

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de Master

**EN GENIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : Génie de l'environnement**

### **Thème**

***Comparaison de l'élimination du Paracétamol avec  
le ZnO de synthèse chimique et verte***

**Réalisé par :**

CHETTOUHI MOHAMED –AMINE

**sous la direction par :**

ENCADREUR : Pr. BOUTOUMI YACINE  
CO-ENCADREUR : Dr. LABIB ISSMA

Année universitaire 2022/2023

## Remerciement

---

*Je remercie **ALLAH** tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie Chimique de l'Université SAAD DAHLAB de BLIDA 1.*

*Je remercie mon encadreur **M<sup>r</sup>** le **Pr. HOCINE BOUTOUMI**, d'avoir accepté de diriger ce mémoire, de m'avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option Génie de l'Environnement. Mes sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'il a passé à m'informer, m'enseigner et corriger ce modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.*

*Je tiens à remercier mon Co-encadreur **M<sup>me</sup>** le **Dr. LABIB ISSMA**, de m'avoir montré la voie, pour son engagement professionnel et son dévouement à la bonne réussite de ce modeste mémoire.*

*Je remercie **M<sup>me</sup> CHAILI SAMIA & M<sup>ait</sup> BEN HAMMOU NABIL**, staffs soutien à la recherche (CRAPC) du LGC, pour leur aide précieuse.*

*Je remercie les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail avec leur esprit critique, constructif et commentaires.*

*Je remercie **M<sup>r</sup> ZOUHIR**, de m'avoir fourni le principe actif du paracétamol.*

*Enfin, ma reconnaissance s'adresse à toute l'équipe pédagogique du Département de Génie des procédés de l'Université SaadDahlab de Blida 1, à ma famille, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire, et à tous ceux qui ont cru en nos capacités.*

**MOHAMED-AMINE.**

## Dédicace

---

*Je dédie ce modeste travail*

*Qui sont à l'origine de tous ce que je suis aujourd'hui*

*Et qui ont sacrifié leurs vies pour moi en témoignage de Tous ceux que je*

*Leurs dois :*

*A l'homme qui m'a tant aidé et encouragé celui sacrifié pour me voir réussi.*

*A Mon père que dieu le protège.*

*A la femme qui m'a protégé pendant toute ma vie, et qui a fait tout pour que je devienne ce que je suis, qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse **mon adorable mère.***

*Et au grand amour que je leurs porte.*

*A mes deux chères sœurs et leurs maris.*

*A ma petite sœur.*

*Mes chers nièce et neveux, **MARIA, SALAM, AMOUNA, MAYAR, ABDELAH et MAHDI.** Mes petits d'amour, Vous avez apporté beaucoup de bonheur et de joie à notre famille, que Dieu vous protège et vous garde pour nous. Je vous aime d'un amour indescriptible.*

*Merci à tout...*

**MOHAMED-AMINE.**

### ملخص:

تركز هذه الدراسة على التقييم المقارن لكفاءة التحلل التحفيزي الضوئي لاثنتين من الملوثات ، وهما محلول ملون تم يعتمد على الميثيلين الأزرق ومحلول يعتمد على عقار الباراسيتامول باستخدام جزيئات أكسيد الزنك النانوية وطريقة (Inule Slime و Schinus molle) فحص طريقتين تخليقيتين: نهج أخضر يعتمد على استخدام النباتات ، والتحليل الطيفي (XRD) بانحراف الأشعة السينية ZnO تميزت الجسيمات النانوية المصنعة من كيميائية تقليدية أظهرت النتائج أن والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (FTIR) للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه النانوية التي تم الحصول عليها بالطريقة الخضراء تفوقت على نظيرتها الكيميائية من حيث كفاءة ZnO جزيئات و ZnO-MG النقي و 98.17% و 96% مع ZnO يتحلل الميثيلين الأزرق بعد 60 دقيقة 99.1% مع تحلل الملوثين النقي عند 160 دقيقة هي 88.4% ، ZnO النسبة المئوية لتحلل الباراسيتامول في وجود .على التوالي ZnO-PN الفرق الزمني % و 86.24% على التوالي بعد 240 دقيقة 85.05% و ZnO-MG ومعدل التحلل بواسطة الماء.الأخضر ZnO النقي سريع إلى حد ما مقارنة ب ZnO يعني أن نشاط التحفيز الضوئي

### Résumé :

Cette étude se concentre sur l'évaluation comparative de l'efficacité de la dégradation photo catalytique de deux polluants, à savoir, une solution colorée à base Bleu de Méthylène et une solution à base de médicament, le Paracétamol, en utilisant des nanoparticules de ZnO. Deux méthodes de synthèse ont été examinées : une approche verte basée sur l'utilisation de plantes (Inule visqueuse et Schinus molle) et une méthode chimique conventionnelle. Les nanoparticules de ZnO synthétisées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et spectroscopie UV-Vis. Les résultats ont démontré que les nanoparticules de ZnO obtenues par la méthode verte ont surpassé leur homologue chimique en matière d'efficacité de dégradation des deux polluants. Le Bleu de Méthylène est dégradé au bout de 60 min 99,1% avec le ZnO pur et 98,17% et 96% avec ZnO-MG et ZnO-PN respectivement. Le pourcentage de dégradation du Paracétamol en présence de ZnO pur à 160 min est de 88,4%, le taux de dégradation par ZnO-MG et ZnO-PN sont 85,05% et 86,24% respectivement au bout de 240 min. L'écart du temps signifie que l'activité photo catalytique de ZnO pur est peu rapide par rapport ZnO vert. Ces résultats ouvrent la voie à de futures recherches visant à optimiser les méthodes de synthèse verte des nanoparticules de ZnO et à étendre leurs applications à d'autres composés polluants, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la préservation de la qualité de l'eau.

**Mot clé :** bleu de méthylène, paracétamol, photocatalyseur.

### Abstract:

## Résumé

---

This study focuses on the comparative evaluation of the efficiency of the photocatalytic degradation of two pollutants, namely, a colored solution based on Methylene Blue and a solution based on the drug Paracetamol, using ZnO nanoparticles. Two synthetic methods were examined: a green approach based on the use of plants (Inule slime and Schinusmolle) and a conventional chemical method. The synthesized ZnO nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. The results demonstrated that the ZnO nanoparticles obtained by the green method outperformed their chemical counterpart in terms of degradation efficiency of the two pollutants. Methylene Blue is degraded after 60 min 99.1% with pure ZnO and 98.17% and 96% with ZnO-MG and ZnO-PN respectively. The percentage of paracetamol degradation in the presence of pure ZnO at 160 min is 88.4%, the degradation rate by ZnO-MG and ZnO-PN are 85.05% and 86.24% respectively after 240 min. The time difference means that the photocatalytic activity of pure ZnO is somewhat rapid compared to green ZnO. These results pave the way for future research aimed at optimizing methods for the green synthesis of ZnO nanoparticles and extending their applications to other polluting compounds, thus contributing to the protection of the environment and the preservation of the quality of the water.

**Key word:** methylene blue, paracetamol, photocatalyst.

## Listes des figures

---

- Figure I.1:** Différents types de matériaux.
- Figure I.2:** Structures cristallines possibles du ZnO; les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères blanches représentent des atomes d'oxygène.
- Figure I.3:** Structure würtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.
- Figure I.4:** Structure de bande du ZnO.
- Figure I.5:** Schéma synoptique du principe de la photocatalyse hétérogène.
- Figure I.6:** Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes.
- Figure I.7:** L'état sol.
- Figure I.8:** L'état gel.
- Figure I.9:** Différentes étapes du procédé sol-gel.
- Figure II.1:** La plante d'Inule Visceuse (Magraméne).
- Figure II.2:** L'arbre et les feuilles de Schinus molle.
- Figure II.3:** Préparation des extraits d'Inule visqueuse et Schinus molle.
- Figure II.4:** Étapes de préparation des NPs de ZnO à base d'extrait végétal.
- Figure II.5:** Images d'obtention des NPs de ZnO à base d'extrait végétal.
- Figure II.6:** Les étapes de préparation chimique des NpsZnO.
- Figure II.7:** Modèle tridimensionnel de la molécule de paracétamol.
- Figure II.8:** Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg, Diffraction de Rayons X par une famille de plans atomiques cristallins.
- Figure II.9:** Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse.
- Figure II.10:** Schéma de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du bleu de méthylène.
- Figure III.1:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO pur.
- Figure III.2:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO-MG.
- Figure III.3:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO-PN.
- Figure III.4:** Spectre FT-IR de ZnO pur.
- Figure III.5:** Spectre FT-IR de ZnO-MG.
- Figure III.6:** Spectre FT-IR de ZnO-PN.
- Figure III.7:** Dépendance spectrale de  $(\alpha hv)^2$  et l'énergie de photon ( $hv$ ), utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO pur.
- Figure III.8:** Dépendance spectrale de  $(\alpha hv)^2$  et l'énergie de photon ( $hv$ ), utilisée pour

## Listes des figures

---

estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO-MG.

- Figure III.9:** Dépendance spectrale de  $(\alpha h\nu)^2$  et l'énergie de photon  $(h\nu)$ , utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO-PN
- Figure III.10:** Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.
- Figure III.11:** Courbe d'étalonnage du Paracétamol.
- Figure III.12:** Spectre d'absorption de: a) Paracétamol (242nm) et b) de BM (664 nm).
- Figure III.13:** Dégradation de BM par photolyse (UV).
- Figure III.14:** Dégradation de PC par photolyse (UV).
- Figure III.15:** Le taux de dégradation du paracétamol.
- Figure III.16:** Le taux de dégradation de BM.
- Figure III.17:** Le taux de dégradation de **BM** par adsorption [ZnO pur] = [ZnO- MG] = [ZnO-PN] = 1 g.L<sup>-1</sup>, [BM]=10 mg. L<sup>-1</sup>
- Figure III.18:** Cinétique d'adsorption de BM : [ZnO pur] = [ZnO- MG] [ZnO-PN] = 1 g.L<sup>-1</sup>, [BM] = 10 mg. L<sup>-1</sup>.
- Figure III.19:** Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de BM en fonction du temps et  $\epsilon$  présence de : (a) ZnOpur ;(b) ZnO-MG et (c) ZnO-PN.
- Figure III.20:** Variation du rapport C/C<sub>0</sub> des 3 photocatalyseurs (ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN).
- Figure III.21:** Pourcentage de dégradation du PC en fonctions du temps.
- Figure III.22:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation présence de ZnO pur (1g.L<sup>-1</sup>).
- Figure III.23:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation présence de (ZnO-MG) (1g.L<sup>-1</sup>).
- Figure III.24:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation présence de (ZnO-PN) (1g.L<sup>-1</sup>).
- Figure III.25:** Cinétique de dégradation du BM:[ZnO pur] = [ZnO- MG] =[ZnO-PN] = 1 g.l [BM]=10 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 6,58.
- Figure III.26:** Taux de dégradation photocatalytique du BM: [ZnO pur] = [ZnO-MG] =[ZnO-PN] = 1 g.L<sup>-1</sup>, [BM]=10 mg.L<sup>-1</sup>, pH = 6, 58.
- Figure III.27:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO pur (1g.L<sup>-1</sup>).
- Figure III.28:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-MG) (1g.L<sup>-1</sup>).

## Listes des figures

---

- Figure III.29:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-PN) ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).
- Figure III.30:** Cinétique de dégradation du PC:  $[\text{ZnO pur}] = [\text{ZnO-MG}] = [\text{ZnO-PN}] = 1\text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PC}] = 10\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,8$ .
- Figure III.31:** Taux de dégradation photocatalytique du PC:  $[\text{ZnO pur}] = [\text{ZnO-MG}] = [\text{ZnO-PN}] = 1\text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PC}] = 10\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,8$ .
- Figure III.32:** Effet du pH sur la photodégradation du PC en présence de ZnO pur.
- Figure III.33:** Variation de la concentration résiduelle du PC en présence de ZnO pur, en fonction du pH de la solution aqueuse.

## Listes des figures

---

- Tableau I.1:** Quelques classes thérapeutiques de médicaments.
- Tableau I.2:** Principaux groupements chromophores et auxochromes.
- Tableau I.3:** Paramètres structuraux de la structure hexagonale würtzite de *ZnO*.
- Tableau I.4:** Quelques propriétés électroniques de *ZnO*.
- Tableau I.5:** Applications de l'oxyde de zinc en fonction des secteurs d'activité.
- Tableau II.1:** Propriétés physico-chimiques du BM.
- Tableau II.2:** Propriétés physico-chimiques du Paracétamol.
- Tableau III.1:** Absorbance des solutions du BM en fonction de leurs concentrations.
- Tableau III.2:** Absorbance des solutions du principe actif du PC en fonction de leurs concentrations.

## Listes des abréviations

---

|                              |  |
|------------------------------|--|
| <b>BM:</b>                   | Bleu de Méthylène.                                   |
| <b>PC:</b>                   | Paracétamol.   |
| <b>BV:</b>                   | Bande de valence.                                    |
| <b>BC:</b>                   | Bande de conduction.                                 |
| <b>BI:</b>                   | Bande interdite.                                     |
| <b>SC:</b>                   | Semi-conducteur.                                     |
| <b>MG:</b>                   | Magraméne.   |
| <b>PN:</b>                   | Schinus molle.                                       |
| <b>DI:</b>                   | Eau distillée.                                       |
| <b>Eg:</b>                   | L'énergie de la bande interdit                       |
| <b>NPs:</b>                  | Nanoparticules.                                      |
| <b><math>\lambda</math>:</b> | Lalongueur d'onde.                                   |
| <b>R:</b>                    | Lerendementd'élimination (%).                        |
| <b>POA:</b>                  | Procédés d'oxydation avancés.                        |
| <b>pH:</b>                   | Lepotentiel d'hydrogène.                             |
| <b>UV:</b>                   | Ultra-violet.  |
| <b>ZnO:</b>                  | Oxyde de zinc.                                       |
| <b>TCO:</b>                  | Oxyde Transparent Conducteur.                        |
| <b>PVD:</b>                  | Dépôt en Phase Vapeur.                               |
| <b>COV:</b>                  | Composes organique volatil.                          |
| <b>VBM:</b>                  | L'énergie maximale de la bande de valence des états. |
| <b>DRX:</b>                  | Diffractiondes rayonsX.                              |
| <b>FTIR:</b>                 | Infrarouge à transformée de fourrier.                |
| <b>eV:</b>                   | Électronvolt.  |
| <b>nm:</b>                   | Nanomètre.   |

## Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
| Résumé   |    |
| Listes des figures   |    |
| Listes des tableaux  |    |
| Listes des abréviations  |    |
| <i>Introduction générale</i> .....   | 2  |
| <i>Chapitre I</i> .....  | 3  |
| <i>Synthèse bibliographique</i> .....  | 3  |
| <b>I.1. Introduction</b> .....   | 4  |
| <b>I.2. Pollution des eaux</b> .....   | 4  |
| <b>I.3. Les médicaments</b> .....  | 4  |
| <b>I.3.1. Définition du médicament</b> .....   | 4  |
| <b>I.3.2. La pollution pharmaceutique</b> .....  | 4  |
| <b>I.3.3. Classification des médicaments</b> .....   | 5  |
| <b>I.4. La pollution par les colorants</b> .....   | 6  |
| <b>I.4.1. La molécule d'un colorant</b> .....  | 6  |
| <b>I.4.2. Toxicité des colorants</b> .....   | 6  |
| <b>I.4.3. Impact des colorants sur l'environnement et la santé</b> .....                                   | 7  |
| <b>I.5. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux et colorants</b> ..... | 7  |
| <b>I.5.1. Traitement biologique</b> .....  | 7  |
| <b>I.5.2. Procédés physiques et physico-chimiques</b> .....  | 7  |
| <b>I.5.3. Traitement par les procédés d'oxydation avancée</b> .....  | 8  |
| <b>I.6. Les semi-conducteurs</b> .....   | 8  |
| <b>I.6.1. Bandes d'énergies</b> .....  | 8  |
| <b>I.6.2. Gap direct</b> .....   | 9  |
| <b>I.7. Oxyde de zinc</b> .....  | 9  |
| <b>I.7.1. Propriétés physico-chimiques de <i>ZnO</i></b> .....   | 9  |
| <b>I.7.1.1. Propriétés cristallines</b> .....  | 9  |
| <b>I.7.1.2. Propriétés électroniques</b> .....   | 11 |
| <b>I.7.1.4. Propriétés électriques</b> .....   | 12 |
| <b>I.7.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques</b> .....   | 12 |
| <b>I.7.2. Techniques de Synthèse des nanoparticules de ZnO</b> .....                                       | 13 |
| <b>I.7.2.1. Méthodes physiques</b> .....   | 13 |
| <b>I.7.2.2. Méthodes chimiques</b> .....   | 13 |

## Sommaire

---

|  |    |
|--|----|
| I.7.2.3. Méthodes biologiques (Synthèse verte).....  | 13 |
| I.7.3. Applications de l'oxyde de zinc.....  | 13 |
| I.8. La photocatalyse hétérogène .....   | 15 |
| I.8.1. Définition.....   | 15 |
| I.8.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène.....  | 15 |
| I.8.3. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse .....                                      | 16 |
| I.8.4. Facteurs influençant l'activité photo catalytique.....                                  | 17 |
| I.8.5. Stratégies pour améliorer l'activité photo catalytique .....                            | 17 |
| I.8.5.1. Modification de la structure de bande pour la récolte de la lumière du soleil .....   | 18 |
| I.8.5.2. Systèmes hétérogènes pour une meilleure séparation des charges .....                  | 18 |
| I.8.5.3. Ingénierie des facettes cristallines pour une réactivité photocatalytique élevée..... | 18 |
| I.8.5.4. Contrôle de la morphologie .....  | 19 |
| I.9. La méthode solution-gélification (sol-gel) .....  | 19 |
| I.9.1. Principe de la technique sol-gel .....  | 19 |
| I.9.2. Le sol .....  | 20 |
| I.9.3. Le gel.....   | 20 |
| I.9.4. Voies du procédé sol-gel .....  | 21 |
| I.9.5. Principales étapes de la transition sol-gel.....  | 21 |
| I.9.6. Avantages et inconvénients du sol-gel .....   | 22 |
| I.10. Conclusion .....   | 22 |
| Chapitre II .....  | 23 |
| Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application .....                                  | 23 |
| II.1. Introduction .....   | 24 |
| II.2. Synthèse des nanoparticules à base de ZnO par la méthode Sol-gel .....                   | 24 |
| II.2.1. Les plantes utilisées .....  | 24 |
| II.2.1.1. Inule visqueuse.....   | 24 |
| II.2.1.2. Schinus molle .....  | 25 |
| II.2.2. Synthèse verte et chimique des Nps de ZnO .....  | 26 |
| II.2.2.1. Synthèse verte des NPs de ZnO .....  | 26 |
| II.2.2.2. Synthèse Chimique de ZnO pur .....   | 29 |
| II.3. Choix des polluants modèles .....  | 31 |
| II.1.1. Bleu de méthylène .....  | 31 |
| II.3.1.1. Généralités .....  | 31 |
| II.3.1.2. Propriétés physico-chimiques.....  | 31 |

## Sommaire

---

|   |    |
|---|----|
| II.3.1.3. Toxicité du Bleu de méthylène .....   | 32 |
| II.3.2. Le Paracétamol.....   | 33 |
| II.3.2.1. Généralités .....   | 33 |
| II.3.2.2. Structure et caractères physiques et chimiques du paracétamol .....                   | 33 |
| II.4. Techniques de caractérisation des photocatalyseurs .....                                  | 35 |
| II.4.1. Diffraction des rayons X .....  | 35 |
| II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR .....                            | 35 |
| II.4.3. Spectrophotomètre UV-Visible .....  | 36 |
| II.5. Dispositif expérimentale .....  | 36 |
| II.6. Protocole expérimental .....  | 38 |
| II.6.1 Préparation des solutions de Bleu de Méthylène et Paracétamol .....                      | 38 |
| II.6.2. Cinétique d'adsorption et Photolyse des solutions polluées .....                        | 38 |
| II.6.3. Dégradation photocatalytique.....   | 39 |
| II.6.3.1 Evaluation des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène .....              | 39 |
| II.6.4. Optimisation de pH pour la dégradation de Paracétamol : .....                           | 39 |
| II.7. Conclusion.....   | 40 |
| <i>Chapitre III</i> .....   | 41 |
| <i>Résultats et discussion</i> .....  | 41 |
| III.1. Introduction.....  | 42 |
| III.2. Caractérisation des photocatalyseurs .....   | 42 |
| III.2.1. Diffraction des rayons X.....  | 42 |
| III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....   | 44 |
| III.2.3. Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible .....  | 46 |
| III.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....  | 48 |
| Figure III.12: Spectre d'absorption de : a) Paracétamol (242nm) et b) de BM (664 nm). .....     | 50 |
| III.5. Cinétique Photolyse et Adsorptions des polluants :.....                                  | 50 |
| III.5.1. La Photolyse.....  | 50 |
| Figure III.13: Dégradation de BM par photolyse (UV).....  | 50 |
| Figure III.14: Dégradation de PC par photolyse (UV). .....                                      | 51 |
| Figure III.15: Le taux de dégradation de Paracétamol. ....                                      | 51 |
| Figure III.16: Le taux de dégradation de BM. ....   | 52 |
| III.5.2. Cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène.....                                       | 52 |
| III.5.3. Cinétique d'adsorption de Paracétamol.....   | 54 |
| III.6. Etude de la dégradation par photocatalyse III.6.1. Dégradation du Bleu de Méthylène..... | 55 |

## Sommaire

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.6.2. Dégradation du Paracétamol.....</b>  | <b>59</b> |
| <b>III.6.3. Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la solution de paracétamol.....</b> | <b>62</b> |
| <b>III.7. Conclusion .....</b>   | <b>64</b> |
| <i>Conclusion générale .....</i>   | <i>65</i> |
| <i>Reference Bibliographiques .....</i>  | <i>67</i> |

# *Introduction générale*

## Introduction générale

---

L'eau est une ressource vitale pour la survie de tous les êtres vivants et joue un rôle crucial dans le maintien de l'équilibre environnemental de notre planète. Cependant, la pollution de l'eau constitue une préoccupation mondiale croissante en raison de ses effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Les rejets industriels et domestiques, notamment les eaux usées, contiennent divers polluants tels que les colorants et les produits pharmaceutiques, qui peuvent avoir un impact dévastateur sur l'environnement.

L'objectif de cette étude est d'explorer une approche novatrice pour la dégradation efficace de deux composés problématiques, le bleu de méthylène (un colorant) et le paracétamol (un médicament), présents dans les eaux usées. Pour atteindre cet objectif, nous nous intéressons à l'utilisation des nanoparticules de ZnO, un matériau prometteur, pour leur capacité à dégrader ces polluants.

Une des questions clés de cette étude concerne les méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO. D'une part, nous explorons la synthèse verte, qui utilise des techniques respectueuses de l'environnement et des sources renouvelables pour élaborer les nanoparticules. D'autre part, nous examinons également la synthèse chimique traditionnelle, qui offre une approche plus conventionnelle mais souvent plus coûteuse.

Une comparaison de l'efficacité des nanoparticules de ZnO préparées par synthèse verte et synthèse chimique sera réalisée. Nous évaluons la capacité de ces nanoparticules à dégrader le bleu de méthylène et le paracétamol, en analysant leur performance dans des conditions contrôlées de laboratoire.

