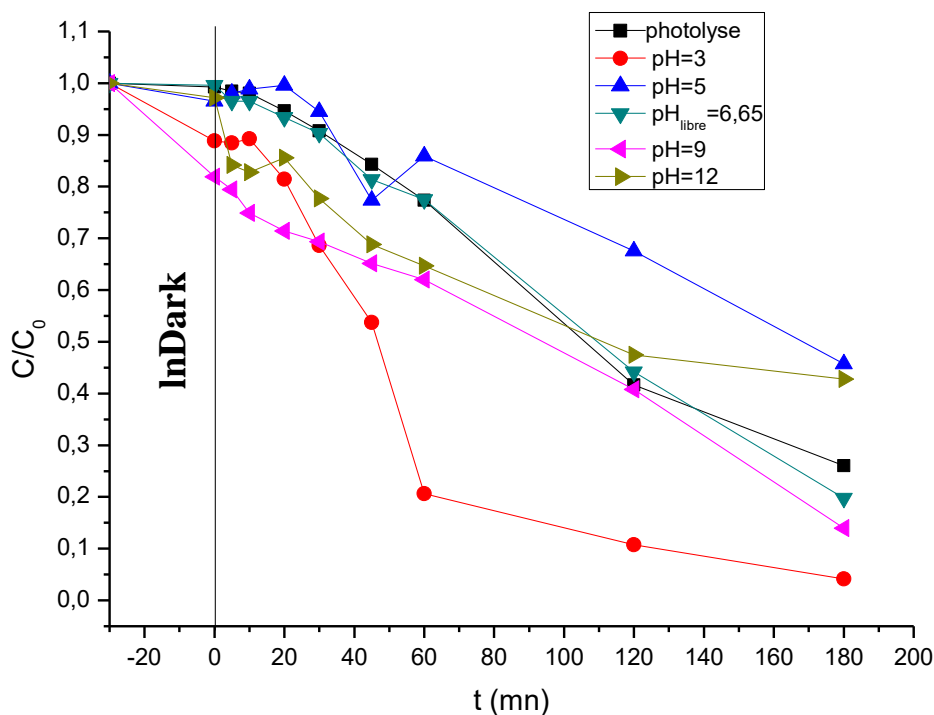
$\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ -

III.3.1. Effet de pH

Le pH est un des facteurs importants pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques, car il peut modifier les vitesses de réaction des polluants de différentes manières, comme détaillé ci-dessous. Cela peut affecter l'adsorption du polluant sur le photocatalyseur, étant donné que la charge de surface du catalyseur est liée au pH d'une solution spécifique. Zhu et al [45] ont prouvé que l'influence du pH est associée aux caractéristiques de la charge de surface des photocatalyseurs, et peut être justifiée par le point de charge zéro (PZC).

La figure III .12, démontre l'impact du pH sur la dégradation photocatalytique du SP20 au fil du temps. Les tests ont été réalisés avec une concentration initiale du SP20 définie à 1g/L. Le pH étudié s'étend de 3 à 12, et une concentration du photocatalyseur de 1 g/L a été appliquée durant 180 minutes d'exposition aux UV_{254nm}. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant du NaOH (1M) ou de H₂SO₄ (1M).

Selon l'illustration, il est évident que le pH a une influence sur l'adsorption des molécules de l'insecticide sur la surface du catalyseur. L'efficacité du processus photocatalytique est fortement influencée par le pH de milieu réactionnel. Une dégradation marquée à un pH de 3, où elle est arrivée à 100 %. Il a été observé que le taux de dégradation se réduisait avec la croissance du pH, générant ainsi des forces de répulsion ($\text{p}K_a(\text{SP20})=0.7$ et $\text{pH}_{\text{pzc matériel}}=8.84$). On pourrait imputer ce phénomène aux radicaux hydroxyles, dans la mesure où un milieu alcalin génère une quantité additionnelle de $\bullet\text{OH}$ et que le processus photo-Fenton favorise la photo-réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} [26]. En plus, Il est largement admis qu'un pH initial compris entre 3 et 4 dans la solution est favorable aux réactions de Fenton homogènes ou hétérogènes, car cela empêche la formation de précipités d'hydroxyde de fer[46].



	pH		pH _{pzc}	
	pH < PKa	pH = pKa	pKa < pH < Hpzc	
Polluant	⊖ Cationique (protonée)	○ Neutre (50%)	⊖ Anionique (déprotonée)	⊖ Anionique
Surface photocatalyseur	⊕ Positive	⊕ Positive	⊕/+ Moyenne	⊖ Negative
Attraction photocatalytic-	👍 Attire	— Moyenne	⚠️ Moyenne	👎 Répulsion possible
	Efficacité photocatalytique		Efficacité photocatalytique	

Figure III.12 : Effet du pH de milieu sur la dégradation photocatalytique du SP20

(Conditions opératoires : [Fe_{0.198}Mn_{0.802}O] = 1 g/L, [SP20]= 1 g/L, V_{solution}=500 ml, UV_{254nm})

Tableau III.4 : Rendement de dégradation photocatalytique Du SP20 en présence de photocatalyseur Fe_{0.198}Mn_{0.802}O

pH	3	5	pH libre =6,5	9	12
Rendement	100%	52,63%	80,15%	86,06	52,20

III.3.2.Effet de la dose du photocatalyseur

La quantité du photocatalyseur utilisée est un des facteurs majeurs influençant l'efficacité de la dégradation. Pour prévenir l'usage excessif des catalyseurs, déterminer la concentration optimale est essentiel pour une élimination efficace des contaminants [47]

Afin d'étudier l'influence de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation du SP20, cinq solutions ont été préparées dans l'eau distillée à différentes concentrations : $0,062 \text{ g L}^{-1}$, $0,125 \text{ g L}^{-1}$, $0,250 \text{ g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ et 1 g L^{-1} . Ces solutions ont été exposées à une dégradation photocatalytique à l'aide d'une lampe de 254 nm, comme le montre la figure III.13. Toutes les solutions ont été placées dans l'obscurité pendant 30 minutes. Les données montrent qu'il n'y a pas de réduction significative de la concentration en polluants due à l'adsorption. Les solutions ont ensuite été irradiées avec une lampe UV de 254 nm. Une dégradation optimale a été obtenue à $0,125 \text{ g L}^{-1}$, avec une dégradation de 100 % atteinte après 60 minutes. Au-delà de cette dose, le taux de dégradation diminue en raison de la faible pénétration des rayons UV et du phénomène d'effet d'écran, qui tend à dominer [24, 48]. Cette observation peut également être attribuée à l'augmentation du nombre d'électrons photogénérés au-dessus de cette concentration, qui a provoqué l'agrégation des particules photocatalytiques [49].

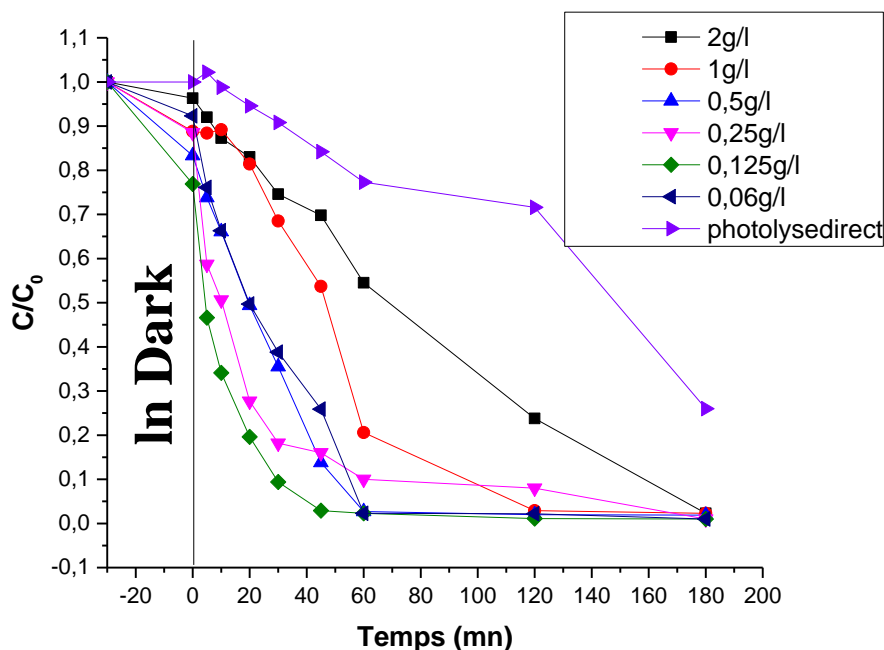


Figure III.13 : Effet de la dose de $\text{Fe}_{0,198}\text{Mn}_{0,802}\text{O}_x$ sur la dégradation photocatalytique du SP20

(Conditions opératoires : $[\text{SP20}] = 1 \text{ g/L}$, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

III.3.3. Effet de la concentration de l'insecticide

La concentration en contaminants est un paramètre crucial dans le traitement des eaux. La relation entre la concentration initiale en insecticide (2 g/L, 1 g/L, 0.5 g/L) et l'efficacité de la dégradation photocatalytique a été étudiée (Fig. III.14). Comme le montre la figure, une augmentation de la concentration initiale de SP20 de 0.5 à 2 g/l réduit le pourcentage de dégradation de 100 à 74,7 % après 60 minutes d'irradiation. Cela pourrait être le résultat de la production de composés intermédiaires qui, à des concentrations initiales supérieures de SP20, entrent en concurrence avec le SP20 pour les espèces réactives, diminuant par conséquent l'efficacité du processus de décomposition. On peut donner une interprétation aux résultats par Le photocatalyseur à faible concentration de SP20 absorbe efficacement la lumière UV. [50, 51]