En outre, cette étude se penche sur l'impact environnemental des nanoparticules de ZnO. Nous examinons les effets potentiels de leur utilisation sur l'écosystème aquatique et discutons de la pertinence de l'approche verte par rapport à la méthode chimique traditionnelle.

En résumé, ce mémoire vise à étudier la préparation et la caractérisation des nanoparticules de ZnO par synthèse verte et synthèse chimique, ainsi qu'à évaluer leur efficacité dans la dégradation du bleu de méthylène et du paracétamol. L'analyse comparative des résultats obtenus permettra de déterminer la méthode la plus appropriée pour une application respectueuse de l'environnement tout en assurant une efficacité optimale.

La présentation de notre mémoire comprend trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique. Tout d'abord, nous donnons un point de vue général sur la pollution des eaux. Ensuite, nous nous attacherons à détailler les propriétés, les méthodes de synthèse et les principaux domaines d'application de l'oxyde de zinc. Enfin nous présentons un contexte rapide sur l'activité photocatalytique
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode sol-gél (principe, montage) pour la synthèse verte et chimique de photocatalyseur, les conditions

expérimentales ainsi qu'une description des techniques de caractérisations (DRX, UV-Vis, FTIR) utilisées dans cette étude.

- Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations.

Enfin, la conclusion résume l'essentiel de notre travail

# *Chapitre I*

## *Synthèse bibliographique*

## **I.1. Introduction**

L'eau joue un rôle majeur dans le développement économique et social. De plus, elle est un élément classé comme étant une source de vie et est depuis toujours une richesse irremplaçable. Ainsi, sa gestion de manière durable est devenue aujourd'hui indispensable. La qualité de l'eau est par ailleurs affectée par des applications industrielles, agricoles et domestiques qui ont une immense influence sur la détérioration de cette ressource. En effet, des substances d'origine chimique n'ont cessé d'être émises dans l'environnement et peuvent devenir une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine. Par conséquent, pour limiter la pollution, les lois doivent être respectées en fixant des normes pour les substances nocives rejetées dans l'eau [1].

## **I.2. Pollution des eaux**

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques [2]. La pollution peut nuire aux ressources en eau et aux écosystèmes aquatiques. Les principaux polluants comprennent notamment les matières organiques et minérales et les organismes pathogènes rejetés par les eaux usées, les engrais et les pesticides provenant des terres agricoles. Les pluies acides résultant de la pollution de l'air et les métaux lourds libérés par activités minières et industrielles. Toutes ces activités affectent la qualité de l'eau et provoquent des modifications plus ou moins marquées sur les communautés vivantes, particulièrement les macros invertébrées [3].

## **I.3. Les médicaments**

### **I.3.1. Définition du médicament**

Un médicament est défini comme étant une substance ou une composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard de maladies humaines ou animales. Il peut être administré chez l'homme ou chez l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques, en exerçant une action pharmacologique.

### **I.3.2. La pollution pharmaceutique**

Les résidus de médicaments représentent les rejets de médicaments dans l'environnement. Le terme (résidus de médicaments) désigne la molécule mère ainsi que ses métabolites, qu'ils soient issus d'une dégradation biologique après passage dans les reins, le foie ou un autre organe, ou issus d'une transformation dans l'environnement par hydrolyse, photolyse, etc[4]. Si certains médicaments se retrouvent seulement à l'état de traces (exp: Amoxicilline, Érythromycine), d'autres sont capables de rester présents à des taux non négligeables même après traitement de l'eau en station d'épuration

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

et en station de potabilisation (acide salicylique 102 ng/L, Oxazépam 91 ng/L, paracétamol 71 ng/L)[4].

### I.3.3. Classification des médicaments

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme et classes thérapeutiques selon les pathologies traitées. En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allie les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique, Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite [5].

**Tableau I.1 :** Quelques classes thérapeutiques de médicaments [5].

| CLASSE                           | Exemple                                 | CLASSE   | Exemple           |
|----------------------------------|---|--|-------------------|
| -Analgésiques et<br>-Antalgiques | -Aspirine                               | -Anticancéreux                                 | -Cyclophosphamide |
|                                  | -Paracetamol                            |  | -Ifosfamide       |
|                                  | -Phenazone                              | -Anticoagulants                                | -Warfarine        |
|                                  | -Tramadol                               | -Anticonvulsivants                             | -Carbamazépine    |
| -Antiarythmiques                 | -Amiodarone                             | -Anti-diabétiques                              | -Metformine       |
| -Anti-asthmatiques               | -Salbutamol                             | -Antifongiques                                 | -Amphotéricine B  |
| Antibiotiques                    | Aminoglycosides                         | Antigoutteux                                   | Allopurinol       |
|                                  | -Apramycine                             |  |                   |
|                                  | -Kanamycine                             | -Antihistaminiques                             | -Cimetidine       |
|                                  | β-Lactamines,<br>Penicillines           | -Anti-hypertenseurs                            | -Propranolol      |
| -Amoxicilline<br>-Ampicilline    | -Anti-inflammatoires<br>-nonstéroïdiens | -Aspirine<br>-Acide salicylique<br>-Ibuprofène |                   |

## **I.4. La pollution par les colorants**

Actuellement, les colorants sont largement utilisés dans le monde afin de teindre un nombre indéfini de nos objets (l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de fabrication des pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries) [6]. Avant 1956, ces matières étaient essentiellement d'origine naturelle. Avec l'industrialisation et le développement, de nombreux colorants synthétiques sont apparus sur le marché, et ont complétement remplacé ceux d'origine naturelle [6].

### **I.4.1. La molécule d'un colorant**

Un colorant est un composé chimique capable de teindre l'objet désiré d'une manière durable. Sa molécule est composée par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes (intensification de la couleur) et des structures aromatiques conjuguées (un ou plusieurs noyaux benzéniques). Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. [7]

**Tableau I.2:** principaux groupements chromophores et auxochromes [7].

| <b>Groupements chromophores</b>          | <b>Groupement auxochromes</b>                      |
|--|--|
| <b>Azo (-N=N-)</b>                       | Amino (-NH <sub>2</sub> )                          |
| <b>Nitroso (-NO= ou N-OH)</b>            | Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )                  |
| <b>Carbonyl (=C=O)</b>                   | Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |
| <b>Vinyl (-C=C-)</b>                     | Hydroxyl (-OH)                                     |
| <b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH)</b> | Alkoxy (-OR)                                       |
| <b>Sulphure (&gt;C=S)</b>                | Groupements donneurs d'électrons                   |

### **I.4.2. Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe contenant au moins un noyau benzénique. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

Les colorants azoïques sont considérés parmi les contaminants les plus toxiques. En effet, de nombreuses études ont démontré l'effet carcinogène pour l'homme à cause de la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [8]. En 1895, une augmentation du cancer de la vessie a été observée chez les ouvriers de l'industrie de textile due à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [9].

### **1.4.3. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

Sur l'environnement : la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques [10].

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [11].

Les impacts dangereux sur la santé : sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent : Être mutagènes, génotoxiques, entraîner des cancers de la thyroïde, et des tumeurs des glandes surrénales, contenir des substances cancérigènes, avoir des actions sur le système nerveux central, inhibition ou déficit de certaines enzymes et augmentation de la perméabilité intestinale [10].

## **I.5. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux et colorants**

### **I.5.1. Traitement biologique**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [12]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de altérés faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter [13].

### **I.5.2. Procédés physiques et physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [14].

### I.5.3. Traitement par les procédés d'oxydation avancée

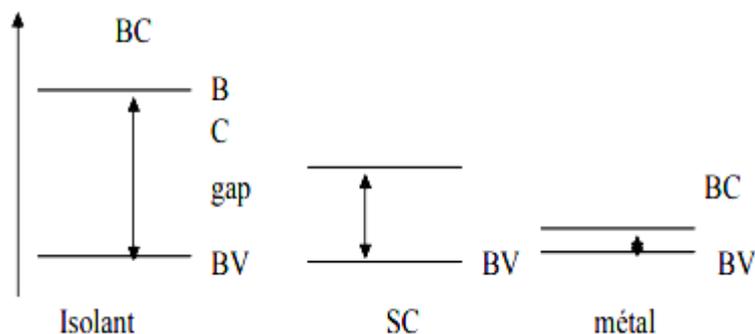
De nombreux travaux portent sur l'utilisation de techniques de dépollution utilisées plutôt en traitement d'eau potable. Ce sont les traitements d'oxydation par l'ozone, par les systèmes induisant des réactions radicalaires : oxydation avancée – ozone/UV – ozone/eau oxygénée – eau oxygénée/UV – réactions de Fenton : fer ferreux, eau oxygénée. Les traitements de photolyse sont aussi utilisables, photolyse directe comme photolyse catalysée. Ce sont tous des traitements de transformation [14]. Certains composés résistant à la biodégradation peuvent aussi résister à certains traitements d'oxydation.

### I.6. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau avec les propriétés électriques d'un isolant, mais la probabilité que les électrons contribuent à la circulation du courant est faible mais suffisamment grande. En d'autres termes, la conductivité d'un semi-conducteur se situe entre celle d'un métal et celle d'un isolant. [15].

#### I.6.1 Bandes d'énergies

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes répartis dans l'espace de façon régulière. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergies dans les Atomes [15].



**Figure. I.1** : Différents types de matériaux

Dans la bande de valence (BV) l'électron est commun à plusieurs atomes. Dans la bande de conduction (BC) l'électron peut circuler librement dans le cristal ; il assure un courant, lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. La bande interdite (BI) est la zone qui sépare les bandes BV et BC, le largeur de cette zone ( $E_g$ ) est appelé communément gap. Elle caractérise les différents types de matériaux.  $E_g$  varie de 0.1eV pour les bons SC à 12 eV pour les isolants. Aux basses températures, les SC purs se conduisent comme des isolants. En revanche, aux hautes températures ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux [16].

## I.6.2. Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde  $k$  [15].

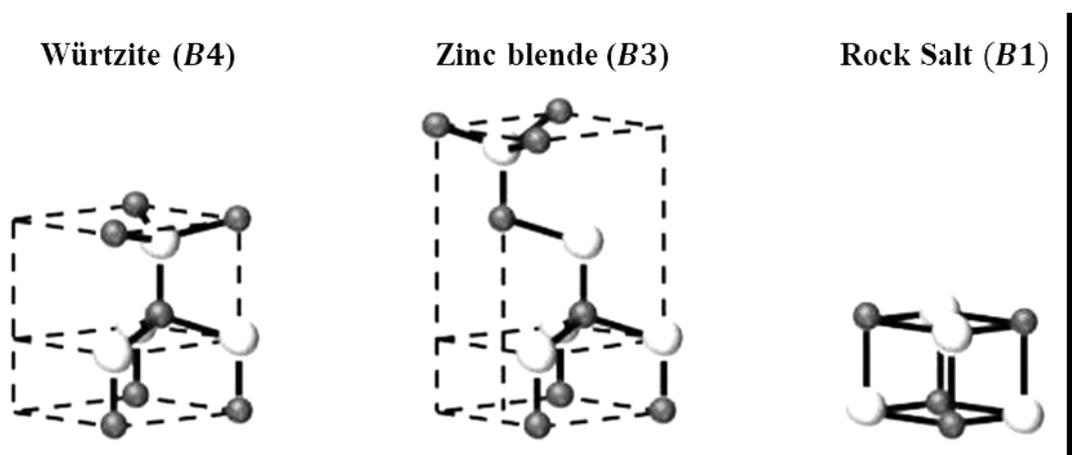
## I.7. Oxyde de zinc

### I.7.1. Propriétés physico-chimiques de **ZnO**

#### I.7.1.1. Propriétés cristallines

##### a) Structure cristalline

L'Oxyde de Zinc ( $ZnO$ ), connu sous le nom de Zincite à l'état naturel, est un semi-conducteur du groupe  $II-VI$  [17]. Il se cristallise en trois phases cristallographiques différentes : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zinc blende), et la phase B1 (Rock Salt), ces structures sont représentées sur la Figure I.2.



**Figure I.2.** Structures cristallines possibles du ZnO ; les sphères grises représentent des atomes de zinc, alors que les sphères blanches représentent des atomes d'oxygène [17].

La structure hexagonale wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au rock salt et zinc blende. La structure zinc blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique. Alors que la structure rock salt (*type NaCl*) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10–15 *GPa*) est appliquée sur la structure wurtzite [17].

##### b) Structure wurtzite

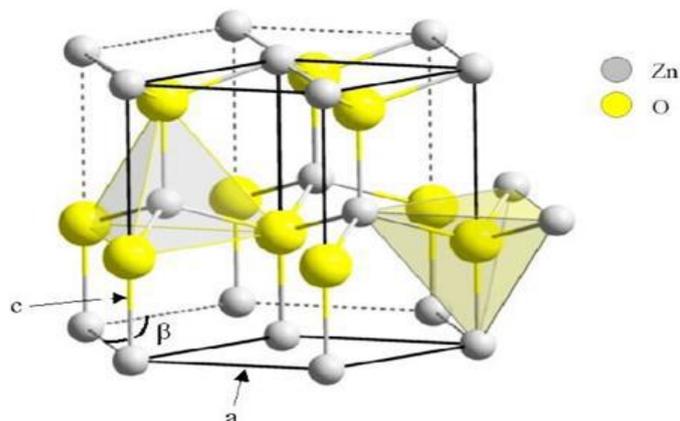
La structure wurtzite de ZnO a une maille élémentaire hexagonale de groupe d'espace  $P63mc$  ( $n^\circ 186$ ,  $= 2$ ). Les paramètres de maille sont : ( $a = b = 3,250 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,206 \text{ \AA}$ ,  $\text{et } \beta = 120^\circ$ ) [18], ces paramètres présentent dans le  $c/a$  parfait un ratio de  $c/a = \sqrt{8/3} \approx 1.633$ . De plus, la structure wurtzite est construite par l'empilement successif de plans de zinc et d'oxygène de type ( $ABAB$ ), selon la direction  $[0002]$  appelé également *l'axe -c*, qu'est l'axe préférentiel de croissance cristalline.

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

L'absence d'un centre de symétrie confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques à cette forme cristallographique.

La cellule unitaire est également constituée de 4-atomes, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre, comme illustré sur la Figure I.3. Leurs positions sont :

- Deux atomes de *Zn* occupant les sites : (0,0,0) et (1/3,2/3,1/2).
- Deux atomes de *O* occupant les sites : (0,0,3/8) et (1/3,2/3,7/8).



**Figure I.3.** Structure wurtzite du *ZnO* montrant la coordination tétraédrique de *Zn* et *O* [18].

D'après le tableau I.1, les valeurs des rayons ioniques du *cation /anion* et les distances interarticulaires indiquent que les atomes de *Zn* et de *O* n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de rayon voisinant 0,95Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de *Zn* en excès puissent se loger dans ces espaces, c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de *ZnO* (de conductivité, de photoconductivité, de luminescence...etc) [18].

**Tableau I.3.** Paramètres structuraux de la structure hexagonale wurtzite de *ZnO* [19].

| Réseau  | Structure hexagonal wurtzite   |
|---|--|
| Paramètres de maille  | $a = 3,2499 \text{ \AA}$<br>$c = 5,2060 \text{ \AA}$<br>$c/a = 1,6019$   |
| Distance interréticulaire entre <b>O<sup>2-</sup> et Zn<sup>2+</sup></b> (les plus proches voisins) | Suivant l'axe $c: d = 1,96 \text{ \AA}$<br>Pour les trois autres : $d = 1,98 \text{ \AA}$  |
| Rayon ionique pour une coordination tétraédrique Liaison covalente Liaison ionique                  | $Zn_{\text{neutre}} = 1,31 \text{ \AA}$ , $O_{\text{neutre}} = 0,66 \text{ \AA}$<br>$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ , $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ |

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

### I.7.1.2. Propriétés électroniques

Lorsque l'oxygène O et le zinc Zn se lie dans le matériau ils forment un semi-conducteur du ZnO et la réaction de formation est la suivante :



On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et de zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la zone de conduction de semi-conducteur du ZnO [20].

La figure I.5 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Les états remplis supérieurs s'appellent la bande de valence (BV) et l'énergie maximale de la bande de valence des états s'appelle le VBM. La bande la plus basse des états vides au-dessus de l'espace est appelée la bande de conduction (BC), avec le point le plus bas dans cette bande appelée CBM. De plus, il existe six bandes résultantes des états 2p de l'oxygène, et deux qui proviennent des états 4s du zinc [21].

D'autre part, l'écart de bande optique entre les bandes occupées et les bandes vides (c'est-à-dire entre  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_1$ ) est appelé la largeur de la bande interdite ou aussi le gap optique, qui est estimé par  $E_g = 3,37 \text{ eV}$  à la température ambiante. Le maximum de la (BV) et le minimum de la (BC) coïncident à  $k = 0$ , le point  $\Gamma$ , ce qui indique que ZnO est un semi-conducteur à gap direct.

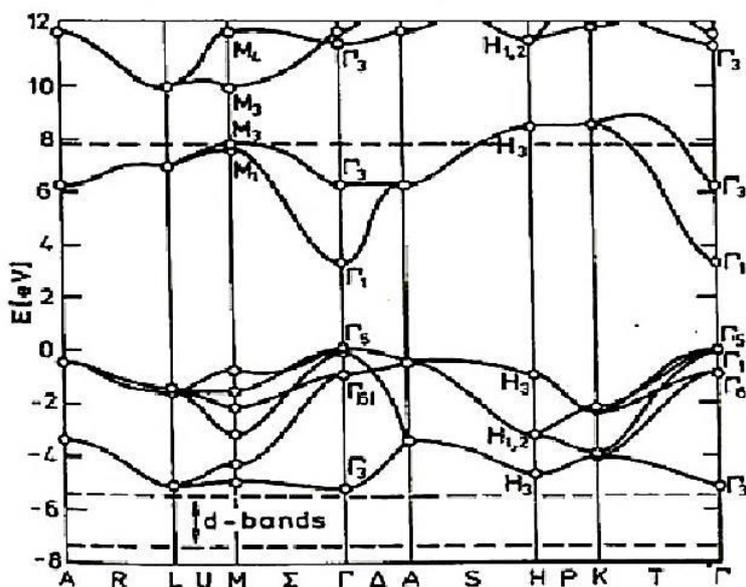


Figure I.4. Structure de bande du ZnO [21].

Résumons dans le tableau ci-dessous, quelques propriétés électroniques de ZnO.

**Tableau I.4.** Quelques propriétés électroniques de *ZnO* [22].

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| <b>Nature de la bande interdite</b>  | <b>Directe</b>                            |
| <b>Le gap à 300 °C</b>               | 3.37 eV                                   |
| <b>Type de conductivité</b>          | N   |
| <b>Masse effective des électrons</b> | 0.28                                      |
| <b>Masse effective des trous</b>     | 0.6                                       |
| <b>Densité d'états dans BC</b>       | $3.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$     |
| <b>Densité d'états dans BV</b>       | $1.16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$     |
| <b>Résistivité maximale</b>          | 106 $\Omega \cdot \text{cm}$              |
| <b>Résistivité minimale</b>          | 10 <sup>-1</sup> $\Omega \cdot \text{cm}$ |

#### I.7.1.4. Propriétés électriques

Le ZnO est un semi-conducteur systématiquement de type ndû à un excès d'électrons, quel que soit le procédé de croissance utilisé. Cette conductivité de type nest dans la littérature à la fois attribuée à des défauts intrinsèques et extrinsèques.

L'oxyde de zinc possède une structure électronique avec une large bande interdite (3,37 eV) à température ambiante. En raison de cette valeur élevée, le cristal de ZnO parfait posséderait un caractère isolant. Cependant, il est possible de modifier largement ses propriétés électriques par :

- **Le mode de préparation** : en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène (déviation de la stoechiométrie). Ces interstitiels de zinc et ces lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons.
- **Le dopage** : en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente. Les éléments de la colonne III et les terres rares (Remplaçant Zn, comme Er, d... etc) ou de la colonne VII (remplaçant O) se comportent comme donneurs d'électrons.

#### I.7.1.6. Propriétés chimiques et catalytiques

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique composé d'oxygène et de zinc de formule chimique ZnO, corps ionique pigment blanc stable, il n'absorbe pas le dioxyde de carbone de l'air et il est quasi insoluble dans l'eau pure. De plus, le ZnO est amphotère, c'est-à-dire qu'il présente à la fois des propriétés acides et basiques [23]. ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à environ 1975 °C, ce qui reflète sa grande stabilité. Par contre le chauffage (à environ 950, °C) en présence de

carbone implique la réduction de l'oxyde contenu dans le métal, ce dernier étant plus volatile que l'oxyde [24].

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'oxyde de zinc possède aussi des propriétés catalytiques. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface, de ces défauts (lacunes, atomes en positions interstitiels) et du dopage [24].

### **I.7.2. Techniques de Synthèse des nanoparticules de ZnO**

Il existe plusieurs méthodes différentes qui peuvent être utilisées pour synthétiser des nanoparticules. Ces méthodes peuvent être divisées en trois types : les méthodes chimiques, physiques et biologiques.

#### **I.7.2.1. Méthodes physiques**

Les méthodes physiques, sont des méthodes dites « Top-Down », car elles partent généralement du matériau massif pour aller vers les plus petites tailles. Ces méthodes nécessitent l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : technique d'ablation laser, broyage à boulets à haute énergie, dépôt en phase vapeur (*PVD*), dépôt par évaporation thermique, l'épitaxie par jets moléculaires et dépôt par ablation laser [25].

#### **I.7.2.2. Méthodes chimiques**

Les méthodes chimiques, quant à elles, sont dites « Bottom-Up », car elles partent de molécules et utilisent les atomes métalliques comme briques de construction des particules, et elles ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre. Les méthodes les plus pertinentes et les plus rencontrées dans la littérature sont : spray pyrolyse, sol-gel, synthèse par voie organométallique, précipitation, électrodéposition, solvothermale, sonochimie et la méthode hydrothermale [25].

#### **I.7.2.3. Méthodes biologiques (Synthèse verte)**

L'utilisation de la synthèse verte pour préparer des nanoparticules est actuellement très importante, en raison de l'utilisation de moins de produits chimiques (toxiques et pollués) et de moins d'énergie. Un certain nombre de fragments naturels tels que les plantes, les champignons, les algues, les bactéries et les virus sont utilisés pour synthétiser le ZnO [26].

### **I.7.3. Applications de l'oxyde de zinc**

Le ZnO est un matériau multifonctionnel, il est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés de ZnO paraissent les plus

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

prometteuses. Dans ce qui suit, nous citons quelques-unes de ses principales applications avec leurs secteurs d'activité (Tableau I.5).