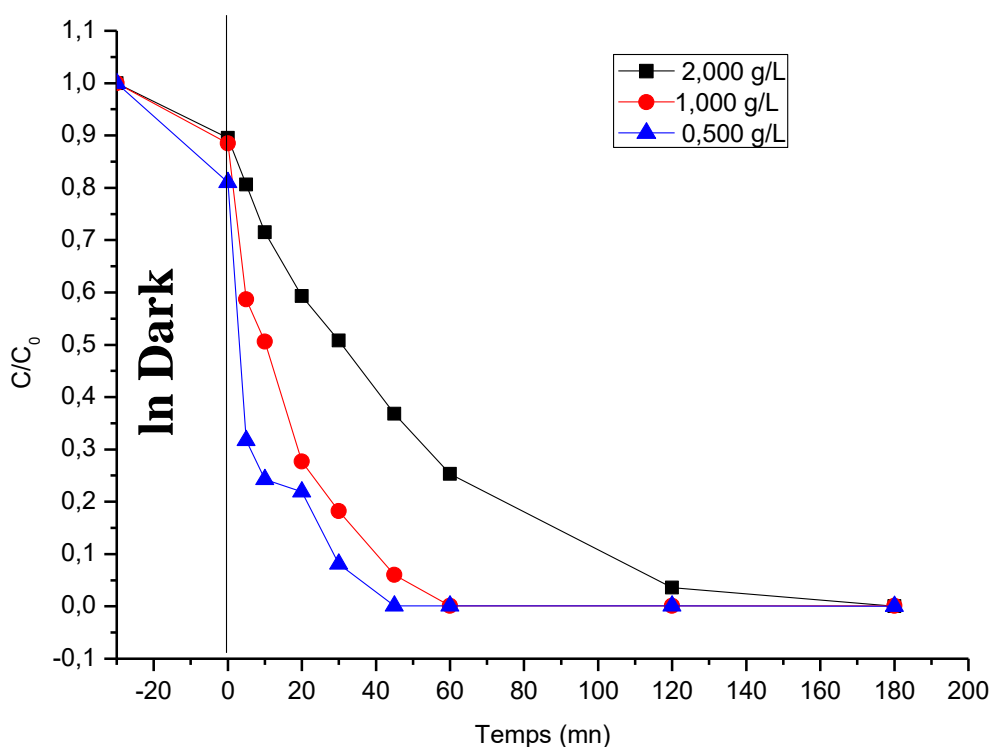


Figure III.14 : Effet de la concentration de SP20

(Conditions opératoires : $[\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}] = 0.125 \text{ g/L}$, $V_{\text{solution}}=500 \text{ ml}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

III.3.4. Cycle de vie du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

Pour évaluer la réutilisation du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$, les expériences de photodégradation ont été répétées 3 fois en utilisant le même catalyseur récupéré et une solution de l'insecticide SP20 fraîchement préparée sous les conditions optimales. Après chaque cycle de photodégradation, le catalyseur a été rincé avec de l'eau distillée afin d'éliminer tous les contaminants organiques susceptibles d'entraîner une contamination croisée. Le catalyseur a été récupéré par filtration et la performance a été mesurée en évaluant le pourcentage de dégradation après chaque cycle.[52]

Comme le montre la Figure III.15, qu'il n'y a pas de diminution notable de l'efficacité du photocatalyseur jusqu'au troisième cycle. Cela indique que le matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ préparé est un photocatalyseur stable et réutilisable. La légère diminution de la dégradation des SP20 pourrait également être due à l'occupation des sites actifs par l'adsorption intermédiaire et à la partie résiduelle du photocatalyseur au cours du processus de test de recyclage.[53]

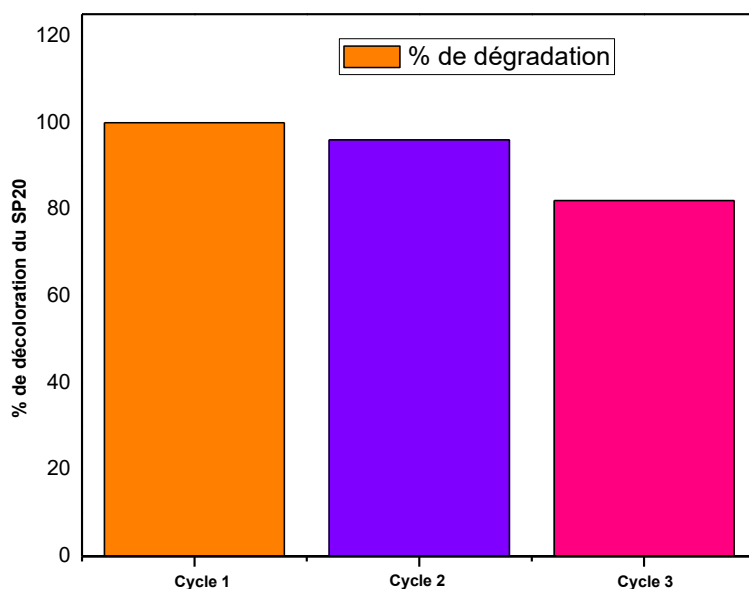


Figure III.15: Cycle de vie du photocatalyseurs $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$

(Conditions opératoires : $[\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}] = 0.125 \text{ g/L}$, $[\text{SP20}] = 1 \text{ g/L}$, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ ml}$, $\text{pH} = 3$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

Le photocatalyseur utilisé a été récupéré et a subi plusieurs opérations de nettoyage à l'aide d'eau et d'éthanol. Par la suite, une analyse spectrale FTIR répétée a été effectuée sur le photocatalyseur après son dernier cycle d'activité (FigIII.16). Le spectre FTIR du photocatalyseur usé était presque similaire à celui du catalyseur frais, car aucun changement n'a été observé dans la structure, l'emplacement des groupes fonctionnels et la composition. Nous pouvons dire que le matériau photocatalytique montre une stabilité considérable en termes de composition et de structure.

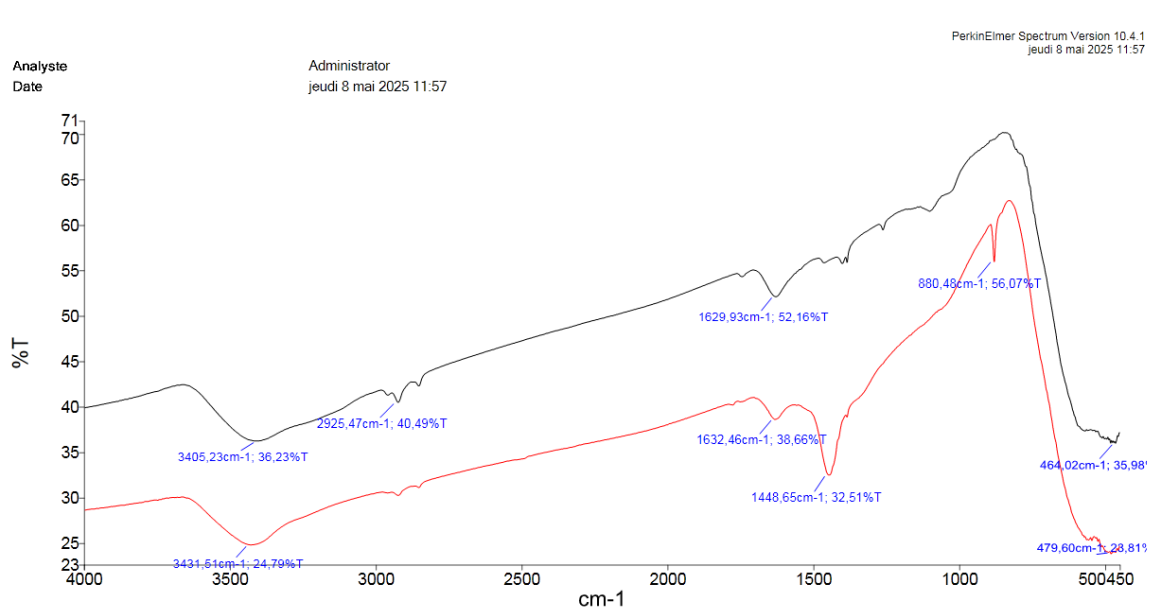


Figure III.16 : Spectre FTIR du matériau $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ avant et après dégradation du SP20

III.4.Mécanisme de la dégradation du SP20

Les expériences de piégeage des espèces actives permettent de comprendre et d'explorer le mécanisme de réaction de la photocatalyse. Les espèces actives générées par les photocatalyseurs lors de l'irradiation lumineuse comprennent les trous (h^+), les radicaux super oxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}). L'efficacité de la photocatalyse dans les structures composites dépend de la production, de la séparation et de la migration des paires électron-trou.

Les effets de l'alcool isopropylique (IPA), de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et de la p-benzoquinone (BQ) en tant que piégeurs de trous (h^+), piégeurs de radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}) et piégeurs de radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) respectivement ont été étudiés pour identifier les principales espèces actives responsables de la dégradation photocatalytique du SP20 en utilisant l'oxyde mixte $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$. Des piégeurs de radicaux ont été ajoutés à la solution à une concentration de 1 mM, conformément aux études précédentes. Les résultats sont présentés sur la figure III.17.

Les rendements de dégradation obtenus sont respectivement de 100 %, 8 %, 26.8 % et 43.41 %, sans ajout de piégeurs, en ajoutant de la BQ, de l'IPA et de l' EDTA.

Comme le montre la figure III.17, les trois piégeurs ont nettement retardé le taux de dégradation, ce qui implique que les radicaux HO^{\bullet} , les radicaux ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et le trou h^+ - OH ont agi

en tant que principales espèces actives dans la dégradation photocatalytique de SP20 sous l'irradiation de la lumière visible[54]

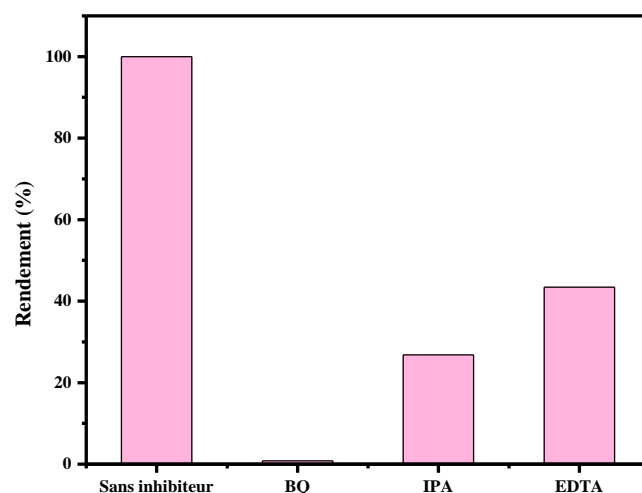


Figure III.17 : Effet des inhibiteurs sur la dégradation du SP20

Sur la base des résultats ci-dessus et de la littérature antérieure, une proposition sur le mécanisme de dégradation du SP20 a été formulée. Lors de l'absorption des photons résultant de l'irradiation de l'oxyde mixte $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ par la lampe $\text{UV}_{254\text{ nm}}$, une paire électron-trou (e^-/h^+) est produite dans la réaction. Les espèces ainsi générées participent à une dégradation non sélective de la SP 20.