**Tableau I.5.** Applications de l'oxyde de zinc en fonction des secteurs d'activité [27].

| <b>SECTEURS<br/>D'ACTIVITÉ</b>                                   | <b>EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET<br/>POTENTIELLES</b>   |
|--|--|
| <b>Electronique,<br/>optoélectroniques et<br/>communications</b> | Cellules solaires; capteurs de gaz; dispositifs de surface à ondes acoustiques (SAW); diodes émettrices de lumière (LED); transistor à effet de champ; lasers UV; mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés;; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides; technologies sans fil; |
| <b>Agroalimentaire</b>   | Emballages actifs; additifs; colorants, anti-agglomérants; émulsifiants.   |
| <b>Chimie et matériaux</b>                                       | Pigments;charges; poudres céramiques; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multi-fonctionnels; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants.   |
| <b>Construction</b>  | Ciments autonettoyants et anti-pollutions; vitrages autonettoyants et antisalissures; peintures; vernis; colles; mastics.  |
| <b>Pharmacie et santé</b>  | Médicaments et agents actifs; surfaces adhésives médicales; anti-allergènes; anticancéreuses; antidiabétiques; antibactériennes; antifongiques et anti-inflammatoire.  |
| <b>Cosmétique</b>  | Crèmes solaires transparentes; pâtes à dentifrice abrasives; maquillage avec une meilleure tenue.  |
| <b>Énergie</b>   | Cellules photovoltaïques nouvelle génération; nouveaux types de batteries; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces; entreposage d'hydrogène combustible.   |
| <b>Environnement et<br/>écologie</b>                             | Diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables; analyseurs chimiques spécifiques.  |
| <b>Défense</b>   | Capteurs d'agents chimiques et biologiques; systèmes de surveillance miniaturisée; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.   |

## I.8. La photocatalyse hétérogène

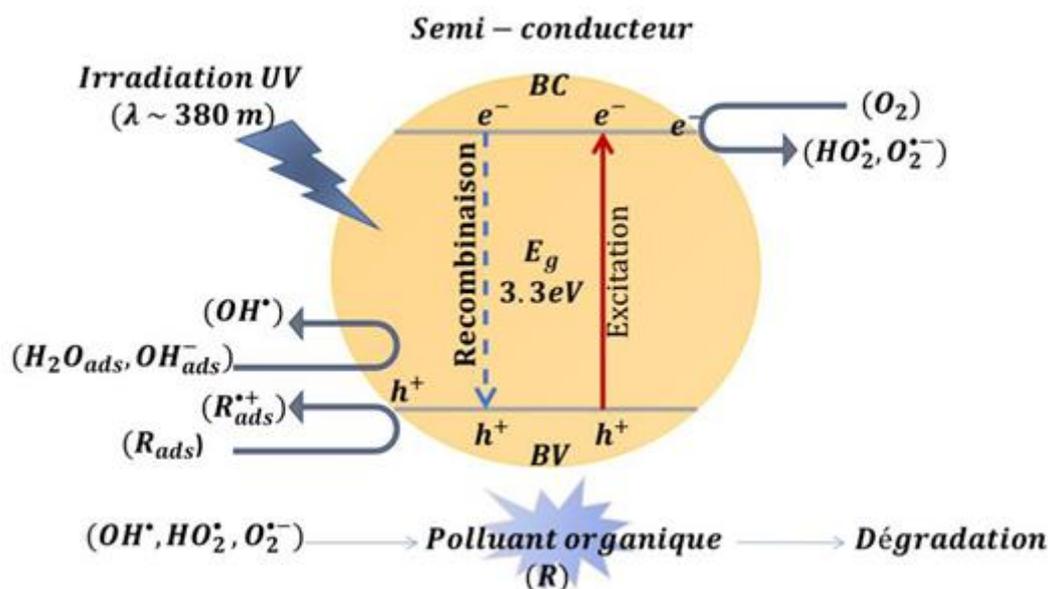
### I.8.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle comprend la dégradation de plusieurs composés organiques sources de pollution, tels que : les colorants, les solvants, les engrais, les pesticides, les composés organiques volatils (COV), etc. Cette dégradation peut être complète (minéralisation complète des contaminants) ou partielle (production de produits intermédiaires). En fait, le terme photocatalyse est plus large, il n'est pas basé sur la catalyse de la lumière, mais sur l'accélération de photo réactions basée sur la présence d'un catalyseur. Le terme photo réaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou réaction photo activée [28].

### I.8.2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la bande de conduction (BC) et de trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence (BV) du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde ( $\lambda$ ) supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ). Les charges ( $e^-$ ,  $v^+$ ) migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés, selon des réactions d'oxydation et réduction [29].

L'activation du semi-conducteur (ZnO pour notre cas) se fait par absorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite (3,37 eV) (Figure I.5).



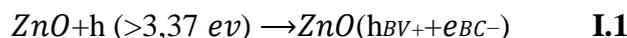
**Figure I.5.** Schéma synoptique du principe de la photocatalyse hétérogène.

Le processus se fait en quatre étapes successives :

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

---

**a) Production de paires électron / trou :** Sous excitation lumineuse, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du ZnO passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence (Réaction I.1).

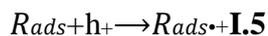
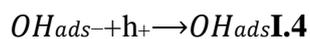
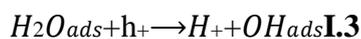


**b) Recombinaison paires électron / trou :** Ces paires (électron/trou) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes en libérant de la chaleur (Réaction I.2) [30].

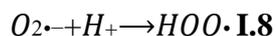


**c) Réactions d'oxydation et de réduction**

**- Oxydation** En présence d'eau, les trous ( $h^+$ ) peuvent réagir avec des donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du semi-conducteur pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $OH^\bullet$  (potentiel d'oxydation 2,8 eV) et  $R^\bullet$  (Réactions I.3, I.4, I.5) [31].



**-Reduction** Les ( $e^-$ ) réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite  $H_2O_2$  (Réactions I.6, I.7, I.8).



**d) Dégradation des molécules organiques :** Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photo-catalytique. Les radicaux formés ( $OH^\bullet$ ,  $O_2^\bullet$ ,  $HOO^\bullet$ ) réagissent avec la molécule de polluant qui conduit à sa décomposition complète et sa transformation en dioxyde de carbone  $CO_2$  et d'eau  $H_2O$ .

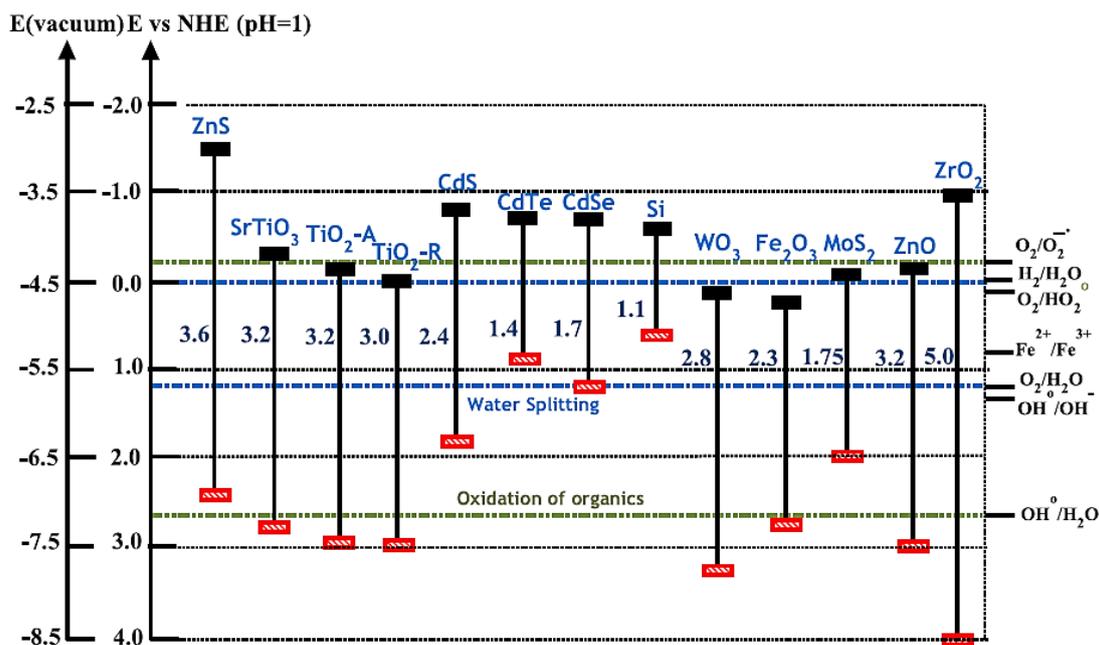
### I.8.3. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Plusieurs oxydes métalliques ( $TiO_2$ ,  $nO$ ,  $WO_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $SrTiO_3$ ) et les chalcogènes métalliques ( $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ ,  $WS_2$ ,  $MoS_2$ ) peuvent être utilisés comme photo catalyseurs. Cependant, selon l'exigence thermodynamique, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du semi-conducteur doivent être positionnés de manière à ce que le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles  $OH^\bullet/H_2O$  (2,80 V) et le potentiel de réduction des radicaux superoxydes  $O_2/O_2^{\bullet-}$  (-0,28V), se situent bien dans la bande interdite (B). En d'autres termes, le potentiel redox du trou (BV) doit

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui de l'électron (BC) doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes [32].

La figure I.6 représente le diagramme de structure de bande de différents matériaux, ainsi que les potentiels des couples redox. Il est clair que *TiO<sub>2</sub>*, *nO*, *SrTiO<sub>3</sub>* et *ZrO<sub>2</sub>* présentent des positions de bande interdite les plus favorables comparés à d'autres matériaux pour la dégradation de polluants organiques.



**Figure I.6.** Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes [33].

### I.8.4. Facteurs influençant l'activité photo catalytique

L'efficacité du processus photo catalytique de dégradation dépend de plusieurs facteurs [45, 48] tels que : la structure moléculaire et la structure cristalline du catalyseur, la dose du catalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH de la solution, les accepteurs des électrons *KBrO<sub>3</sub>*, *O<sub>2</sub>*, *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, la taille des particules, l'intensité lumineuse et le type d'irradiation.

### I.8.5. Stratégies pour améliorer l'activité photo catalytique

Les oxydes métalliques semi-conducteurs tels que *TiO<sub>2</sub>* et *ZnO*, ont émergé en tant que photo catalyseurs révolutionnaires en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Mais l'efficacité du photocatalyseur solaire est encore plus faible en raison de certains défis associés au semi-conducteur. Dans le cas de *ZnO* trois facteurs ont limité sa large utilisation dans le domaine de la photocatalyse solaire [34] :

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

---

- Sa bande interdite 3,30 eV (380 nm), il utilise alors 3–4 % de la lumière du spectre solaire
- Les paires électron-trou générées par irradiation UV, se recombinent facilement ; ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photo-dégradation des polluants organiques.
- L'instabilité chimique.

Différentes stratégies ont été appliquées pour améliorer l'activité photocatalytique d'un photocatalyseur semi-conducteur, qui sont discutés ci-dessous.

### **I.8.5.1. Modification de la structure de bande pour la récolte de la lumière du soleil**

Une impureté dans le semi-conducteur peut introduire des états électroniques localisés entre la (BV) et la (BC), ce qui réduit la bande interdite (BI) et par conséquent, la longueur d'onde d'absorption de la lumière est décalée vers la région visible en fonction du niveau de dopage et des propriétés de dopant (l'élément chimique). La modification de la structure de bande pour la collecte de lumière dans un seul semi-conducteur est également possible en formant une interface d'homo-jonction du semi-conducteur avec un méthode de synthèse contrôlée [35].

### **I.8.5.2. Systèmes hétérogènes pour une meilleure séparation des charges**

Pour surmonter les défis du système photocatalytique, la construction d'une hétérojonction avec des métaux nobles et d'autres oxydes semi-conducteurs est largement utilisée. L'hétérojonction peut présenter divers avantages: (1) améliorer l'absorption de la lumière en sensibilisant le matériau à bande interdite élevée, (2) séparation de charge efficace grâce au jonction  $p-n$  (semi-conducteur / semi-conducteur) ou à la jonction *Schottky* (métal / semi-conducteur), et (3) amélioration de la stabilité du photocatalyseur grâce à une passivation de surface appropriée, qui protège la surface pour une réaction électrochimique directe et une réaction secondaire qui peuvent provoquer une dégradation du catalyseur[35].

### **I.8.5.3. Ingénierie des facettes cristallines pour une réactivité photocatalytique élevée**

Les facettes cristallines du semi-conducteur peuvent affecter l'activité photocatalytique car l'adsorption et la désorption des molécules de réactif, et le transfert de charge entre les électrons photo-excités et les molécules de réactif dépendent de l'arrangement atomique de surface et l'arrangement atomique de surface change avec les facettes cristallines dans différentes orientations. La présence de facettes cristallines sélectives dépend de l'énergie libre de surface de la facette. Cependant, la synthèse d'une facette sélective d'un semi-conducteur est très crucial car cela dépend de différents paramètres comme les concentrations de précurseur et d'agent de contrôle morphologique et le temps de réaction pour obtenir l'énergie de surface requise. Les facettes avec un

pourcentage plus élevé d'atomes sous-coordonnés sont généralement plus réactifs dans les réactions [35].

#### **I.8.5.4. Contrôle de la morphologie**

Il est évident que la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est élevée et, par conséquent, le nombre de sites actifs est plus élevée. Mais une taille de particule plus petite ne peut pas toujours montrer un taux catalytique efficace. La morphologie des particules peut également affecter sur la surface et donc l'activité du système. Pour faire migrer les charges de la particule centrale vers la surface, un gradient de concentration approprié est nécessaire, étroitement lié à la morphologie, structure et propriétés de surface. Les nanostructures unidimensionnelles (1D) telles que les fils et les tubes ont montré une amélioration considérable de l'activité photocatalytique[35].

### **I.9. La méthode solution-gélification (sol-gel)**

#### **I.9.1. Principe de la technique sol-gel**

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces constituées d'empilement de nanoparticules et nano grains d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse [36]. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de la température ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement [37]. Le terme «sol-gel », correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Le procédé est basé sur la transformation en phase solide en utilisant des précurseurs en phase liquide. Cette technique présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, et aussi de contrôler la morphologie des objets synthétisés, on peut obtenir différentes configurations: monolithes, films minces, fibres et poudres, ainsi que, l'élaboration de toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux sans passer par la fusion, et cela se fait par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solutions peu toxiques. Le procédé sol-gel permet d'apporter des modifications sur les propriétés des matériaux en agissant les paramètres d'élaboration qui influent directement sur sa structure [38].

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

---

Ces multiples avantages ont rendu cette technique très attractive dans des domaines technologiques, comme l'optique, l'électronique, les adsorbants, les catalyseurs, les membranes et les biomatériaux [39].

### I.9.2. Le sol

C'est une dispersion stable de particules colloïdales en suspension dans un liquide (Figure I.7). Ces particules colloïdales sont des particules solides, dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique) [40].

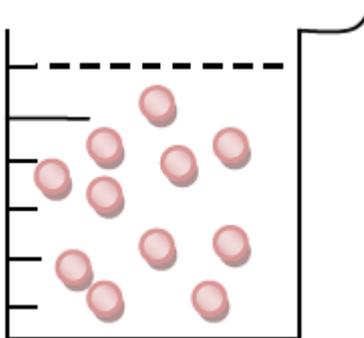


Figure I.7: L'état sol.

### I.9.3. Le gel

C'est un réseau semi-rigide et réticulé, présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau. Donc le gel est une substance qui contient un squelette solide continu, dans lequel est emprisonnée une phase liquide continue, en d'autres termes, la viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant (Figure I.8). Si le liquide est de l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel, et si c'est de l'alcool on parle d'alcogel.

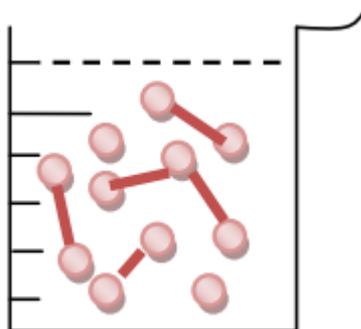


Figure I.8: L'état gel.

## Chapitre I

### Synthèse Bibliographique

Les précurseurs sont des monomères liquides ou solides, ce sont les constituants du sol, ils peuvent exister sous deux formes, soit des particules colloïdales (sels métalliques) dispersées dans un liquide aqueux, soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant organique. Dans les deux cas on aura polycondensation de ces espèces pour former un réseau tridimensionnel conduisant à un gel, mais dans des conditions très différentes pour chaque famille de précurseurs. Donc en fonction du type de précurseurs on distingue deux familles de gels : les gels colloïdaux et les gels polymériques [41].

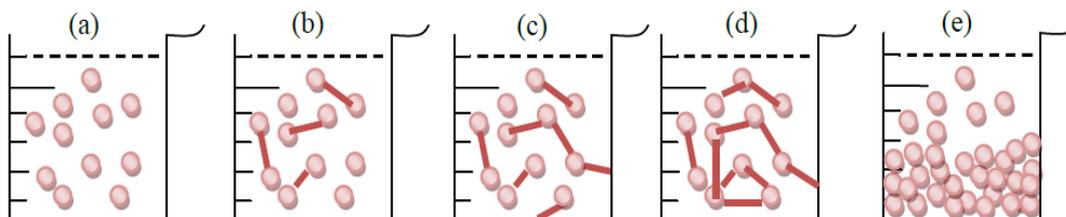
#### I.9.4. Voies du procédé sol-gel

Selon la nature des précurseurs, moléculaires utilisés dans la préparation du sol, c.-à-d. : des sels métalliques dans des solutions aqueuses ou des alcoolates métalliques dans des solvants organiques. On peut distinguer deux voies du procédé sol-gel : la voie colloïdale (ou inorganique) et la voie polymérique (ou métal-organique) [42,43].

#### I.9.5. Principales étapes de la transition sol-gel

La première étape consiste alors à une solution homogène d'alcoxy dissoute dans un solvant (a). L'hydrolyse de ces derniers en présence d'eau et d'un catalyseur conduit à des Zincolates  $[\text{RO-Zn-OH}]$ . Au début, des particules colloïdales se forment, c'est l'état «sol» (b). Ces entités réagissent entre elles par réaction de condensation pour former des Zincoxanes  $[\text{RO-Zn-OR}]$  [44]. Avec le temps la viscosité de la solution commence à augmenter au fur et à mesure jusqu'à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini piégeant le solvant qu'on appelle gel (c) (Figure I.9).

Dans cet état, le maillage est très souple, et les particules non encore liées au gel peuvent continuer à diffuser et à réagir par condensation. La troisième étape correspond à un gel plus dense, où toutes les espèces réagissent entre elles. Cette partie de la transformation sol-gel peut durer plusieurs jours (d). Le solvant ensuite est éliminé pour donner le matériau final sous forme de poudre qu'on appelle xérogèle (e).



**Figure I.9:** Différentes étapes du procédé sol-gel.

### **I.9.6. Avantages et inconvénients du sol-gel**

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- ❖ Une meilleure pureté ;
- ❖ Une meilleure homogénéité ;
- ❖ Une distribution de taille des particules pouvant être très réduite (échelle nanométrique).
- ❖ Des températures de préparation plus basse, au lieu de passer par la fusion, avec les autres méthodes ;
- ❖ La possibilité de déposer sur des substrats de grande taille et de forme complexe ;
- ❖ L'adaptation de plusieurs mises en forme tels que : les couches minces, les poudres monolithes et les fibres ;
- ❖ On obtient des matériaux totalement originaux, les hybrides organon-minéraux, de véritable nan composite, dans lesquels des espèces organiques et métalliques sont mélangés à l'échelle moléculaire [45].

Des inconvénients viennent cependant freiner le développement du procédé sol-gel :

- ❖ Le prix élevé des précurseurs de synthèse ;
- ❖ Les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de poudre.
- ❖ Le problème de manipulation de grandes quantités de solvants ;
- ❖ Certains composés chimiques sont dangereux pour la santé humaine [46].

### **I.10. Conclusion**

En conclusion, cette étude bibliographique nous a permis d'explorer un domaine crucial de la science environnementale : la lutte contre la pollution de l'eau. Dans un premier temps, nous avons abordé le problème global de la pollution des eaux, un enjeu majeur qui touche de nombreuses régions du monde. La dégradation de la qualité de l'eau due à divers polluants constitue une menace sérieuse pour l'écosystème aquatique ainsi que pour la santé humaine.

Ensuite, nous nous sommes penchés sur l'oxyde de zinc (ZnO), un matériau semi-conducteur aux propriétés exceptionnelles, qui a suscité un intérêt croissant dans la recherche sur la purification de l'eau. Nous avons examiné en détail ses caractéristiques, notamment sa structure cristalline, ses propriétés optiques, électriques et sa capacité à agir en tant que photocatalyseur. Le ZnO présente un grand potentiel pour dégrader efficacement divers polluants organiques et inorganiques dans l'eau sous l'influence de la lumière solaire ou de sources lumineuses artificielles.

# Chapitre II

## Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application

## **II.1. Introduction**

Nous allons décrire dans cette partie le procédé d'élaboration des photo catalyseurs de ZnO, leurs techniques de caractérisation et leurs applications en photocatalyse, pour la dégradation de solutions aqueuses à base d'un colorant et d'un médicament. Les polluants choisis pour cette étude sont : le Bleu de méthylène et le Paracétamol. Ces polluants existent dans les eaux usées industrielles, issue respectivement des industries textiles et pharmaceutiques.

## **II.2. Synthèse des nanoparticules à base de ZnO par la méthode Sol-gel**

### **II.2.1. Les plantes utilisées**

Dans ce travail, le choix est porté sur deux plantes pour synthétiser des nanoparticules (Nps) de ZnO.

#### **II.2.1.1. Inule visqueuse**

L'Inule visqueuse (*Inula viscosa*) est une plante médicinale appartenant à la famille des Asteraceae (Figure II.1). Elle est connue pour ses propriétés thérapeutiques et est largement utilisée dans la médecine traditionnelle. Cependant, récemment, des études ont révélé le potentiel de cette plante en tant que matière première pour la synthèse verte de nanoparticules de ZnO avec des propriétés photocatalytiques[47].

Les composés bioactifs présents dans l'Inule visqueuse, tels que les polyphénols, les flavonoïdes et les terpénoïdes, jouent un rôle crucial dans la synthèse et la stabilisation des nanoparticules de ZnO. Ces composés agissent comme des agents réducteurs, aidant ainsi à la formation et à la croissance contrôlée des nanoparticules.

Les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de l'Inule visqueuse présentent des caractéristiques uniques qui en font d'excellents photocatalyseurs. Elles possèdent une grande surface spécifique, ce qui permet une plus grande interaction avec les polluants pharmaceutiques dans les eaux contaminées. De plus, leur large bande d'absorption dans le spectre UV leur confère une grande efficacité d'activation photocatalytique.

L'utilisation de l'Inule visqueuse comme matière première dans la synthèse de nanoparticules de ZnO offre des avantages écologiques en réduisant la dépendance vis-à-vis des procédés chimiques traditionnels et en utilisant des sources renouvelables. Cela contribue à la promotion de la chimie verte et durable dans le domaine de la photo catalyse [48].



**Figure II.1:** La plante d'InuleVisceuse (Magraméne).

#### **II.2.1.2. Schinus molle**

Schinus molle, communément appelé "Poivre Rose" ou "Arbre à faux-poivrier" (Figure II.2), est un arbre originaire d'Amérique du Sud. Il est connu pour ses propriétés médicinales et aromatiques. De plus, des études récentes ont mis en évidence le potentiel de Schinus molle dans la synthèse verte de nanoparticules de ZnO pour des applications photocatalytiques[49].

Les extraits de Schinus molle contiennent des composés bioactifs tels que les polyphénols, les flavonoïdes et les terpénoïdes, qui jouent un rôle clé dans la synthèse des nanoparticules de ZnO. Ces composés agissent comme des agents réducteurs et des stabilisateurs, favorisant la formation et la croissance contrôlée des nanoparticules.