$\text{Mn}_{0.802}\text{Fe}_{0.198}\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Mn}_{0.802}\text{Fe}_{0.198}\text{O} (e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+)$
$h_{\text{VB}}^+ + \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{HO}_{\text{ads}}^\bullet + \text{H}^+$
$\text{O}_2 + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{O}_2^-$
$\text{O}_2^- + \text{SP20} (e_{\text{CB}}^-) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$
$h_{\text{VB}}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HO}_{\text{ads}}^\bullet$
$h_{\text{VB}}^+ + \text{SP20} \rightarrow +\text{Produits}$
$\text{O}_2^- + \text{SP20} \rightarrow \text{Produits}$
$\text{OH}^\bullet + \text{SP20} \rightarrow \text{Produits}$

Tableau III.5 : mécanisme photocatalytique[55]

Le mécanisme photocatalytique est illustré sur la Tableau III.5. Sous l'irradiation lumineuse $\text{UV}_{254\text{ nm}}$, les électrons photogénérés sont excités de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) dans du photocatalyseur, induisant la formation de trous dans le BV. Ces trous photogénérés dans la BV du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$ peuvent rapidement

migrer vers l'interface du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$. Une fois à la surface du matériau, les trous photogénérés sont piégés, laissant derrière eux des électrons non appariés à la surface du photocatalyseur $\text{Fe}_{0.198}\text{Mn}_{0.802}\text{O}$. Cela entraîne l'oxydation du SP20 en CO_2 et H_2O .

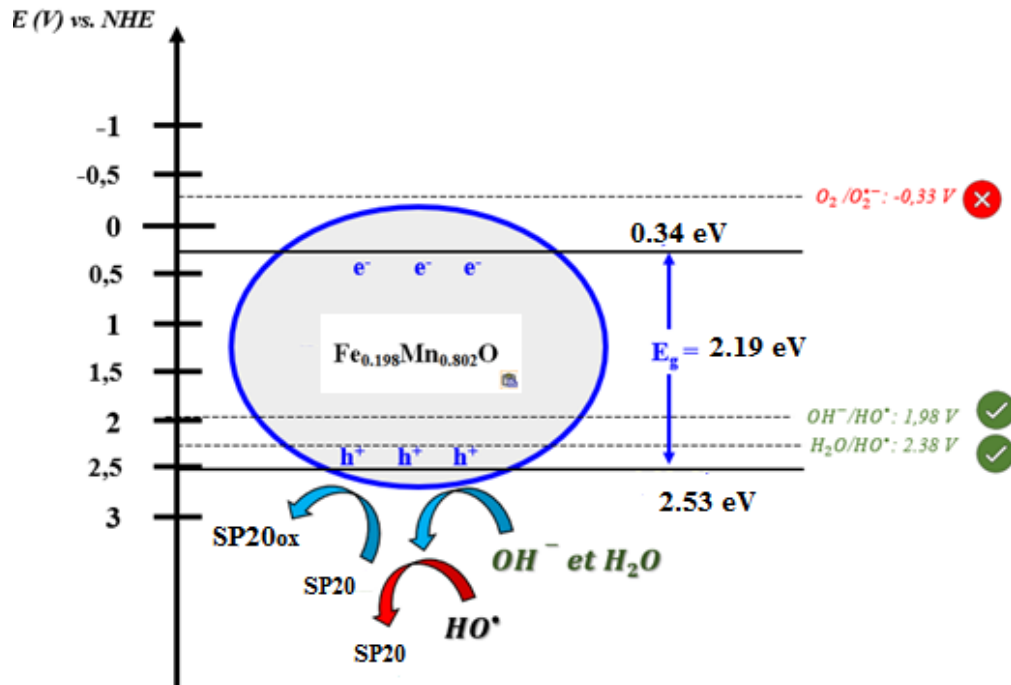


Figure III.18: Mécanisme d'activation du composite $\text{Mn}_{0,802}\text{Fe}_{0,198}\text{O}$ pour la dégradation de l'insecticide SP20.

III.5. Aspect cinétique de la photocatalyse de SP20 par le photocatalyseur $\text{Mn}_{0,802}\text{Fe}_{0,198}\text{O}$

La loi de vitesse initiale de photolyse du SP20 peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 v &= -\frac{d[\text{SP20}]}{dt} = k_{app} \cdot [\text{SP20}] \Rightarrow \frac{d[\text{SP20}]}{[\text{SP20}]} = -k_{app} \cdot dt \\
 &\Rightarrow \int_{C_0}^C \frac{d[\text{SP20}]}{[\text{SP20}]} = -k_{app} \cdot \int_0^t dt \\
 &\Rightarrow \ln(C) - \ln(C_0) = -k_{app} t \\
 &\Rightarrow \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} t
 \end{aligned}$$

Avec k_{app} est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre ou constante apparente, elle est exprimée en (min^{-1}).