La présence de groupements fonctionnels dans les composés bioactifs de Schinus molle, tels que les groupes hydroxyles et les groupes phénoliques, favorise la liaison avec les ions de zinc, permettant ainsi la formation de nanoparticules de ZnO. De plus, ces composés organiques contribuent à la stabilisation des nanoparticules, empêchant leur agrégation et assurant leur dispersion homogène. Les nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de Schinus molle présentent des propriétés photocatalytiques remarquables. Leur grande surface spécifique leur confère une excellente capacité d'adsorption des polluants pharmaceutiques présents dans les eaux contaminées[50].



**Figure II.2:** L'arbre et les feuillées de Schinus molle.

## **II.2.2. Synthèse verte et chimique des Nps de ZnO**

### **II.2.2.1. Synthèse verte des NPs de ZnO**

#### **a) Préparation de l'extrait des feuilles de l'Inule visqueuse et Schinus molle**

Les feuilles d'Inule visqueuse et Schinus molle ont été prélevées de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA 1,

Les feuilles des deux plantes ont été lavées soigneusement à l'eau distillée, puis séchées à 110°C pour élimination de l'eau. Les feuilles ont été ensuite broyées pour obtenir des particules d'une taille inférieure à 0,5 mm.

3 g de feuilles (Inule visqueuse ou Schinus molle) ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée. Le mélange a été porté à ébullition pendant environ 1 heure (Figure II.3), puis filtré à l'aide du papier filtre. Cette solution obtenue, a été conservée dans le réfrigérateur pour être utilisée dans la synthèse des NPs de ZnO. Ces extraits contiennent de nombreux constituants biologiques tels que : les alcaloïdes, les flavonoïdes, les phénols, l'acide gallique et les acides aminés, en tant qu'agent réducteur et stabilisateur[61]. La valeur du pH de l'extrait d'Inule visqueuse et Schinus molle se situe respectivement entre 4,2 et 4,6, ce qui est de nature acide et reflète la présence de nombreux acides aminés.



**Figure II.3:**Préparation des extraits d'Inule visqueuse et Schinus molle.

### **b) Synthèse verte du photocatalyseur ZnO**

Une solution mère de Zn 0,25M a été préparée en dissolvant 4,5 g d'acétate de zinc dans 100 ml d'eau DI avec une agitation continue. Ensuite, 40 ml de les extraits végétal préparé ont été ajoutés à la solution mère d'acétate de zinc en agitant constamment et en chauffant à 60 °C pendant 4 heures. La solution résultante a été évaporée sur une plaque chauffante et résidu solide a été calciné à l'aide d'un four tubulaire pendant 4 heures à 400 °C, pour éliminer les impuretés et la matière organique. Après cette procédure, les changements de couleur vers le blanc indiquent la formation de NPs de ZnO[61]La procédure de synthèse est illustrée par les figures II.4 et II.5.

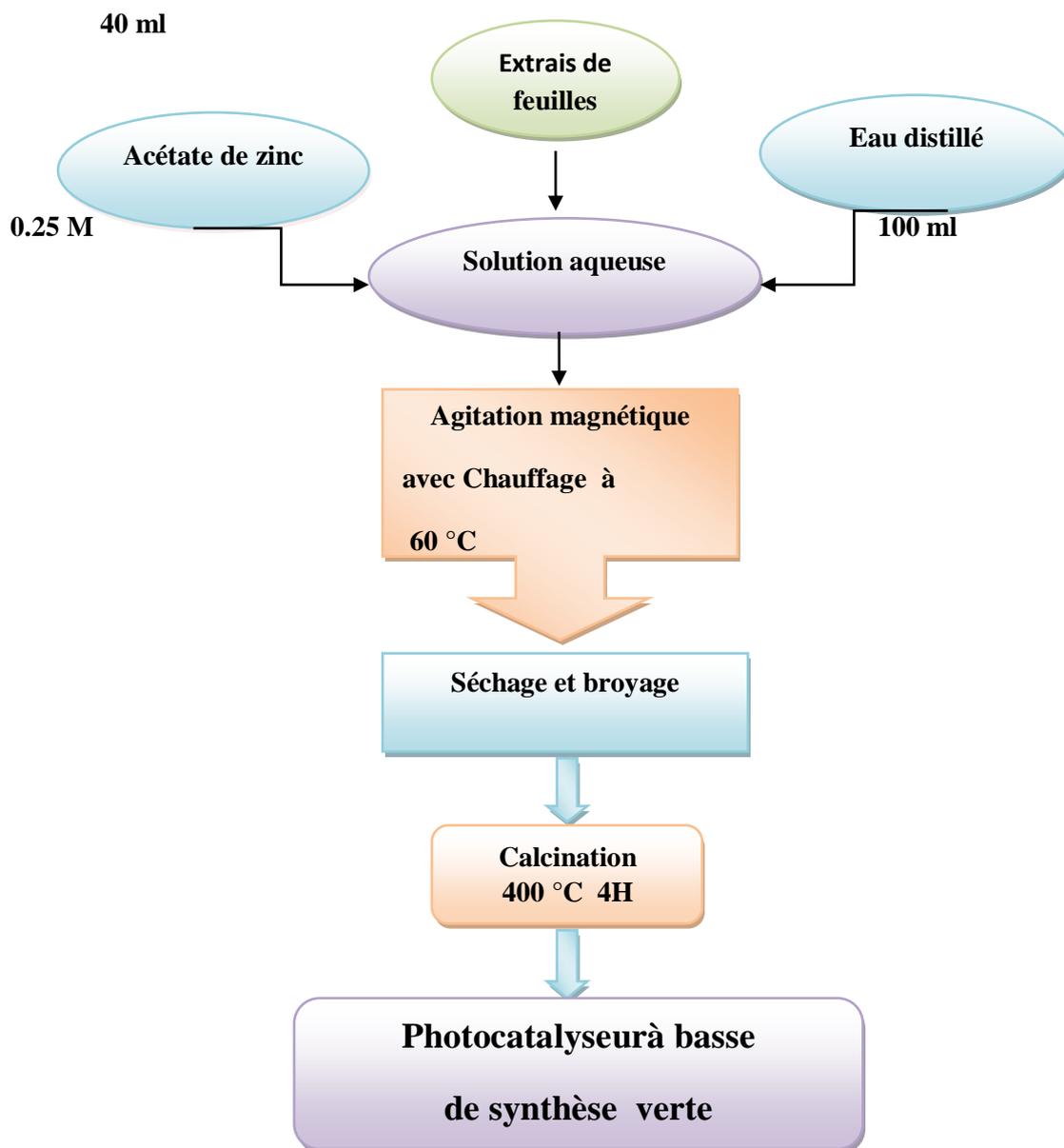
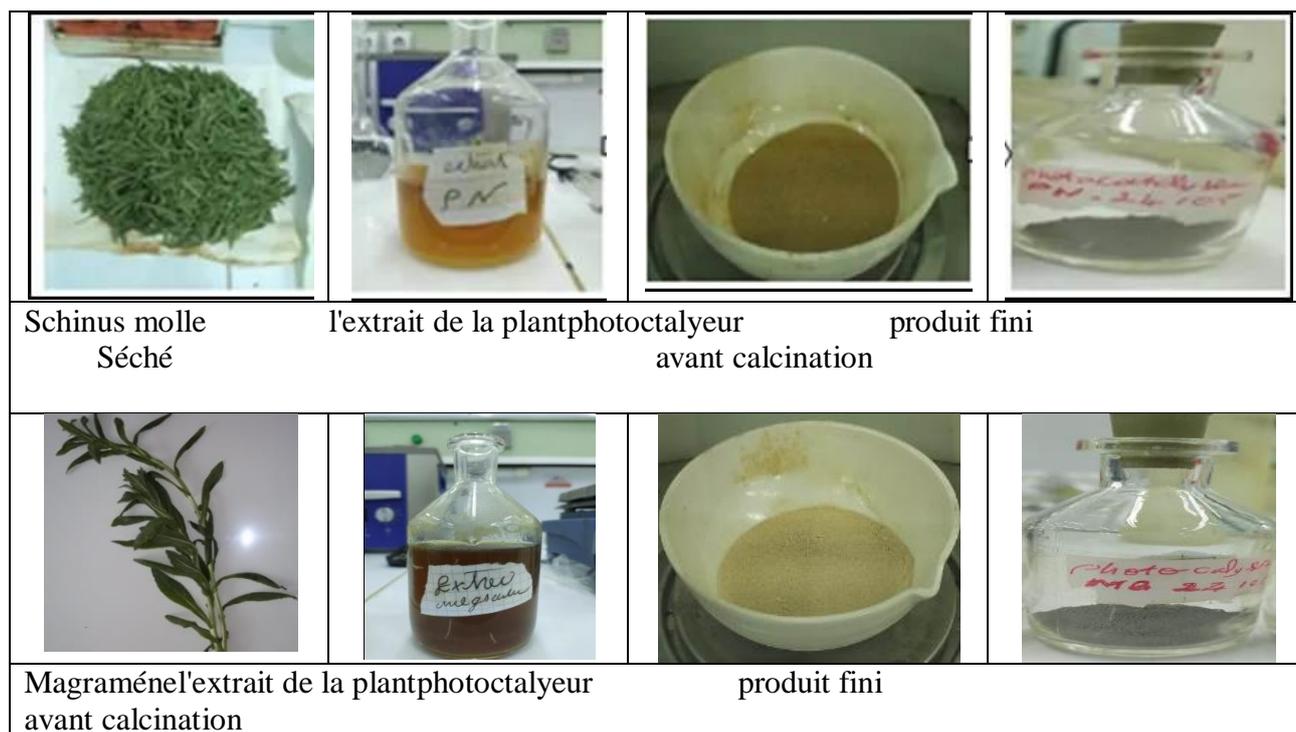


Figure II.4: Étapes de préparation des NPs de ZnO à base d'extrait végétal.

## Chapitre II

### Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application



**Figure II.5:** Images d'obtention des NPs de ZnO à base d'extrait végétal.

#### II.2.2.2. Synthèse Chimique de ZnO pur

La préparation des NPs de ZnO a été réalisée en utilisant une technique sol-gel bien établie (Figure II.9). En mélangeant 50 ml d'acétate de zinc 0,02 M avec 30 ml de solution de saccharose 0,002 M. La solution préparée a été agitée magnétiquement pendant 10-15 min.

20 ml de solution de NaOH (0,1 M) ont ensuite été ajoutés goutte-à-goutte à la solution préparée précédemment. Ainsi, la solution résultante a été chauffée à 60°C sous agitation continue pendant 60 à 120 minutes. A ce stade, l'apparition d'une couleur blanche dans le milieu réagissant indique l'initiation de la réaction et l'émergence du précipité de ZnO. Ce précipité purifié a été obtenu par lavage à l'eau DI. Après la séparation du surnageant, le ZnO précipité a été obtenu, suivi par un séchage dans une étuve pendant une nuit à 80°C, dans le but de produire les NPs de ZnO en phase pure [61].

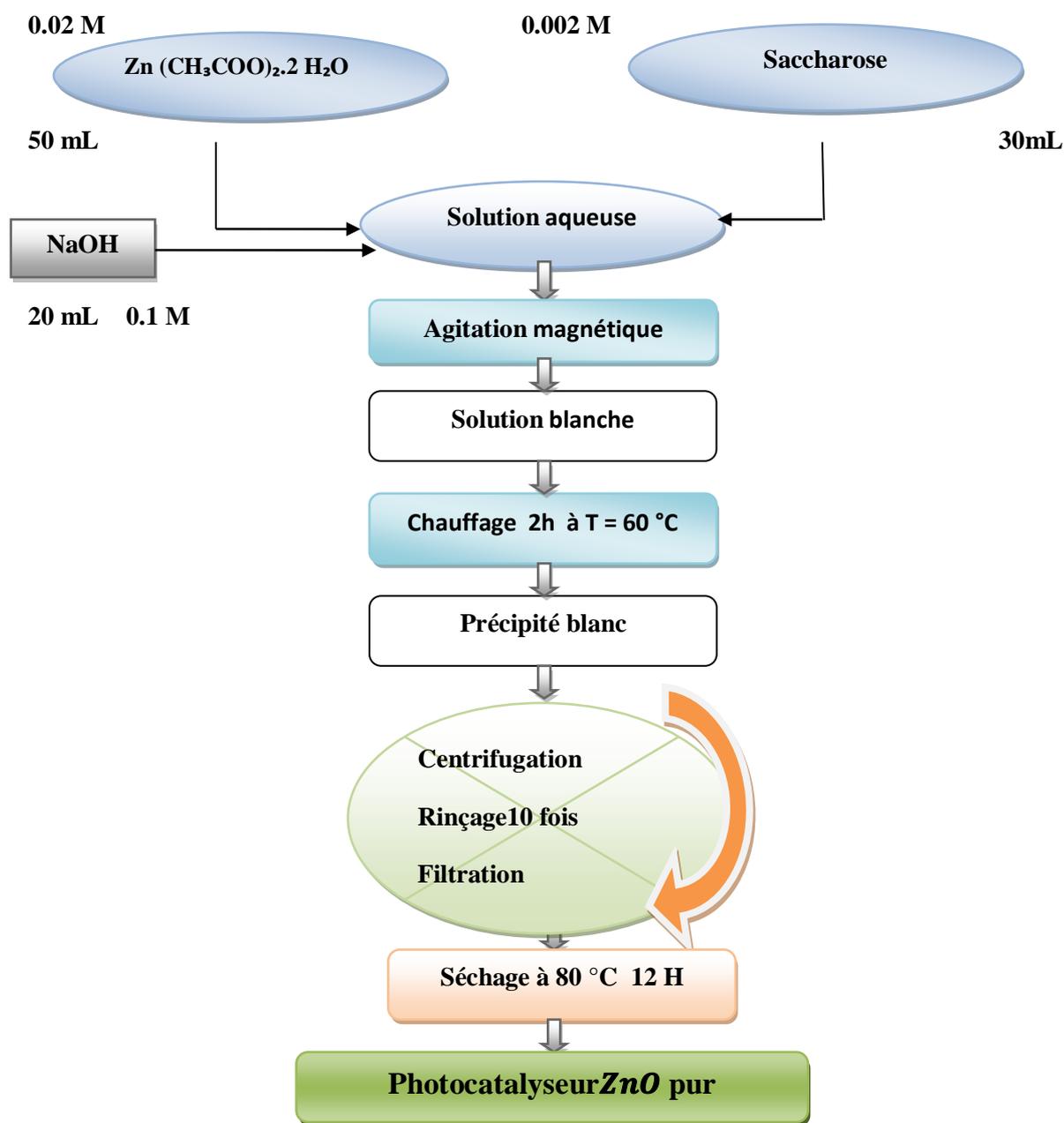


Figure II.6: Les étapes de préparation chimique des NpsZnO.

### **II.3. Choix des polluants modèles**

Le choix à été porté sur les polluants : le colorant Bleu de méthylène, qui est une molécule modèle et utilisée par l'industrie textile ; alors que le Paracétamol est un médicament trop prescrit et fabriqué en très grandes quantités.

#### **II.1.1. Bleu de méthylène**

##### **II.3.1.1. Généralités**

Le bleu de méthylène (BM) ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium chlorure. C'est un colorant cationique, qui appartient à la famille des phénothiazines [62]. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté; le plus courant c'est le trihydraté[63]. Le bleu de méthylène est utilisé :

-Comme colorant et sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore ;

-Comme colorant dans l'industrie du textile (le coton et la soie), de tannerie et du bois ;

-Comme antiseptique en aquariophilie ;

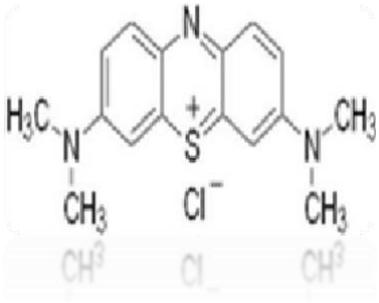
-Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

##### **II.3.1.2. Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Chapitre II**  
**Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application**

**Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques du BM [64].**

|   |  |
|---|--|
| <b>Propriétés</b>                         |  |
| <b>Dénomination</b>                       | Bleu de Méthylène ou Chlorure de méthylthionium, Basic blue 9 (Cl)                   |
| <b>Appellation chimique</b>               | chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium.                                 |
| <b>Famille</b>                            | Colorant basique   |
| <b>Formule brute</b>                      | $C_{16}H_{18}ClN_3S$   |
| <b>Masse Molaire</b>                      | 319,86g/mol  |
| <b>Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C</b> | 50   |
| <b>Point de fusion (°C)</b>               | 180  |
| $\lambda_{max}$ (nm)                      | 664  |
| <b>Structure chimique</b>                 |  |

### II.3.1.3. Toxicité du Bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. En revanche, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [65] et les eaux. L'exposition

## Chapitre II

### Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application

---

aigue à ce produit peut provoquer une irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux de l'homme et des animaux [66].

#### II.3.2. Le Paracétamol

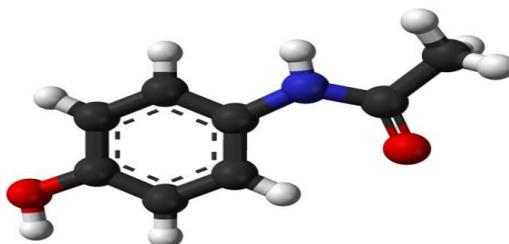
##### II.3.2.1. Généralités

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques en vente libre, présent dans toutes les pharmacies familiales, souvent utilisé en automédication, et à large utilisation pédiatrique. C'est l'antalgique - antipyrétique le plus consommé dans le monde. Grâce à son prix, son efficacité et l'absence d'effets indésirables majeurs, le paracétamol est le médicament le plus prescrit dans plusieurs pays dans le monde [67].

##### II.3.2.2. Structure et caractères physiques et chimiques du paracétamol

Chimiquement le paracétamol est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-aceta-mido benzène est de formule brute  $C_8H_9NO_2$ , appartient au groupe des anilides (les dérivés amides de l'aniline) [68].

La figure ci-dessous représente la molécule du paracétamol en 3D :

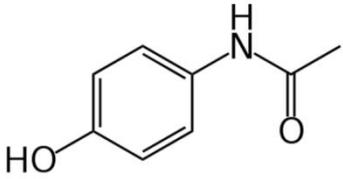


**Figure 7.** Modèle tridimensionnel de la molécule de paracétamol [69].

Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène sont résumées dans le tableau ci-dessous

**Chapitre II**  
**Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application**

**Tableau II.2.** Propriétés physico-chimiques du Paracétamol [70].

|  |  |
|--|--|
| <b>Dénomination selon l'IUPAC</b>              | Paracétamol ; Acétylaminophène; N-(4-hydroxyphényl)acétamide   |
| <b>Pourcentages massiques des constituants</b> | C 63,564 %<br>H 6,0011 %<br>N 9,2659 %<br>O 21,168 %   |
| <b>Liaisons</b>                                | Double liaisons: 2<br>Triple liaisons: 0<br>Liaisons sigma: 20<br>Liaisons Pi: 4<br>Groupement carboxyl: 0<br>Groupement Hydroxyl: 1 |
| <b>Classification du composé</b>               | Organique; Aromatique; Phénol; Amine secondaire  |
| <b>Masse molaire</b>                           | 151,163 g/mol  |
| <b>Point de fusion</b>                         | 168 °C   |
| <b>Densité</b>                                 | 1,293 à 21 °C  |
| <b>pKa</b>                                     | 9,38   |
| <b>pH</b>                                      | 5,5 – 6,5 à la saturation  |
| <b>Solubilité</b>                              | Dans l'eau 14 g/L à 25 °C  |
| <b>Structure chimique</b>                      |    |

## II.4. Techniques de caractérisation des photocatalyseurs

### II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse structurale largement utilisée dans le but de déterminer diverses caractéristiques des matériaux. Elle permet notamment de révéler la structure cristalline [71].

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X monochromatique, émis par une source de radiation  $CuK\alpha$ , est envoyé sur l'échantillon à analyser sous un angle  $\theta$  (Figure II.13), et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon cristallin et on enregistre l'intensité  $I$  en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans atomiques cristallins est obtenu sur le diffractogramme ( $\theta, 2\theta$ ) [72].

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

Avec:

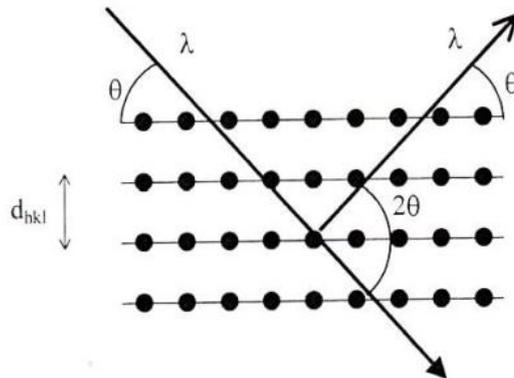
**(hkl):** Indices de Miller;

**$\theta_{hkl}$ :** Angle de Bragg;

**$d_{hkl}$ :** La distance interréticulaire entre les plans diffractant;

**$\lambda$ :** La longueur d'onde du faisceau incident;

**$n$ :** L'ordre de la diffraction [73].



**Figure II.8:** Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg, Diffraction de Rayons X par une famille de plans atomiques cristallins [71].

### II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique qualitative, quantitative et non destructive qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les

## Chapitre II

### Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application

---

noyaux atomiques et leurs arrangements [74]. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. Les spectres FTIR des trois photocatalyseurs, ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type « SHIMADZU FT/IR-8900 » piloté par un micro-ordinateur, dans la gamme des longueurs d'onde de 500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  et les échantillons ont été conditionnés sous forme de pastille de KBr.

#### II.4.3. Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible est une technique de caractérisation spectrale quantitative, qualitative et non destructive, utilisée pour quantifier la lumière absorbée et dispersée par un échantillon. Elle s'applique à des groupements d'atomes qui absorbent le rayonnement de l'UV (200 - 400 nm) et le visible (400 - 800 nm) du spectre électromagnétique. Cette technique fournit des informations sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser : la transmission (T), l'absorption (A) et la réflexion (R) de la lumière.

Les absorbances des extraits ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque SHIMADZU UV-1800 à double faisceaux à des longueurs d'onde de 200 nm et 400 nm. Dans le cadre de notre étude, nous avons mesuré l'absorbance de nos poudres, en utilisant le Spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau de gamme spectrale (180 - 1100).

#### II.5. Dispositif expérimentale

Le dispositif expérimental est présenté par la figure ci-dessous ; composé d'un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe, d'une capacité de 500 mL, permettant la circulation de l'eau pour maintenir la température à  $19 \pm 1$  °C ; l'agitation des solutions a été assurée magnétiquement par un agitateur magnétique.