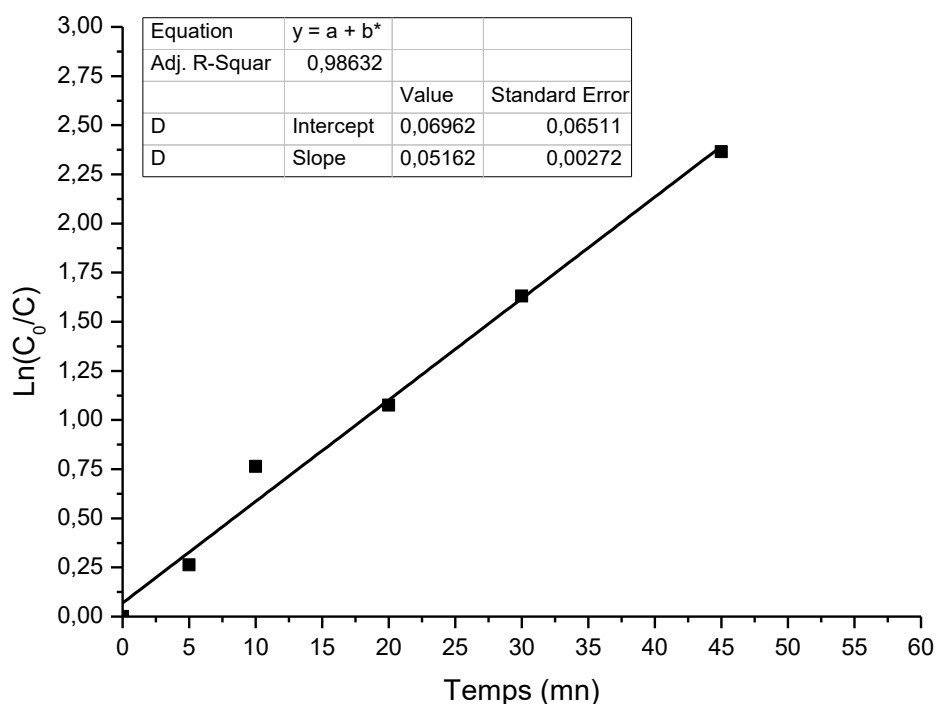


Figure III.19 : Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du SP20 par photocatalyse par le matériau $Mn_{0,802}Fe_{0,198}O$

(Conditions opératoires : [SP20]=10 mg/L, $V_{\text{solution}}=300\text{mL}$, $\text{pH}_{\text{libre}}=$, $UV_{254\text{nm}}$)

La diminution de la concentration suit un modèle exponentiel, donc le changement de $\ln C_0/C$ par rapport au temps (Figure 8) produit une droite avec une excellente linéarité, le coefficient de corrélation étant de 0,98. La constante de vitesse, équivalente à la pente de cette droite est $k_{\text{app}}=0,051 \text{ min}^{-1}$. Ce qui conduit à dire que la dégradation photocatalytique en phase hétérogène du SP20 suit une cinétique de pseudo premier ordre.

Conclusion générale

Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont considérés comme des technologies respectueuses de l'environnement pour le traitement des eaux contenant des polluants tels que les insecticides. Cette étude a pour but de dégrader l'insecticide ACEPLAN 20SP, principalement employé dans le domaine agricole et efficace contre divers nuisibles tels que les pucerons, les thrips et les aleurodes, entre autres.

Dans cette recherche, on a utilisé un photocatalyseur qui est un oxyde mixte combinant le fer et le manganèse, élaboré par la technique de co-précipitation et ayant pour formule chimique $Mn_{0.802}Fe_{0.198}O$.

Les conclusions de cette étude, basées sur des résultats expérimentaux, démontrent clairement que :

- L'oxyde mixte synthétisé par co-précipitation ($Mn_{0.802}Fe_{0.198}O$) a donné une très bonne dégradation dans le domaine UV_{254nm} de l'insecticide SP20.
- L'efficacité du processus photocatalytique est fortement dépendante du pH initial de la solution, avec une efficacité maximale d'oxydation observée dans un milieu acide (pH= 3), ce qui correspond à la prépondérance de la forme ferreux (Fe^{3+}).
- Par la suite, nous avons examiné l'impact de la concentration du photocatalyseur. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration du catalyseur entraîne une diminution du rendement de la dégradation.
- L'analyse cinétique de la dégradation photocatalytique en phase hétérogène a prouvé que le SP20 se décompose dans une solution aqueuse selon une cinétique pseudo premier ordre.

Références Bibliographiques

1. Boedeker, W., et al., *RETRACTED ARTICLE: The global distribution of acute unintentional pesticide poisoning: estimations based on a systematic review*. BMC Public Health, 2020. **20**(1): p. 1875.
2. López-Loveira, E., et al., *Degradation alternatives for a commercial fungicide in water: biological, photo-Fenton, and coupled biological photo-Fenton processes*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**: p. 25634-25644.
3. Sharma, A., J. Ahmad, and S.J.S. Flora, *Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products*. Environmental Research, 2018. **167**: p. 223-233.
4. Bidleman, T.F. *Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides*. in *Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment: Proceedings of a workshop organised by The Health Council of the Netherlands, held in Driebergen, The Netherlands, April 22–24, 1998*. 1999. Springer.
5. BERRAH, A., *Impacts des pesticides utilisés dans la plasticulture sur la santé humaine En Algérie - Etude de cas la wilaya de Constantine-*. Mémoire master, Université des Frères Mentouri Constantine 2011.
6. Bailey, G.W. and J.L. White, *Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil*. Single pesticide volume: the triazine herbicides, 1970: p. 29-92.
7. Ghennam Sarra Himeur Imen, N.H., *Étude de la génotoxicité du pesticide «Topik 80» in vivo (Allium cepa test)*. 2015.
8. Calvet, R., *Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales*. 2005: France agricole éditions.
9. Kane, A., *Effets des fongicides (Basamid, Cryptonol, Enzone) et des endomycorhizes sur la croissance et le développement de deux variétés d'oignon (Allium cepa L.) cultivées sur un sol infesté par Pyrenochaeta terrestris au Nord-Ouest du Sénégal*. 1997, Thèse de Doctorat, Université Cheick Anta Diop, Dakar, Sénégal.
10. Snegaroff, J., *residus_insecticides_organochlores_region_bananiere_Guadeloupe*. Phytatrie-Phytopharmacie, 1977.
11. Haynes, D., J. Müller, and S. Carter, *Pesticide and herbicide residues in sediments and seagrasses from the Great Barrier Reef World Heritage Area and Queensland coast*. Marine pollution bulletin, 2000. **41**(7-12): p. 279-287.
12. Rameau, J.-C., et al., *Flore forestière française tome 3, région méditerranéenne: Guide écologique illustré*. Vol. 3. 2008: CNPF-IDF.
13. López-Blanco, C., et al., *Determination of carbamates and organophosphorus pesticides by SDME–GC in natural water*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2005. **383**: p. 557-561.
14. BENCHERGUIA Marwa, B.H., *Utilisations des pesticides et perception des risques chez les agriculteurs de la région de Bordj Bou Arreridj et Sétif*. 2024.

15. Organization, W.H., *L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique*. 1991: Organisation mondiale de la Santé.
16. Guimont, S., *Devenir des pesticides dans les sols en fonction de l'état d'humidité et du mode de circulation de l'eau dans le sol*. Institut National Polytechnique de Lorraine. Nancy, France, 2005.
17. Kim, K.-H., E. Kabir, and S.A. Jahan, *Exposure to pesticides and the associated human health effects*. *Science of the total environment*, 2017. **575**: p. 525-535.
18. Priyadarshini, M., et al., *Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies*. *Journal of environmental management*, 2022. **316**: p. 115295.
19. Benomara, A., *Elimination sonochimique du Méthyl Violet 2B Couplage avec la photolyse et la photocatalyse*, in *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen*. 2019.
20. Nic, M., et al., *IUPAC compendium of chemical terminology-the gold book*. 2005: International Union of Pure and Applied Chemistry.
21. Zhao, L., et al., *Mechanism of influence of initial pH on the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb catalytic ozonation*. *Environmental science & technology*, 2008. **42**(11): p. 4002-4007.
22. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. **49**(1): p. 1-14.
23. Muneer, M., et al., *Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide*. *Chemosphere*, 2005. **61**(4): p. 457-468.
24. Boudghene Stambouli, H., et al., *Synthesis of FeWO₄ heterogeneous composite by the sol-gel process: enhanced photocatalytic activity on malachite green*. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021. **133**(1): p. 563-578.
25. Gautam, S., et al., *Metal oxides and metal organic frameworks for the photocatalytic degradation: A review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. **8**(3): p. 103726.
26. Ramdane, A.C., F. Guenfoud, and C. Bouraada, *Enhanced photocatalytic activity of FeVO₄ nanoparticles biosynthesized using olive leaves extract for photodegradation of crystal violet (CV)*. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2023. **136**(1): p. 491-506.
27. Simon, J., B. Dauby, and S. Nonet, *Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)*. *Revue scientifique des ISILF*, 2008. **22**: p. 18-20.
28. Mohan, H., S. Vadivel, and S. Rajendran, *Removal of harmful algae in natural water by semiconductor photocatalysis-A critical review*. *Chemosphere*, 2022. **302**: p. 134827.
29. Rodríguez-González, V., et al., *An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020. **270**: p. 118853.

Références Bibliographiques

30. Cahino, A.M., et al., *Heterogeneous alternative catalysts: A bibliometric and systematic evaluation of their application in solar photocatalytic processes*. Environmental Quality Management, 2023. **32**(3): p. 57-68.
31. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Vol. 12. 2003: EPFL Press.
32. Nakamura, T., T. Miyamoto, and Y. Yamada, *Complex permeability spectra of polycrystalline Li-Zn ferrite and application to EM-wave absorber*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003. **256**(1-3): p. 340-347.
33. Durgakumari, V. and S. Narayanan, *A comparative study of oxides for m-cresol alkylation*. Journal of Molecular Catalysis, 1991. **65**(3): p. 385-392.
34. Nobre, M.d.L. and S. Lanfredi, *Negative temperature coefficient thermistor based on Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ ceramic: an oxide semiconductor at high temperature*. Applied physics letters, 2003. **82**(14): p. 2284-2286.
35. Ariga, K., *Manipulation of Nanoscale Materials: An Introduction to Nanoarchitectonics*. Vol. 24. 2012: Royal Society of Chemistry.
36. Djani, F., *Synthèse, Caractérisation et Propriétés Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte de type Pérovskite SrFeO₃*. 2017.
37. Djani, F., I. Noureddine, and A.M. Arias, *Characterization of La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) nanopowders synthesized by different methods*. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 2018. **80**: p. 101-112.
38. Ehsanizadeh, S.A., et al., *Green auto-combustion synthesis of SrNiO₃/NiO/SrCO₃ ferromagnetic-nanocomposites in the presence carbohydrate sugars and their application as photocatalyst for degradation of water-soluble organic-pollutants*. Alexandria Engineering Journal, 2024. **108**: p. 206-220.
39. Mahmoud, F.D.S.Z.O., *Préparation, caractérisation et activité photocatalytique des nanoparticules LaFeO₃*. 2017.
40. Yan, X., et al., *Synthesis and characterization of ZnTiO₃ with high photocatalytic activity*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015. **25**(7): p. 2272-2278.
41. V-Agdal, M., <tablesir.pdf>. 2014.
42. Gurumoorthy, M., et al., *The structural, morphological, optical, thermal and magnetic properties of MnFe₂O₄ nanoparticles*. Analytical Chemistry Letters, 2024. **14**(6): p. 848-861.
43. Kosmulski, M., *Surface charging and points of zero charge*. 2009: CRC press.
44. Bakatula, E.N., et al., *Determination of point of zero charge of natural organic materials*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**: p. 7823-7833.
45. Zhu, Y., et al., *Enhanced photocatalytic activity of magnetic core-shell Fe₃O₄@Bi₂O₃-RGO heterojunctions for quinolone antibiotics degradation under visible light*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. **28**(12): p. 8519-8528.