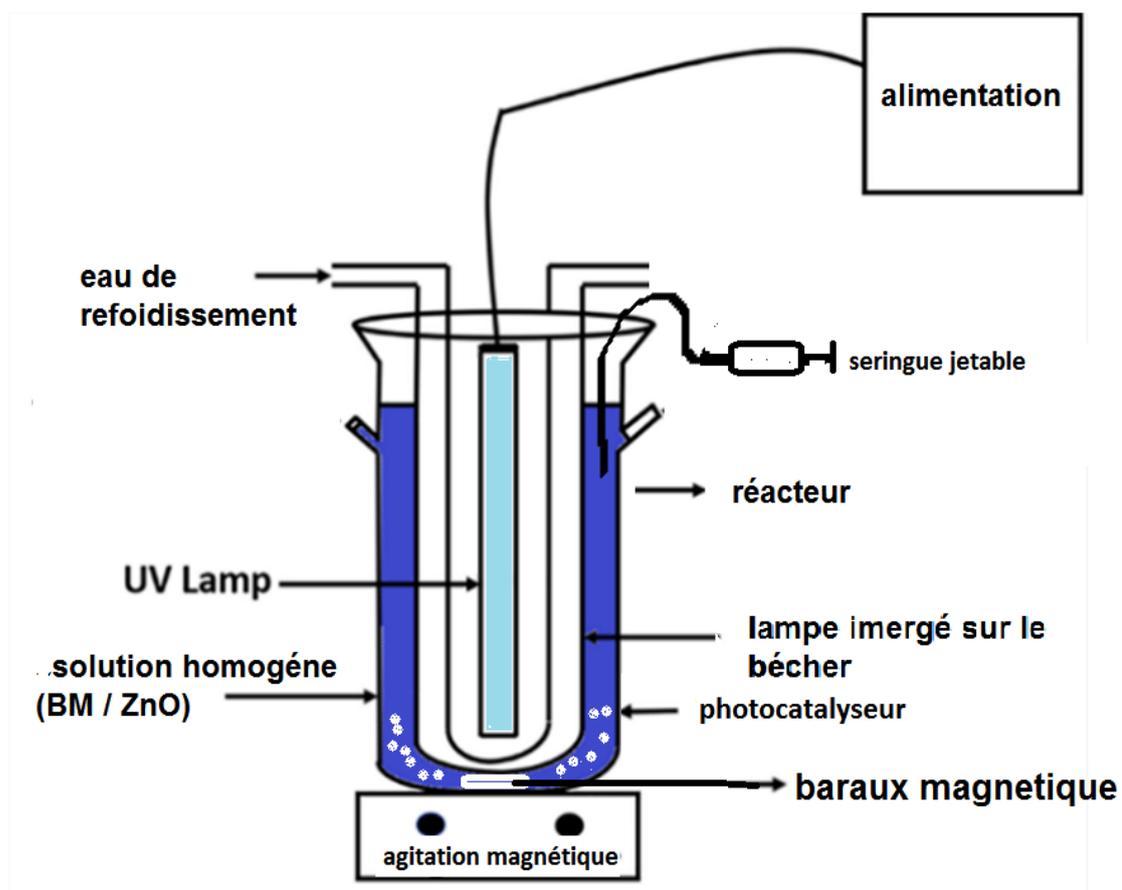
Les rayonnements UV ont été produits par une lampe UV-A de 20 W ; ou sa longueur d'onde correspond à 368 nm. Celle-ci se trouve dans un tube de verre.

## Chapitre II

### Méthodes de Préparation, Caractérisation et Application



**Figure II.9:**Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse.



**Figure II.10 :** schéma de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du bleu de méthylène.

## **II.6. Protocole expérimental**

Dans cette partie de notre travail, Nous avons préparés les solutions et comparés les performances des différents catalyseurs synthésisés sous irradiation proche UV Visible pour la dégradation de deux polluants : bleu de méthylène et paracétamol.

### **II.6.1 Préparation des solutions de Bleu de Méthylène et Paracétamol**

Pour préparer les solutions nécessaires à l'analyse spectrophotométrique d'absorption UV-visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage, on aappliquées étapes suivantes. Tout d'abord, on prépare une solution mère de (BM) et (PC) en dissolvant une quantité de (BM) et (PC) en poudre(principe actif) dans 1 L d'eau distillée pour obtenir une concentration de  $10^{-2}$  g/L. Ensuite, utilisé des fioles jaugées de 10 mL pour préparer les solutions filles aux concentrationsdésirées (2-4-6-8-10 mg/L) par dilution. Étiquetez les fioles jaugées avec les concentrations correspondantes. À l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL, prélevez 2 mL de la solution mère et transférez-le dans la fiole jaugée correspondante. Complétez le volume de la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'à la graduation, en veillant à ce que le fond du ménisque soit au niveau de la graduation. Fermez les fioles jaugées, agitez-les doucement pour homogénéiser les solutions filles, et assurez-vous de bien étiqueter chaque fiole avec sa concentration respective.

### **II.6.2. Cinétique d'adsorption et Photolyse des solutions polluées**

Tous les tests d'adsorption du Bleu de méthylène et du Paracétamol sur les NpS de ZnO chimique et ZnO green ont été menés dans le réacteur BATCH. Le volume de solution est de 200 ml du polluant de concentration  $10^{-2}$  g/L. Une quantité de 0.2 g de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration de 1g/L, ainsi le mélange est agité magnétiquement à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience.

Les prélèvements des échantillons se font chaque 10 minutes (10, 20, 30, 40, 50, 60 minutes), puis centrifugés. La concentration du polluant est déterminée par analyse spectrophotométrie UV-Visible dans le domaine de longueur d'onde 400 à 800 nm pour le Bleu de méthylène et 200 à 400 nm pour le Paracétamol.

Les tests de photolyse ont été réalisés dans le même réacteur, avec le même volume de solution polluée200mL , de concentration de  $10^{-2}$  g/L, ou la lampe UV est immergée dans le réacteur à travers un tube en verre.

De même, les prélèvements des échantillons se font chaque 10 minutes (10, 20, 30, 40, 50, 60 minutes), puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode Opératoire pour les différents catalyseurs.

### **II.6.3. Dégradation photocatalytique**

#### **II.6.3.1 Evaluation des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène**

Un volume de 200 mL d'une solution aqueuse du bleu de méthylène est utilisé à une concentration de 10 mg. L<sup>-1</sup>. La solution a été préparée dans l'eau distillée. Une quantité de 200 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution dans le réacteur sous forme de poudre en suspension (BM, ZnO), ce qui correspond à une concentration en catalyseur de 1 g.L<sup>-1</sup>.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution

La suspension obtenue de (BM, ZnO) est placée dans l'obscurité pendant 30 minutes pour assurer l'équilibre d'adsorption / désorption. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à t=0 min. la suspension (BM, ZnO) a été exposé sous irradiation de la lampe UV.

Pendant l'irradiation, 3 mL de suspension sont prélevés régulièrement toutes les 10 minutes à l'aide d'une seringue jetable et centrifugés pour séparer les deux phases (BM, ZnO). Finalement, l'absorbance de la solution extraite est mesurée par un spectrophotomètre UV- Vis SHIMADZU UV-1700 à la longueur d'onde d'absorption maximale de 664 nm.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour les différents catalyseurs.

#### **II.6.4. Optimisation de pH pour la dégradation de Paracétamol :**

Dans cette partie de mémoire nous avons étudié la dégradation du Paracétamol, sous les mêmes conditions des tests préliminaires. (Pratiquement mêmes étapes que pour BM) ;

Vu l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du paracétamol qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme ionique ou forme moléculaire), nous avons étudié son impact sur la photocatalyse du paracétamol.

-Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique HCL (0,1N) pour le milieu acide ou l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N) pour le milieu basique.

## **II.7. Conclusion**

Nous avons tout d'abord vu dans ce chapitre, les étapes de la synthèse verte et chimique des nanoparticules à base de ZnO par la méthode sol-gel : (ZnO, PN-ZnO et ZnO-MG). Ensuite, nous avons décrit la procédure expérimentale concernant l'utilisation de ces poudres comme des photocatalyseurs pour dégrader le bleu de méthylène et paracétamol d'une part, et d'autre part nous avons présenté un résumé sur les techniques de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres synthétisées.

***Chapitre III***  
***Résultats et discussion***

### III.1. Introduction

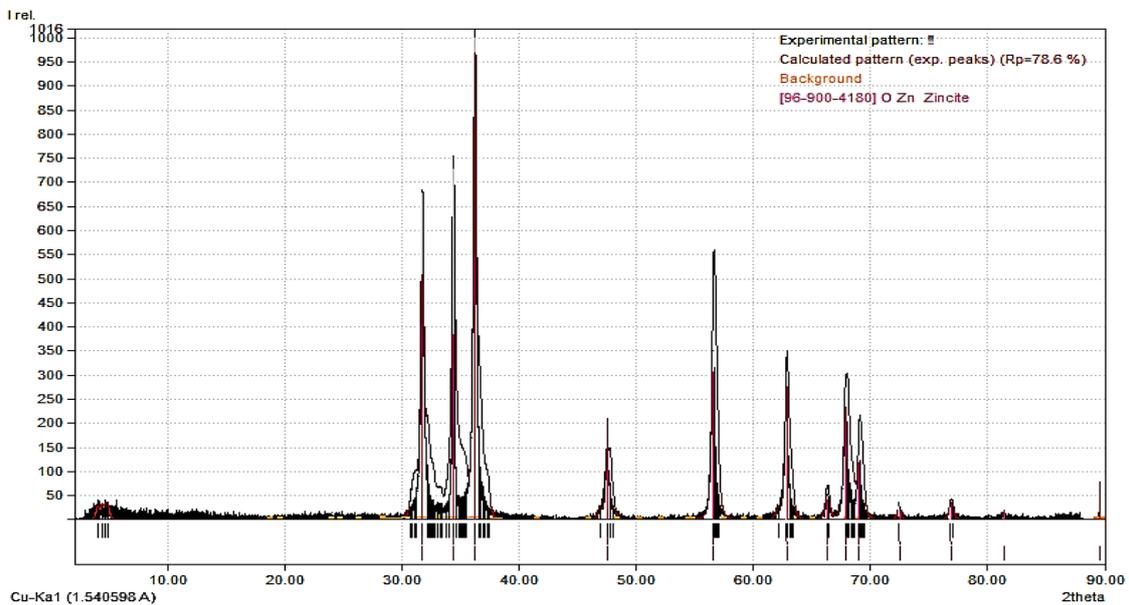
Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus de cette étude, concernant la préparation des nanoparticules à base de ZnO par les deux synthèses chimique et verte propriétés structurales, morphologiques et optiques seront discutées. En plus de cela, l'activité photo catalytique des poudres synthétisées seront également évaluées.

### III.2. Caractérisation des photocatalyseurs

#### III.2.1. Diffraction des rayons X

Les figures III.1, III.2 et III.3 montrent les diffractogrammes des rayons X des poudres de ZnO, synthétisées par la méthode sol-gel. Les pics localisés à  $2\theta$ :  $31^\circ$ ;  $34^\circ$ ;  $47^\circ$ ;  $56^\circ$ ;  $62^\circ$ ;  $66^\circ$ ;  $67^\circ$ ;  $68^\circ$  et  $74^\circ$  correspondent aux plans (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) et (004) de la structure hexagonale Wurtzite, selon la fiche de données *JCPDSn* °36 – 1451. Cela confirme que les *NPs* de l'oxyde de zinc sont formés.

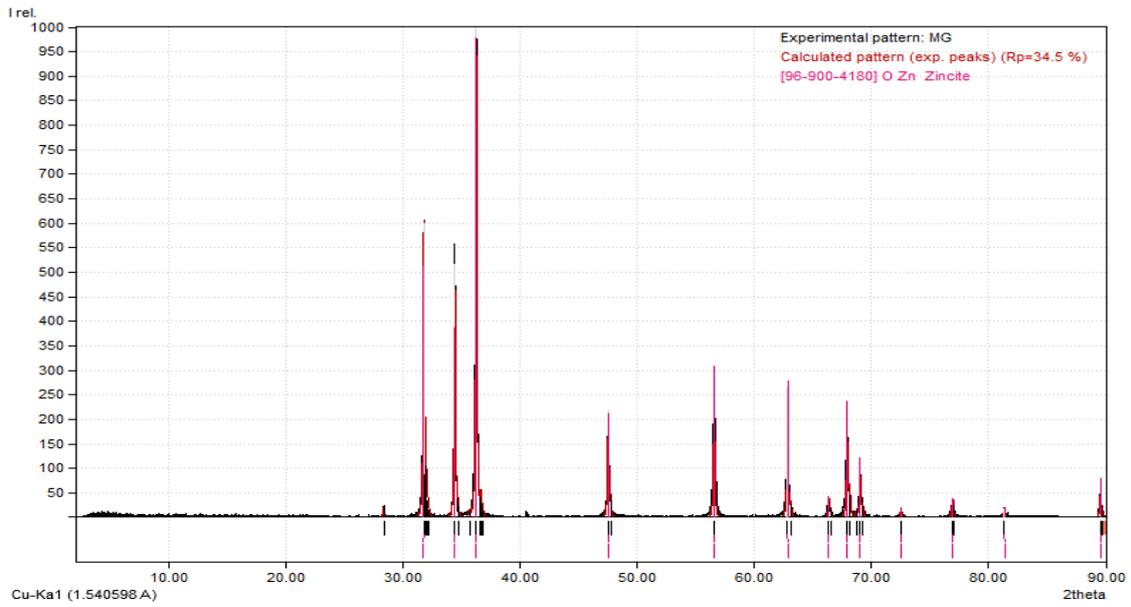
En outre, trois pics plus intenses à  $2\theta$ :  $31,83^\circ$ ;  $34,53^\circ$  et  $36,27^\circ$  ont été observés pour tous les échantillons, qui correspondent respectivement aux plans : (100), (002) et (101). Cela veut dire que la croissance préférentielle du ZnO se prédomine selon ces plans. Cependant, l'intensité de ces pics a diminué légèrement dans le ZnO-MG et le ZnO-PN, ce qui indique la dégradation de la qualité cristalline de l'oxyde de zinc.



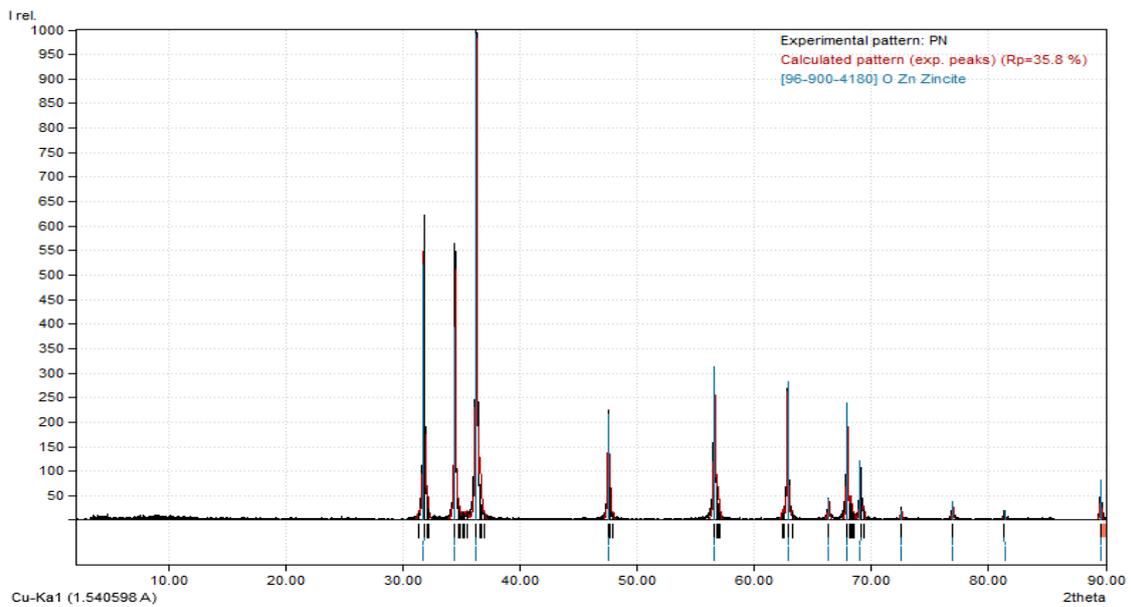
**Figure III.1:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO pur.

### Chapitre III

### Résultats et Discussion



**Figure III.2:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO-MG.

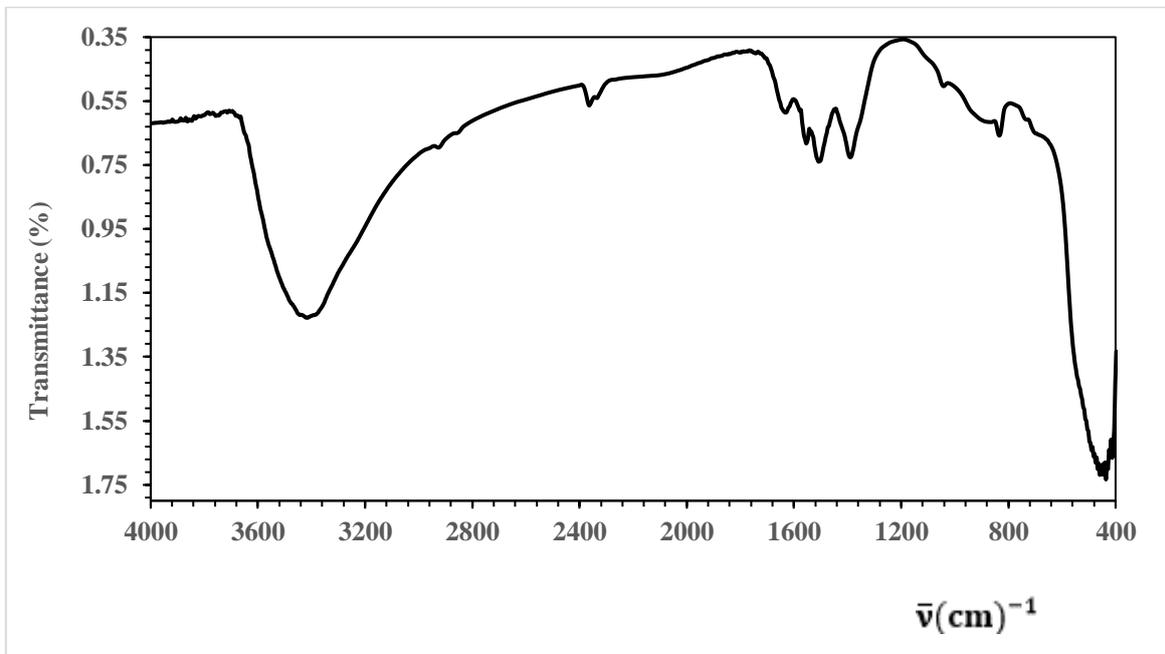


**Figure III.3:** Diffractogrammes des rayons X du ZnO-PN.

### III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les figures (III.4, III.5 et III.6) montrent les spectres infrarouges enregistrés des poudres de ZnO synthétisées par différentes méthodes.

Pour le spectre IR de ZnO chimique (Figure III.4), une série de pics d'absorption de 400 à 4000 $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux impuretés carboxylates et hydroxyles dans le matériau. La large bande située à 3500  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'étirement O-H du groupe hydroxyle. Alors que les pics localisés entre 2830 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à la vibration d'étirement C-H des groupes alcanes. Les pics observés à 1630 et 1384  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à l'étirement asymétrique et symétrique du carboxylate de zinc, respectivement. À mesure que la taille des nanoparticules augmente, la teneur en groupes carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) et hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) des échantillons diminue.



**Figure III.4:** Spectre FTIR de ZnO pur.

Chapitre III  
Résultats et Discussion

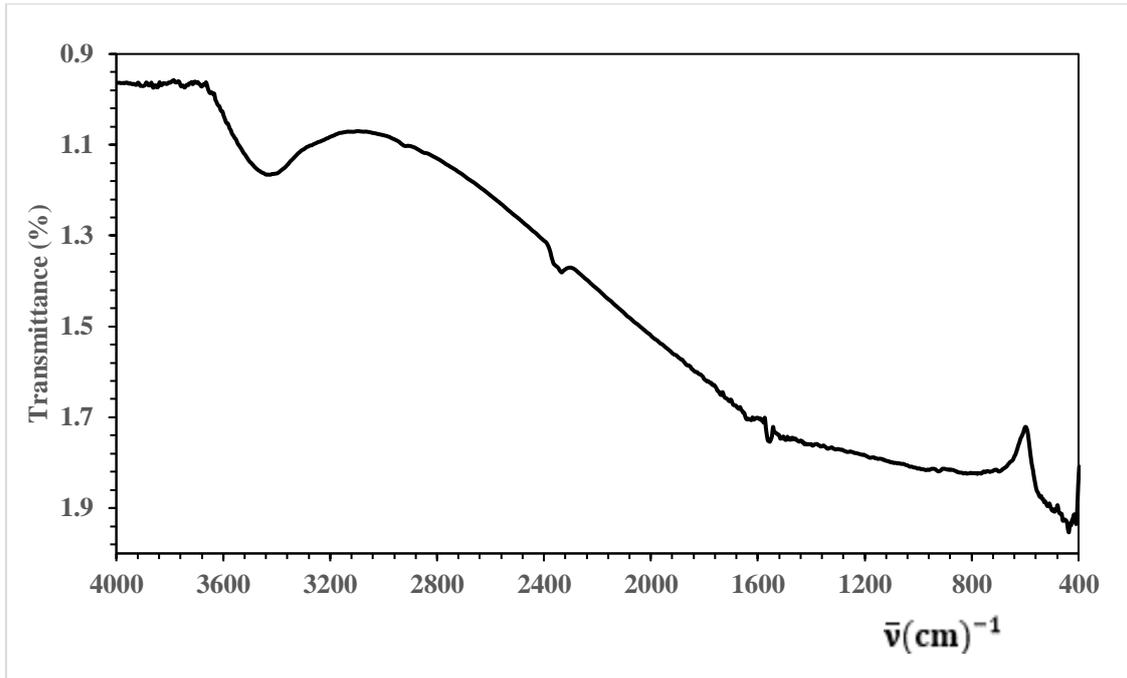


Figure III.5: Spectre FTIR de ZnO-MG

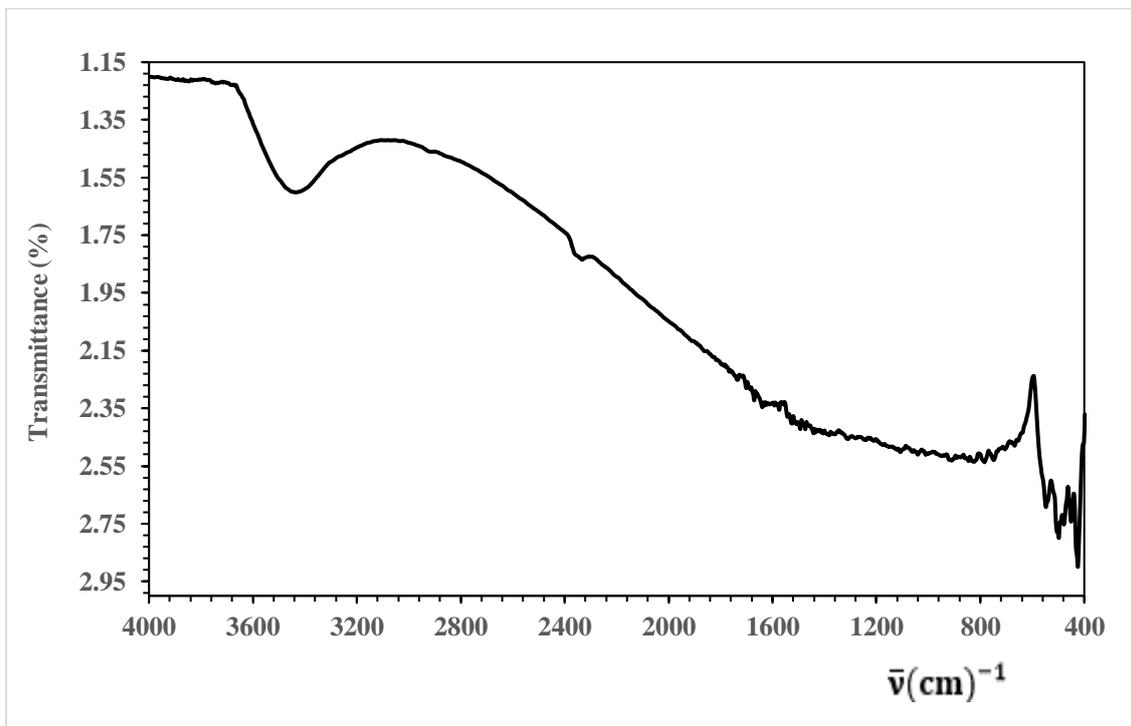


Figure III.6 : spectre FTIR de ZnO-PN

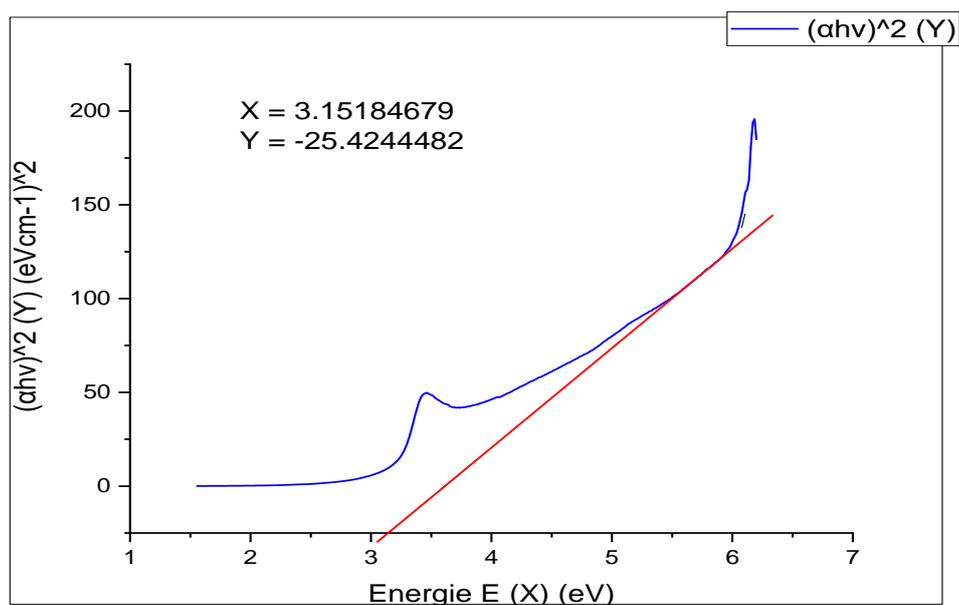
### Chapitre III Résultats et Discussion

Presque toutes les bandes d'absorption observées se retrouvent dans tous les spectres enregistrés. Pour tous les échantillons, les bandes près  $3439.34\text{ cm}^{-1}$  est due à la déformation et à la vibration des groupements O-H. La bande située à  $2382\text{ cm}^{-1}$  due à l'absorption atmosphérique de la molécule  $\text{CO}_2$ . Concernant, le ZnO pur, la bande située à  $1388.93\text{ cm}^{-1}$  et attribuée à la déformation et de vibration C=O [37]. Tandis que la déformation de vibration de groupement C-O-C est située environs de  $1086.51\text{ cm}^{-1}$  [75] et le pic absorption localise à  $851.15\text{ cm}^{-1}$  est probablement du à la déformation de la liaison C-H dans le plan [76]. L'absorption près de  $439.24\text{ cm}^{-1}$  est une bande typique caractéristique de la phase hexagonale würtzite de ZnO [77-78].

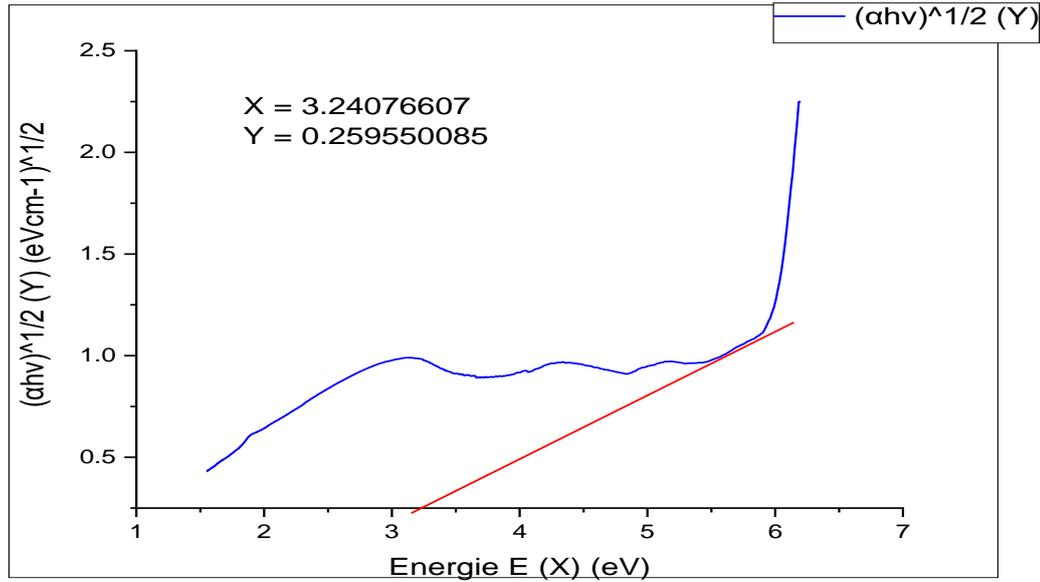
#### III.2.3. Spectrophotomètre Ultraviolet – Visible

Les spectres d'absorbance UV - Visible des nanoparticules à base de ZnO (ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN) ont été enregistrés dans la plage de 200 à 800 nm.

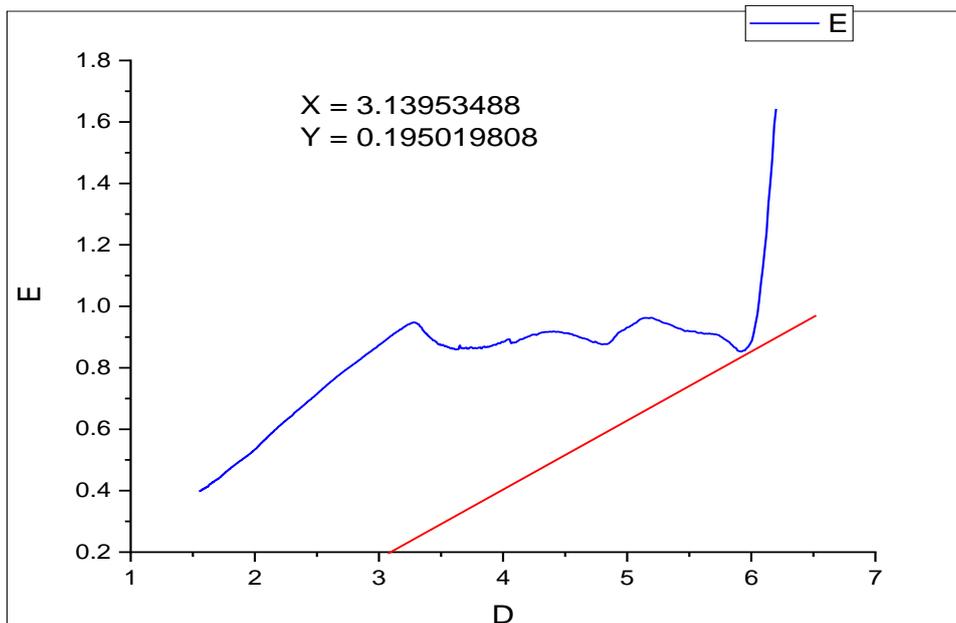
À partir de la zone de bord d'absorption, l'énergie de la bande interdite (le gap optique:  $E_g$ ) des poudres peut être déduite à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$ , en utilisant la méthode de Tauc (Figures III.7, III.8 et III.9).



**Figure III.7:** Dépendance spectrale de  $(\alpha h\nu)^2$  et l'énergie de photon  $(h\nu)$ , utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO pur.



**Figure III.8:** Dépendance spectrale de  $(\alpha h\nu)^2$  et l'énergie de photon  $(h\nu)$ , utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO-MG.



**Figure III.9:** Dépendance spectrale de  $(\alpha h\nu)^2$  et l'énergie de photon  $(h\nu)$ , utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite  $E_g$  de ZnO-PN.

Les figures (III.7, III.8 et III.9) montrent le changement de gap optique de ZnO. Il a été constaté que le gap optique de l'oxyde de zinc est de 3,21 eV. En plus, une diminution importante et notable de la valeur du gap optique de ZnO de 3,21 eV à 3,15 eV.

### III.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du colorant BM et du médicament PC est tracée en portant l'Absorbance (A) en fonction de la Concentration(C). Elle a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles (Tableaux III.1 et III.2). La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies (figures III.10 et III.11), dont la loi de Beer - Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations. Et l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration. La figure III.12 représente le spectre UV-Visible du paracétamol (242nm) et du BM (664 nm).

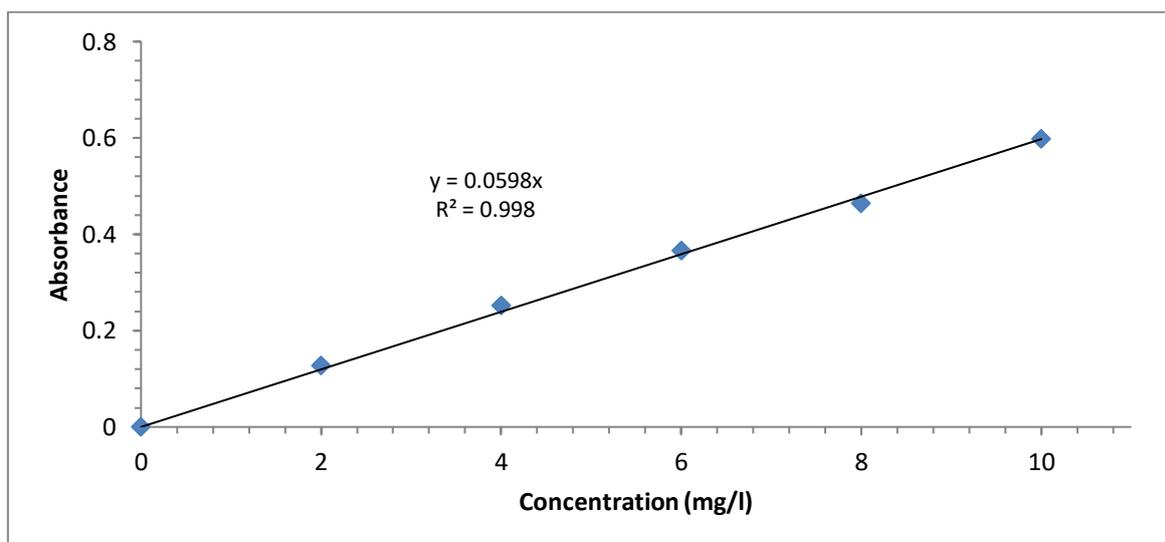
$$A = \varepsilon.l.C \quad (\text{III.1})$$

Où:

- $\varepsilon$ : est le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante);
- l: est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré;
- C: est la concentration de l'entité chimique.

**Tableau III.1:** Absorbance des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations

| Solution N° | C  | Absorbance pour $\lambda=662 \text{ nm}$ |
|-------------|----|--|
| 1           | 0  | 0,00018                                  |
| 2           | 2  | 0,12796                                  |
| 3           | 4  | 0,25217                                  |
| 4           | 6  | 0,36575                                  |
| 5           | 8  | 0,46404                                  |
| 6           | 10 | 0,59745                                  |

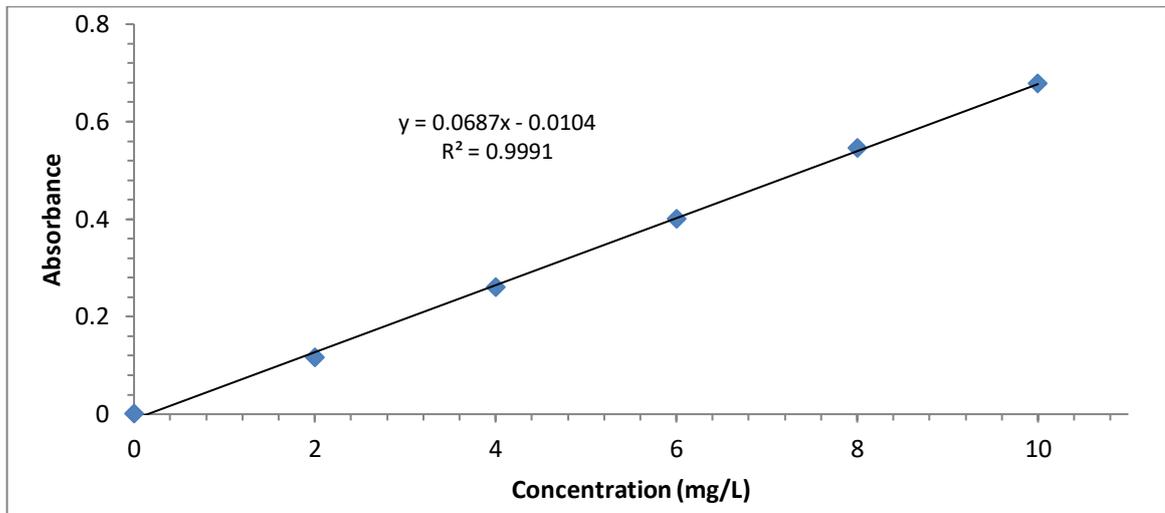


**Figure III.10:** Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.

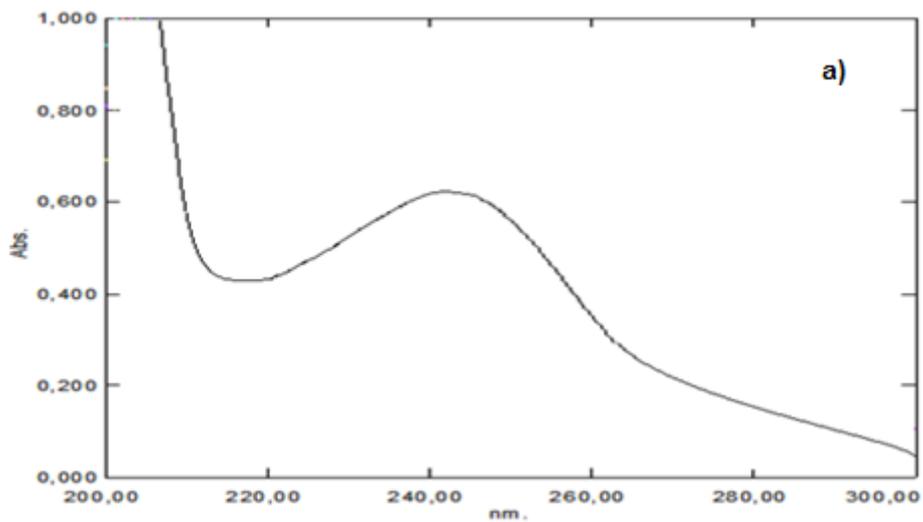
### Chapitre III Résultats et Discussion

**Tableau III.2:** Absorbance des solutions du principe actif de paracétamol en fonction de leurs concentrations.

| Solution N° | C  | Absorbance pour $\lambda = 242 \text{ nm}$ |
|-------------|----|--|
| 0           | 0  | 0,0005                                     |
| 2           | 2  | 0,11635                                    |
| 3           | 4  | 0,25987                                    |
| 4           | 6  | 0,40045                                    |
| 5           | 8  | 0,54546                                    |
| 6           | 10 | 0,6774                                     |



**Figure III.11:** Courbe d'étalonnage du Paracétamol.



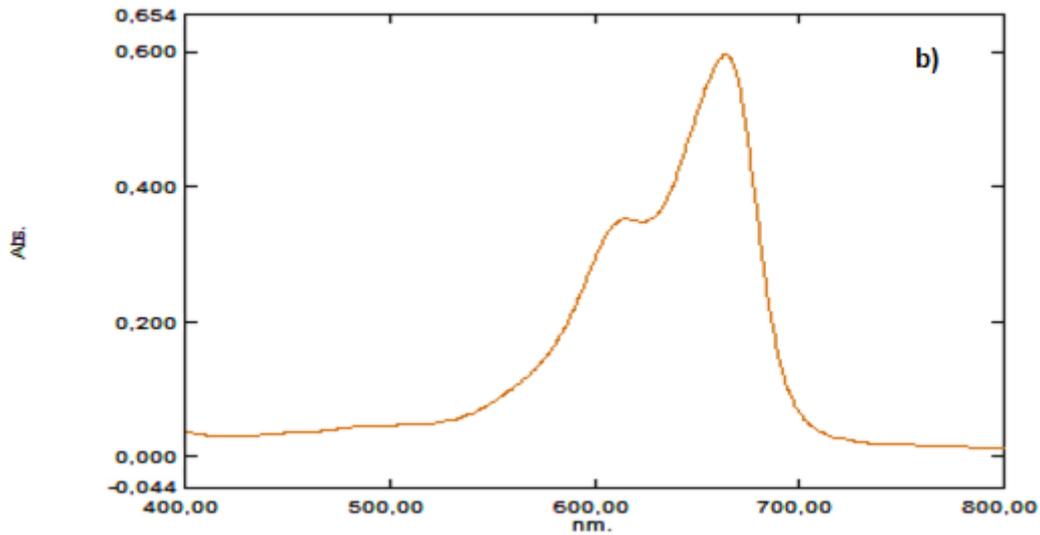


Figure III.12: Spectre d'absorption de : a) Paracétamol (242nm) et b) de BM (664 nm).

### III.5. Cinétique Photolyse et Adsorptions des polluants :

#### III.5.1. La Photolyse

Des tests de photolyse (Figures III.13 et III.14) ont précédés l'étude de la dégradation des polluants, qui étaient exposée aux irradiations UV.

Les résultats obtenus par la photolyse pour BM 6.55% et pour PC 0.89%; montrent pratiquement aucune diminution de la concentration par rapport au temps de réaction, indiquant la non dégradation du BM et de PC.

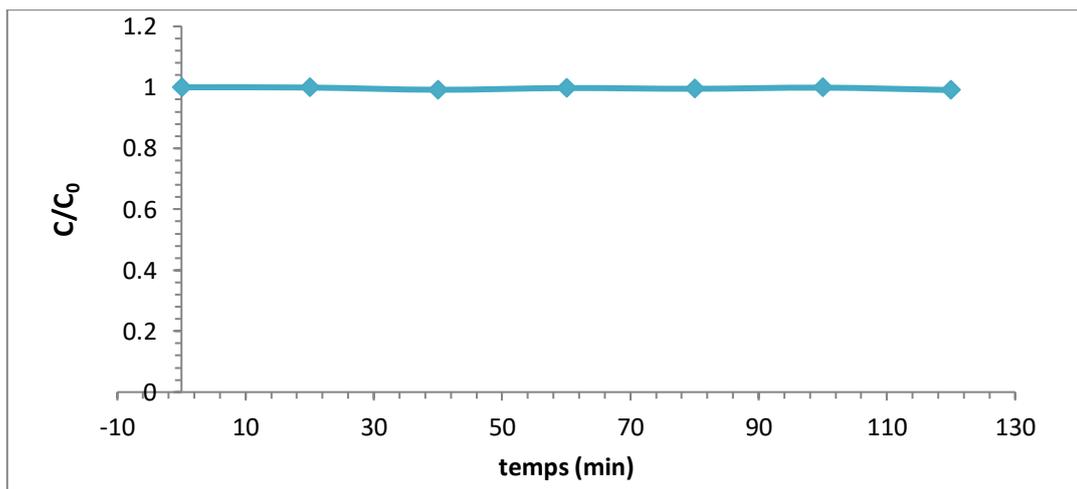
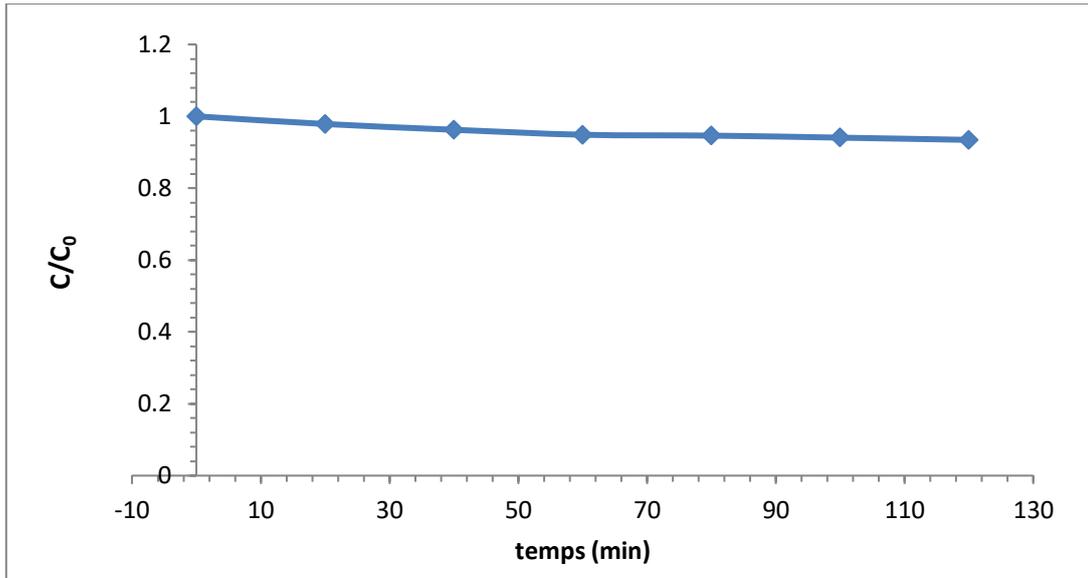


Figure III.13: Dégradation de BM par photolyse (UV).

### Chapitre III Résultats et Discussion

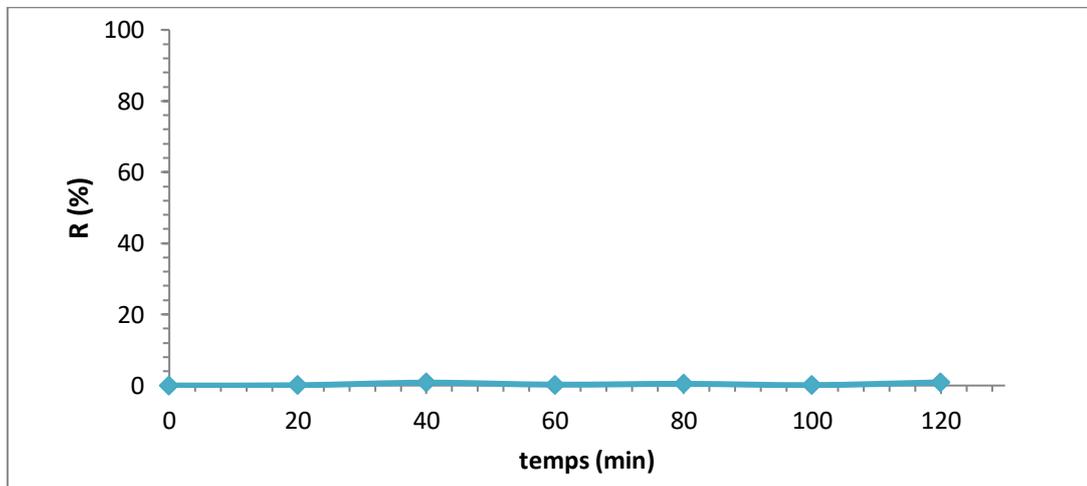


**Figure III.14:** Dégradation de PC par photolyse (UV).

Le taux de dégradation des deux polluants par la photolyse, est représenté par les figures (III.15 et III.16) ci-dessous et calculé par l'équation suivante:

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

Où:  $C_0$  et  $C_t$  représentent les concentrations initiale et finale, respectivement.