46. Xu, H.-Y., et al., *Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: a highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst*. Journal of Colloid and Interface Science, 2018. **532**: p. 161-170.
47. Zhang, D., S. Lv, and Z. Luo, *A study on the photocatalytic degradation performance of a $[KNbO_3]_{0.9}[BaNi_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-\delta}]_{0.1}$ perovskite*. RSC advances, 2020. **10**(3): p. 1275-1280.
48. Hasnat, M.A., et al., *Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(1): p. 471-477.
49. Doumbia, M., et al., *UVA-assisted photocatalytic removal of rhodamine B using green-synthesized activated carbon derived from date pits and impregnated with Ag/Ag₃PO₄*. Journal of Coordination Chemistry, 2024. **77**(22-24): p. 2791-2817.
50. Álvarez, M.A., et al., *Effect of operational parameters on photocatalytic degradation of ethylparaben using rGO/TiO₂ composite under UV radiation*. Environmental Research, 2021. **200**: p. 111750.
51. Jantawasu, P., T. Sreethawong, and S. Chavadej, *Photocatalytic activity of nanocrystalline mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst for degradation of methyl orange monoazo dye in aqueous wastewater*. Chemical Engineering Journal, 2009. **155**(1-2): p. 223-233.
52. Lavand, A.B., M.N. Bhatu, and Y.S. Malghe, *Visible light photocatalytic degradation of malachite green using modified titania*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(1): p. 299-308.
53. Benomara, A., F. Guenfoud, and M. Mokhtari, *Removal of methyl violet 2B by FePO₄ as photocatalyst*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2019. **127**: p. 1087-1099.
54. Song, Y., et al., *Enhanced photocatalytic decomposition of an organic dye under visible light with a stable LaFeO₃/AgBr heterostructured photocatalyst*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018. **121**: p. 329-338.
55. Doumbia, M., et al., *Effective photocatalytic degradation of rhodamine B by a novel bentonite-Ag₃PO₄ composite: operational parameters and mechanistic considerations*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2025. **138**(1): p. 433-454.

Résumé :

L'élaboration de procédés photocatalytiques performantes pour la dégradation de la pollution par les pesticides particulièrement les insecticides et l'atténuation de leur toxicité représente un enjeu majeur. L'utilisation d'oxydes mixtes dans la gestion des contaminants organiques pourrait se substituer à l'usage d'oxydes simples comme le TiO₂. Ils présentent une efficacité notable et offrent de bons rendements en un temps restreint.

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination d'un insecticide agrochimique appelé ACEPLAN SP20 par des procédés d'oxydation avancée à savoir: la photolyse directe, la photocatalyse. Nous avons préparé un oxyde mixte à base de Fer et de Manganèse de formule Fe_{0.198}Mn_{0.802}O. L'élimination du SP20 a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis à des conditions différentes. Les résultats trouvés montrent que la meilleure condition à la dégradation du SP20 c'est à pH=3 pour concentration de photocatalyseur égale à 0,125g/L.

Mots clés: Insecticide, photocatalyse, dégradation du SP20.

Abstract :

The development of effective photocatalytic processes for the degradation of pesticide pollution, particularly insecticides, and the mitigation of their toxicity is a major challenge. The use of mixed oxides in the management of organic contaminants could replace the use of single oxides such as TiO₂. They are highly effective and offer good yields in a short time.

This work consists of studying the elimination of an agrochemical insecticide called ACEPLAN SP20 by advanced oxidation processes, namely direct photolysis and photocatalysis. We prepared a mixed oxide based on iron and manganese with the formula Fe_{0.198}Mn_{0.802}O. The elimination of SP20 was monitored by UV/Vis spectrophotometry under different conditions. The results show that the best conditions for the degradation of SP20 are at pH=3 for a photocatalyst concentration of 0.125g/L.

Keywords: Insecticide, photocatalysis, degradation of SP20.

ملخص :

يعد تطوير عمليات ضوئية فعالة لتحلل التلوث الناجم عن المبيدات الحشرية، ولا سيما المبيدات الحشرية وتخفيف سميتها، تحديًا كبيرًا. يمكن أن يحل استخدام الأكاسيد المختلطة في إدارة الملوثات العضوية محل استخدام الأكاسيد البسيطة مثل TiO₂. فهي تتميز بفعالية ملحوظة وتوفر عوائد جيدة في وقت قصير.

تتكون هذه الدراسة من بحث حول إزالة مبيد حشري زراعي يسمى ACEPLAN SP20 بواسطة عمليات أكسدة متقدمة، وهي: التحلل الضوئي المباشر، والتحفيز الضوئي. قمنا بإعداد أكسيد مختلط من الحديد والمنغنيز بصيغة Fe_{0.198}Mn_{0.802}O. تمت متابعة إزالة SP20 بواسطة الطيف الضوئي UV/Vis في ظروف مختلفة. تظهر النتائج أن

أفضل ظروف لتحلل SP20 هي عند pH=3 لتركيز محفز ضوئي يساوي 0,125 g/L.

الكلمات المفتاحية: مبيد حشري SP20، تحفيز ضوئي، تحلل