**Figure III.15:** Le taux de dégradation de Paracétamol.

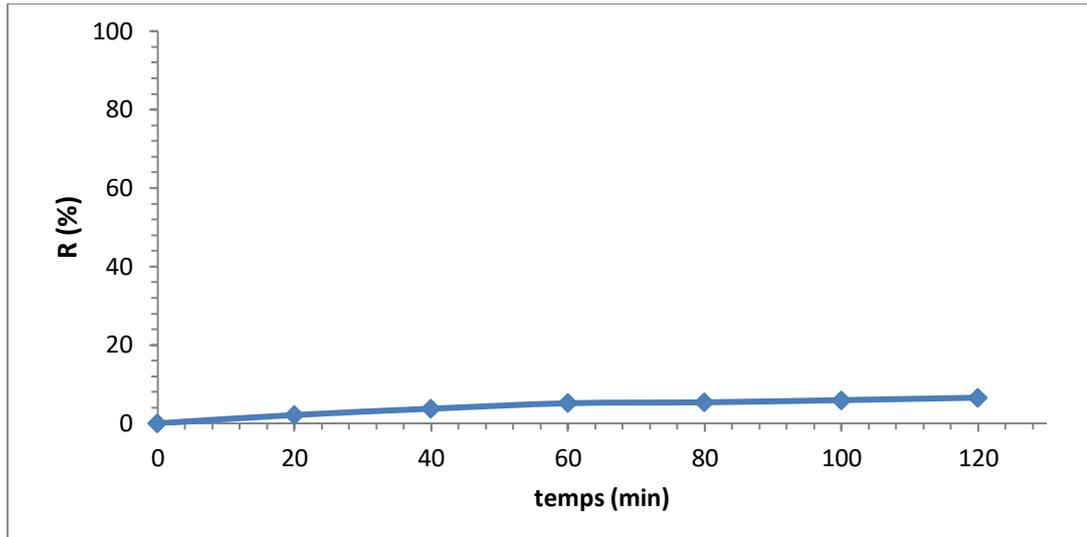


Figure III.16: Le taux de dégradation de BM.

### III.5.2. Cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène

Les résultats d'adsorption de BM sont illustrés par la figure III.17. Pour les 3 photocatalyseurs (ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN). L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min avec un taux de 18,43%, 10,92% et 9,92% respectivement pour le ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN (Figure III.18).

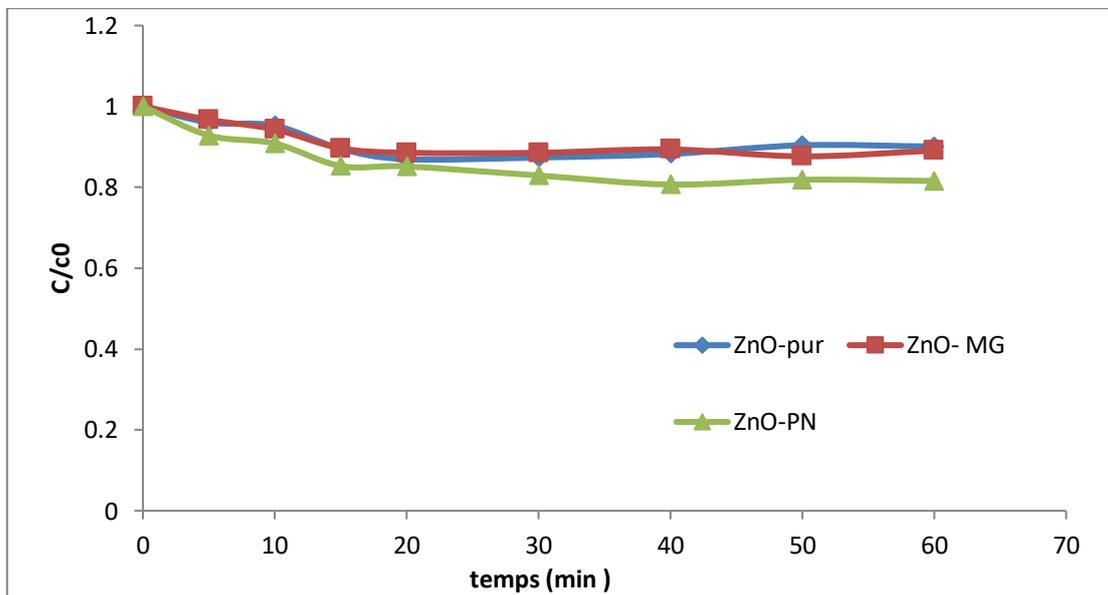
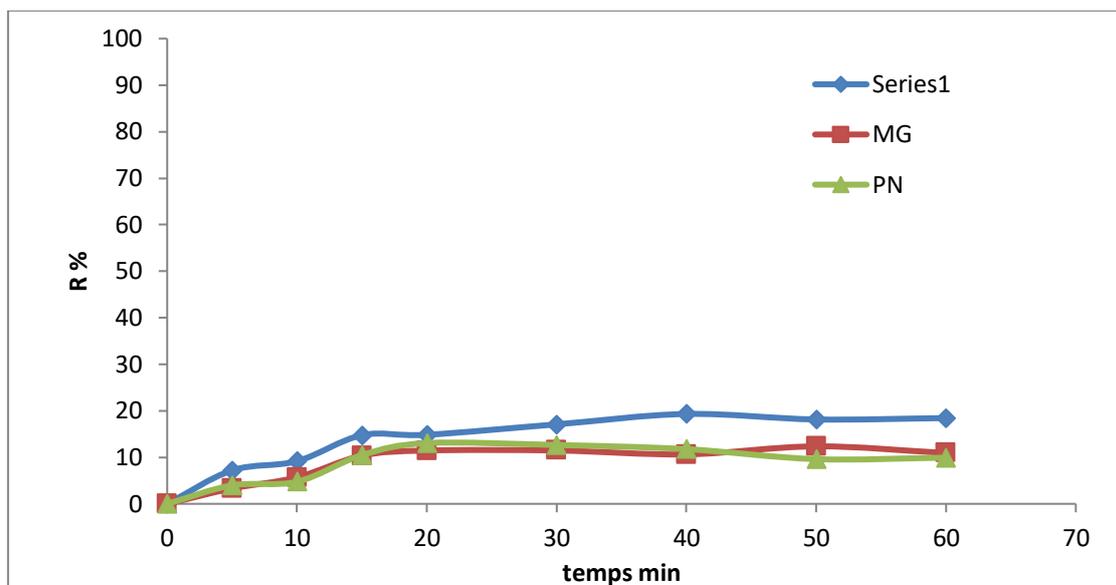


Figure III.17: Cinétique d'adsorption de BM  $[ZnO \text{ pur}] = [ZnO- MG] = [ZnO-PN] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[BM]=10 \text{ mg. L}^{-1}$ .

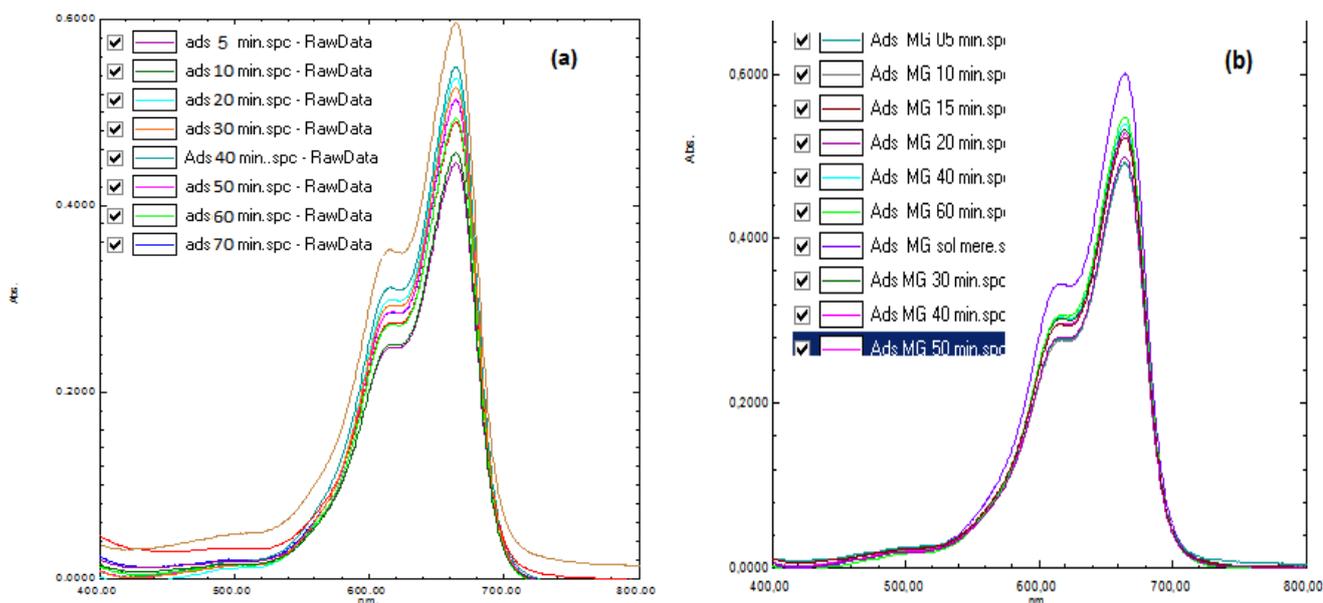
### Chapitre III Résultats et Discussion



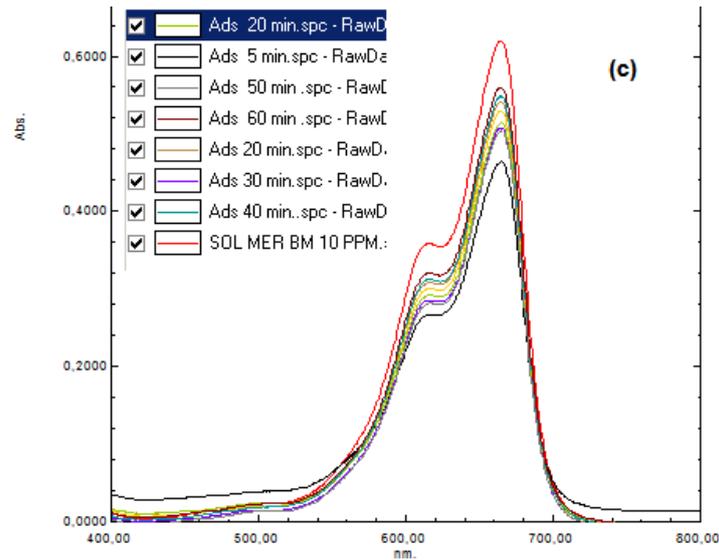
**Figure III.18:** Le taux de dégradation de **BM** par adsorption  $[ZnO \text{ pur}] = [ZnO\text{-} MG] = [ZnO\text{-}PN] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[BM] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

La diminution du taux d'absorbance de BM en fonction du temps avant son exposition à la lumière UV, en présence de différents photocatalyseurs ZnO pur, ZnO-MG, ZnO-PN est représentée par les spectres d'absorption de la figure III.19.

On remarque que l'intensité de pic d'absorption caractéristique de la BM (664 nm) diminue légèrement avec le temps, ce qui indique que le photocatalyseur seul sans les UV ne dégrade pas cette molécule rapidement. Il s'agit que la cinétique d'adsorption très lente.



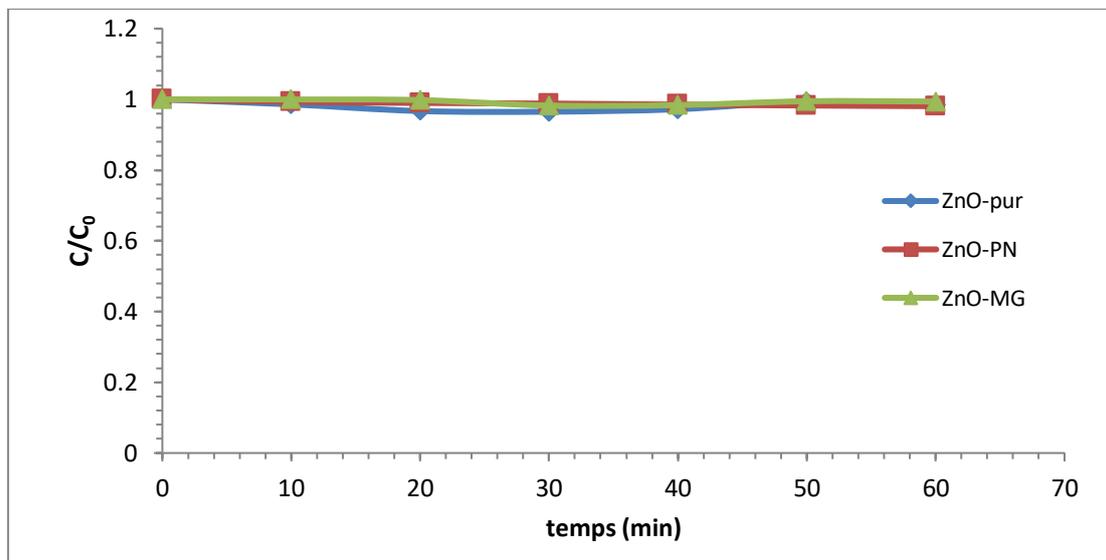
### Chapitre III Résultats et Discussion



**Figure III.19:** Evolution des spectres d'absorption UV-Vis de BM en fonction du temps et en présence de: (a) ZnO pur; (b) ZnO-MG et (c) ZnO-PN.

#### III.5.3. Cinétique d'adsorption de Paracétamol

La figure III.20 représente la dégradation des 3 photocatalyseurs (ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN). Qui représente le taux de PC non dégradée à un temps de 60 min sans les irradiations UV. On remarque que la dégradation est très faible ou bien inexistante (figure III.21) en absence de la lumière UV, avec un taux de 1,49% et 0,61% et 1,91% respectivement pour le ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN.



**Figure III.20:** Variation du rapport  $C/C_0$  des 3 photocatalyseurs (ZnO pur, ZnO-MG et ZnO-PN).

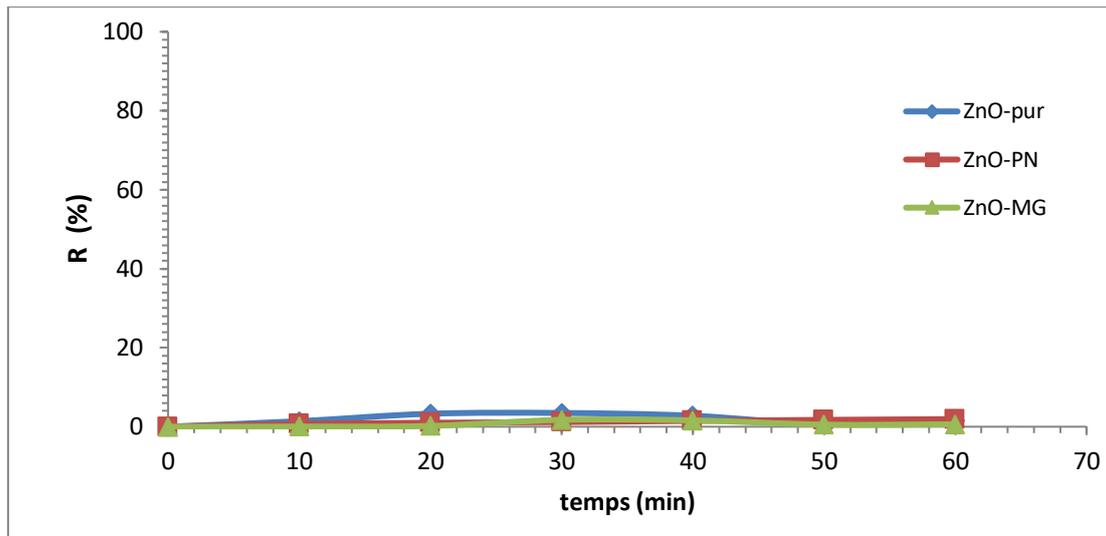


Figure III.21: Pourcentage de dégradation du PC en fonctions du temps.

### III.6. Etude de la dégradation par photocatalyse

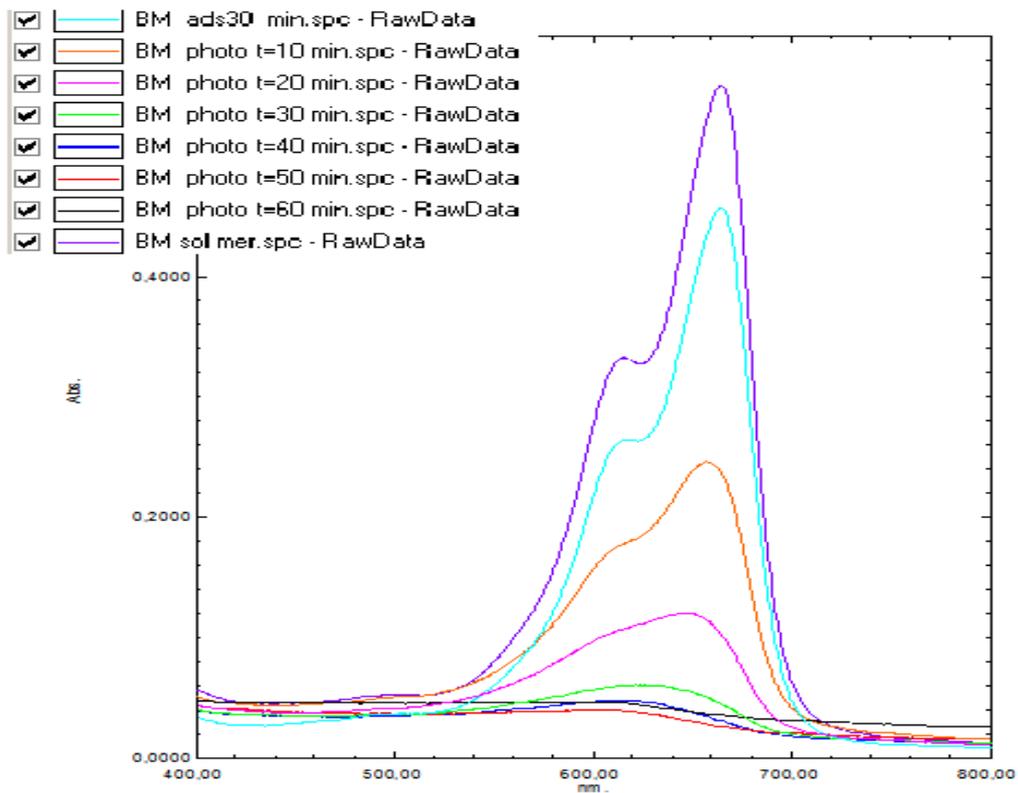
#### III.6.1. Dégradation du Bleu de Méthylène

L'irradiation UV d'une solution de BM ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans l'eau distillée renfermant une suspension de nanoparticules de ZnO (pur ou MG ou PN) ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), irradiée avec une lampe émettant principalement à 365 nm, dans les conditions opératoires de pH et de température, conduit à la diminution progressive la bande d'absorption principale du substrat (entre 550 nm et 750 nm et entre 250 nm et 350 nm), comme le montre les figures III.22, III.23 et III.24.

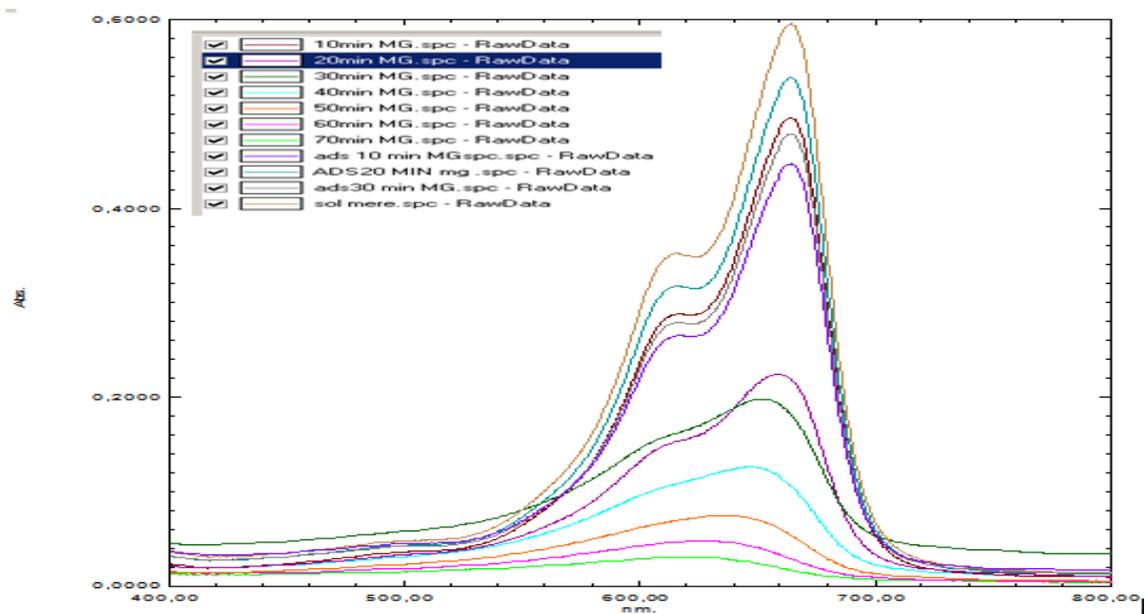
L'intensité du pic d'absorption caractéristique de BM (664 nm) diminue graduellement avec l'augmentation de temps d'irradiation.

Ce résultat explique l'activité photocatalytique de ZnO (pur et MG et PN) sous la lumière visible.

### Chapitre III Résultats et Discussion



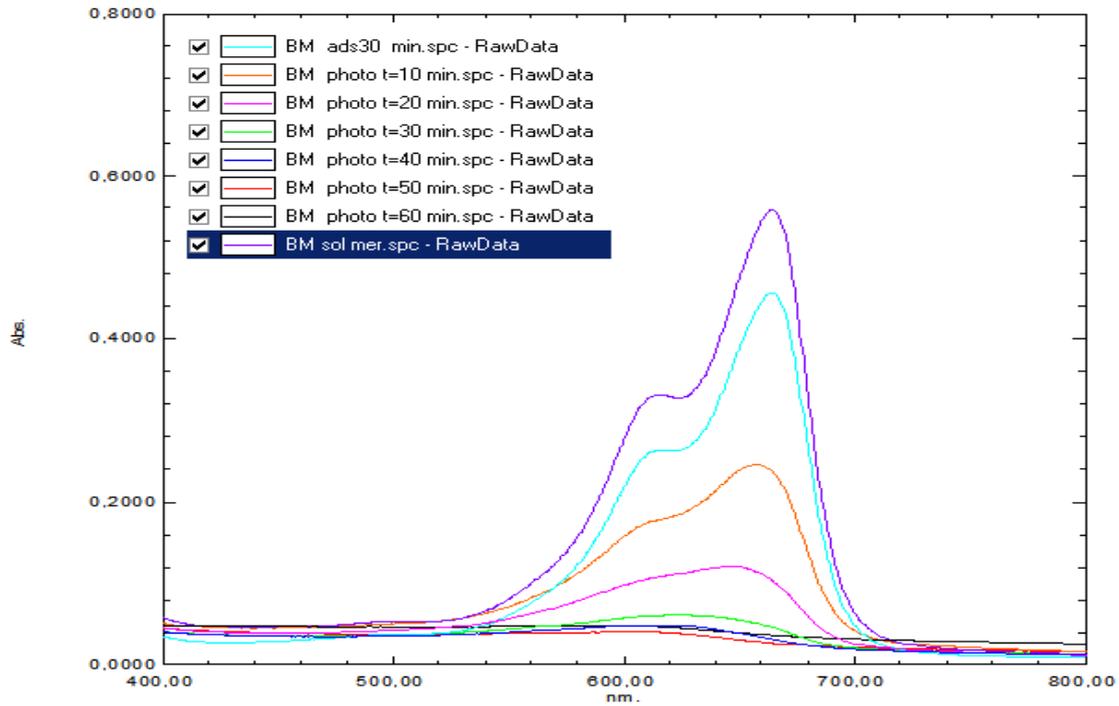
**Figure III.22:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO pur ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).



**Figure III.23:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-MG) ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).

### Chapitre III

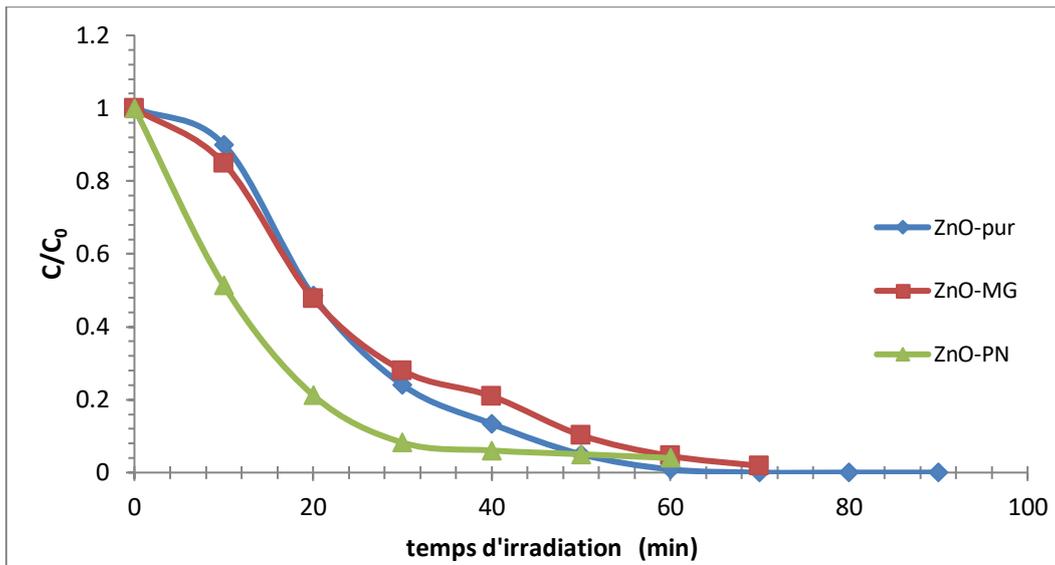
#### Résultats et Discussion



**Figure III.24:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-PN) ( $1\text{g.L}^{-1}$ ).

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique de Bleu de Méthylène a été réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, colorant n'existe plus en solution au bout de 30 min, en présence de ZnO pur (Figure III.25). D'autre part, l'irradiation directe d'une solution aqueuse de BM ( $10\text{mg.L}^{-1}$ ) en absence de ZnO a conduit à une disparition inférieure à 7 % au bout de 2 h, ce qui explique que la contribution de la photolyse directe est négligeable.

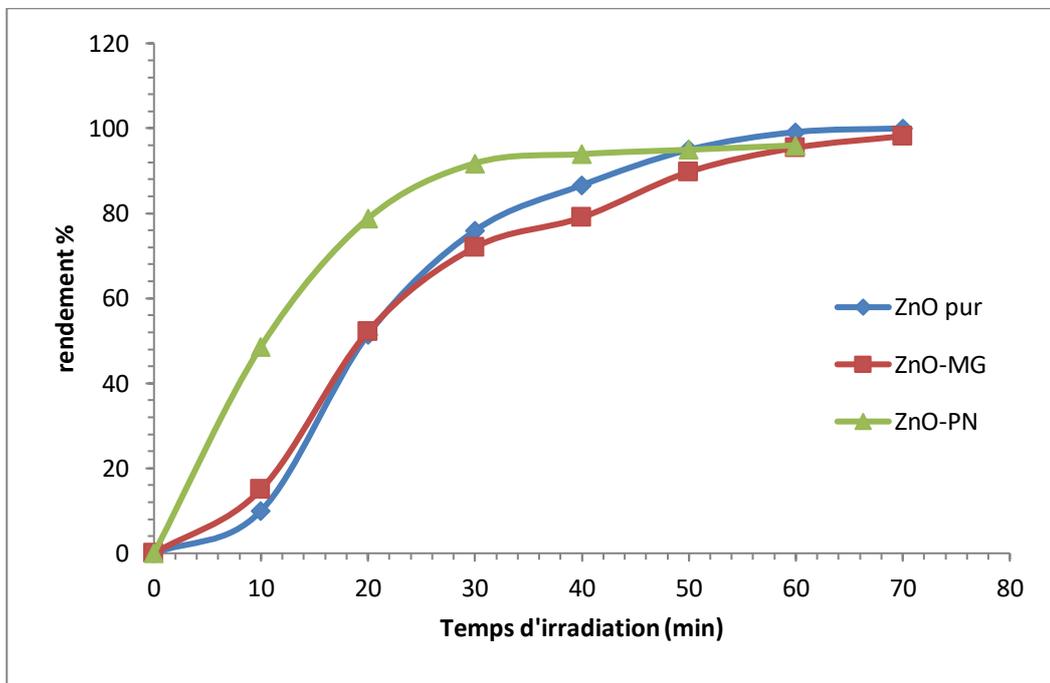
### Chapitre III Résultats et Discussion



**Figure III.25:** Cinétique de photodégradation du BM:  $[\text{ZnO pur}] = [\text{ZnO-MG}] = [\text{ZnO-PN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{BM}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,58$ .

Les résultats obtenus (Figure III.26) montrent que la dégradation du BM est plus rapide avec le ZnO pur qu'avec le ZnO-MG et ZnO-PN.

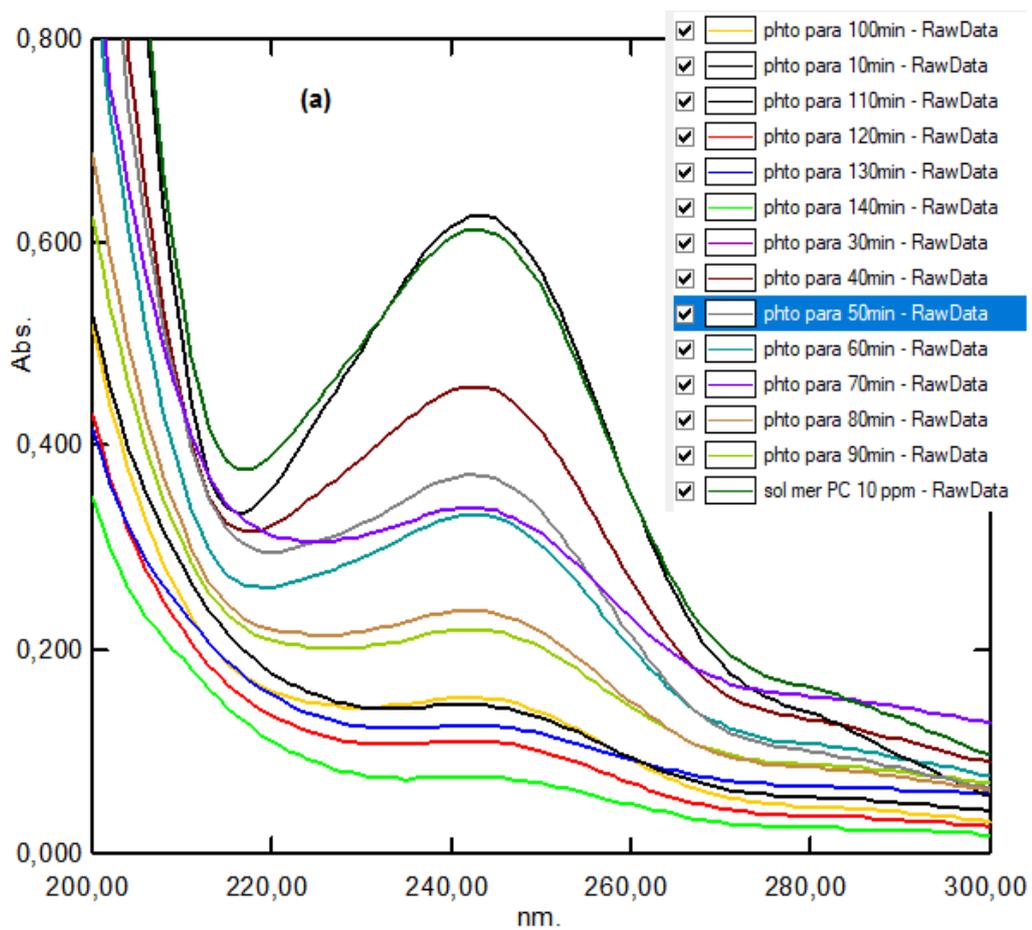
Cela explique que la photo réactivité du ZnO pur est plus grande que celle du ZnO-MG et ZnO-PN malgré la grande surface spécifique de ce dernier.



**Figure III.26:** Taux de dégradation photocatalytique du BM:  $[\text{ZnO pur}] = [\text{ZnO-MG}] = [\text{ZnO-PN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{BM}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6,58$ .

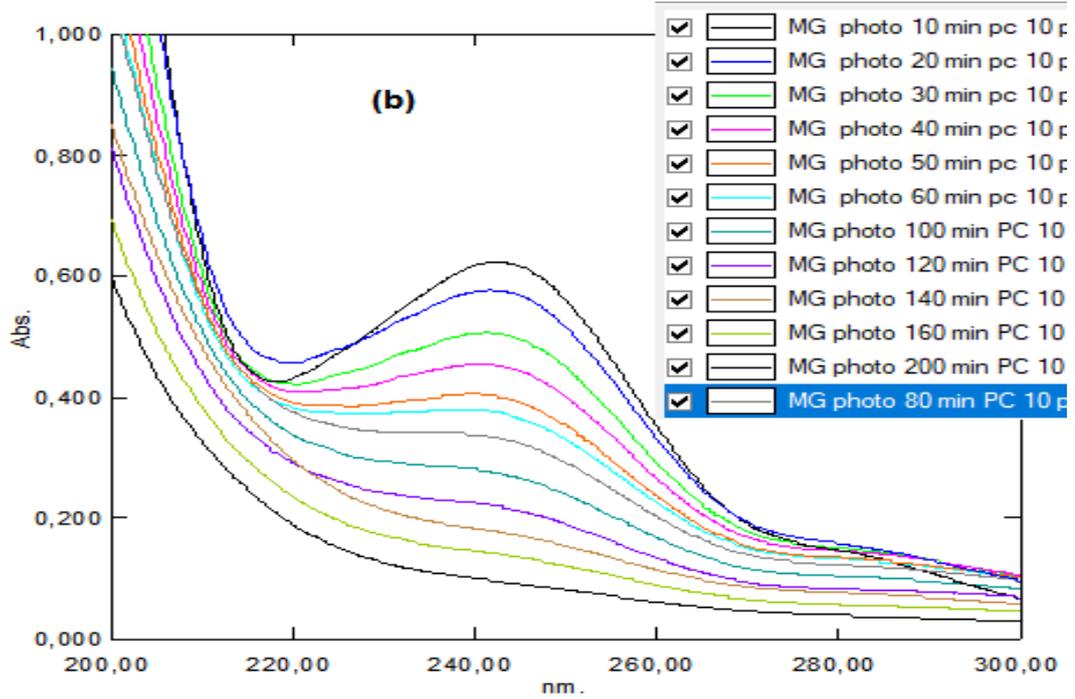
### III.6.2. Dégradation du Paracétamol

L'irradiation UV d'une solution de paracétamol ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans l'eau distillée renfermant une suspension de nanoparticules de ZnO (pur et MG et PN) ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ), irradiée avec une lampe émettant principalement à  $365 \text{ nm}$ , dans les conditions opératoires de pH et de température, conduit à la diminution progressive des deux bandes d'absorption principales du substrat (entre  $200 \text{ nm}$  et  $270 \text{ nm}$ ), comme le montre les figures (III.27, III.28 et III.29)

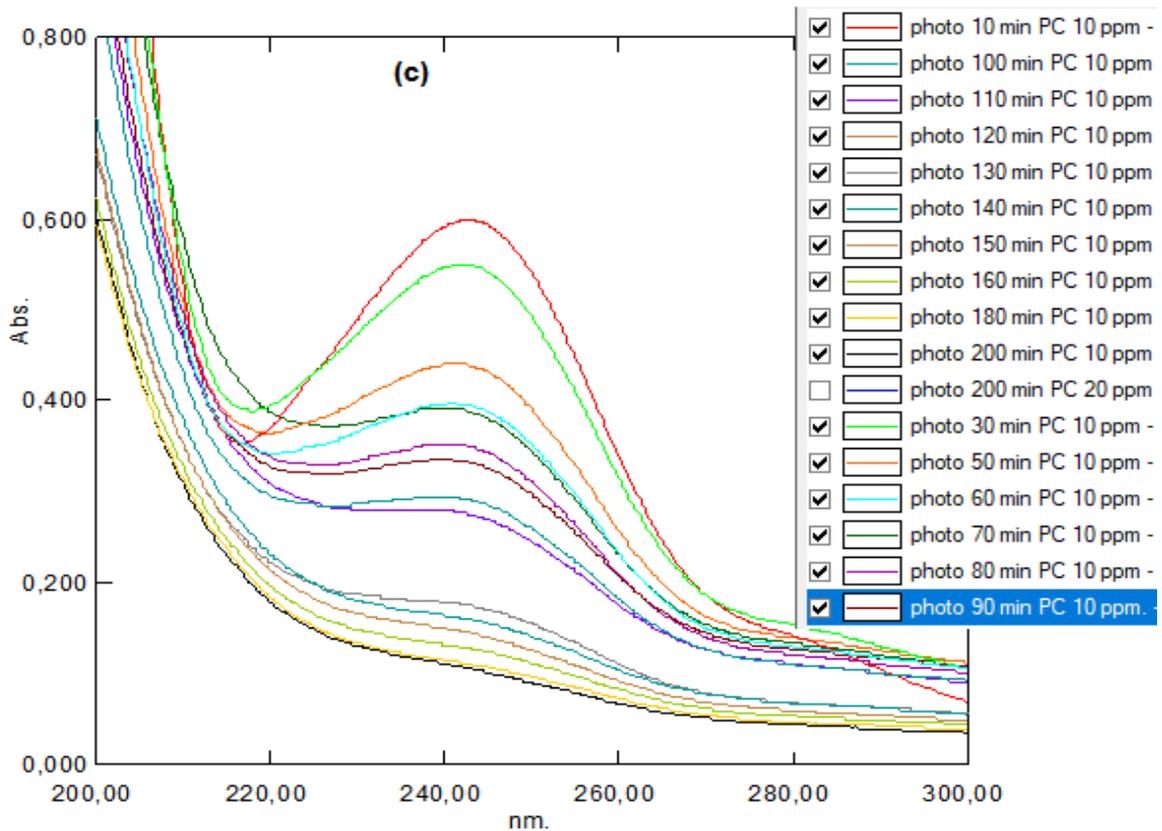


**Figure III.27:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de ZnO pur ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ).

**Chapitre III**  
**Résultats et Discussion**



**Figure III.28:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-MG) (1g.L<sup>-1</sup>).



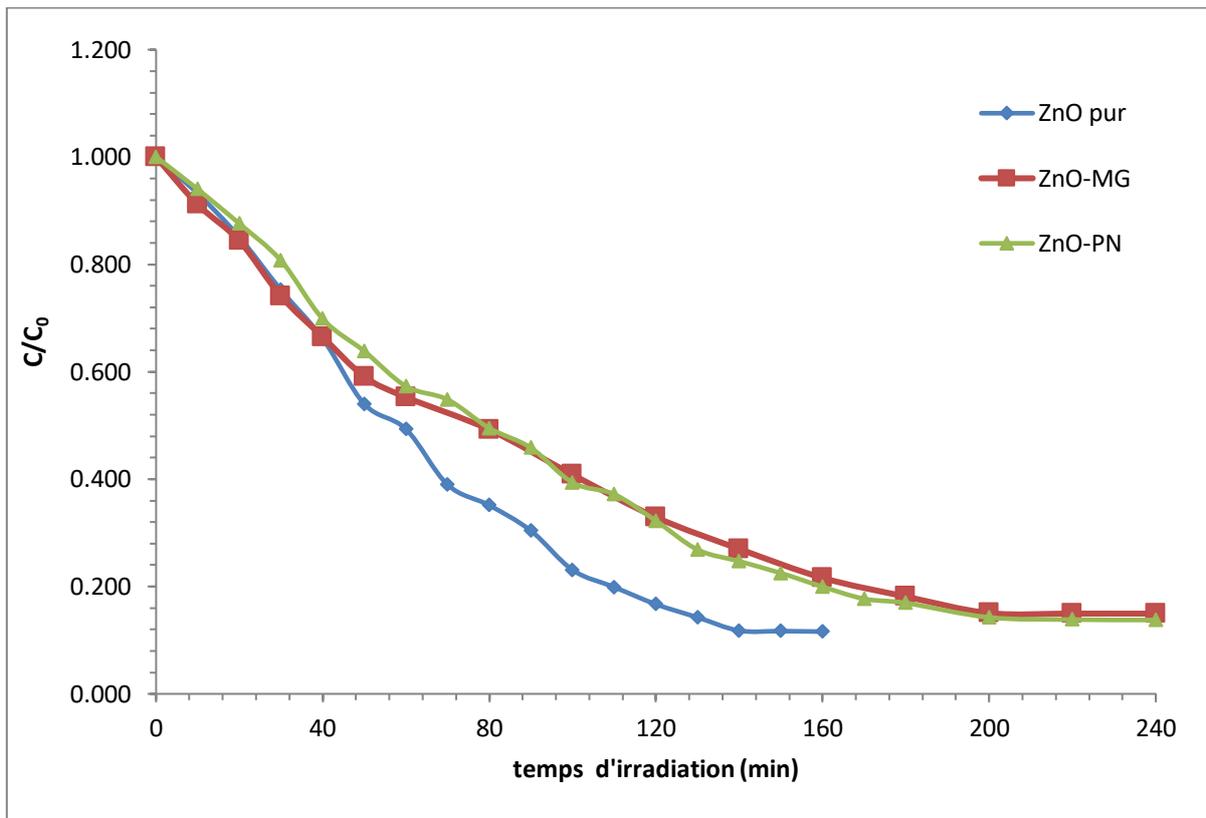
**Figure III.29:** Evolution du spectre d'absorption de PC en fonction du temps d'irradiation en présence de (ZnO-PN) (1g.L<sup>-1</sup>).

### Chapitre III

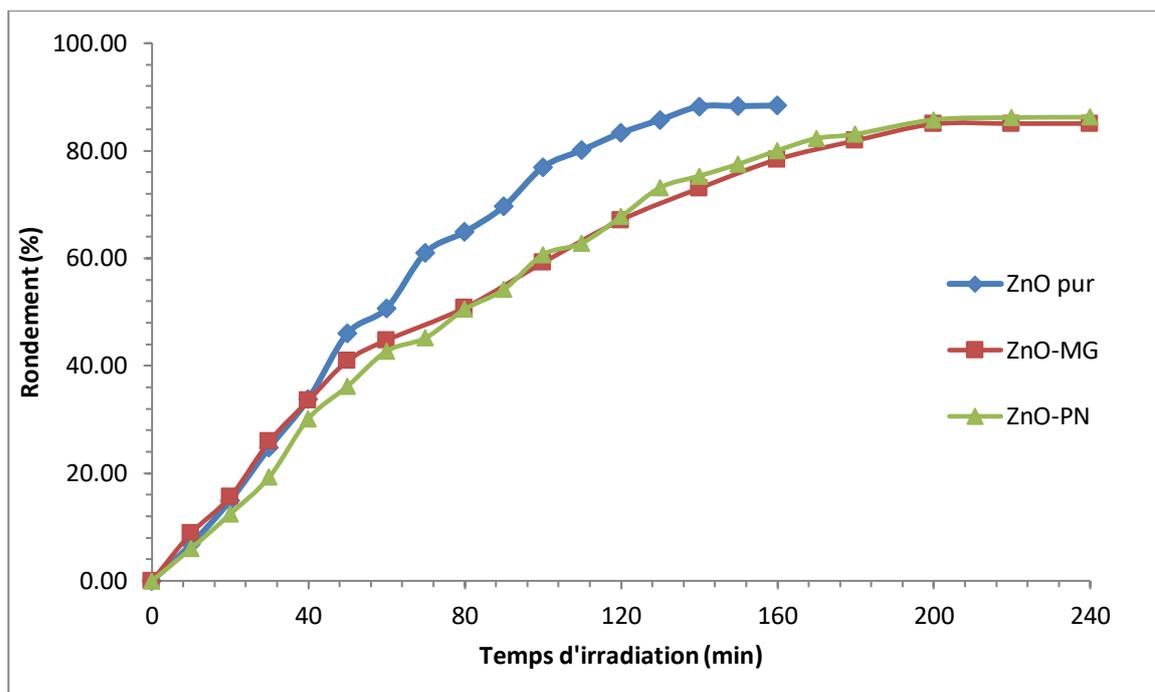
#### Résultats et Discussion

L'étude cinétique de la dégradation photo catalytique de paracétamol a été réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, le Paracétamol a été presque éliminé de la solution au bout de 160 min, dont le taux est de 88% avec le ZnO pur (figures III.30 et III.31).

Alors, qu'avec ZnO-MG et ZnO-PN, le PC a été dégradé au bout de 240 min respectivement, avec 85,05% et 86,76% de dégradation. D'autre part, l'irradiation directe d'une solution aqueuse de PC ( $10 \text{ mg. L}^{-1}$ ) en absence de ZnO a conduit à une dégradation inférieure à 1 % au bout de 3 h, ce qui explique que la contribution de la photolyse directe est négligeable.



**Figure III.30:** Cinétique de dégradation du PC:  $[\text{ZnO pur}] = [\text{ZnO-MG}] = [\text{ZnO-PN}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{PC}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,8$ .



**Figure III.31:** Taux de dégradation photocatalytique du PC:  $[ZnO \text{ pur}] = [ZnO-MG] = [ZnO-PN] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[PC]=10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,8$ .

### III.6.3. Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de la solution de paracétamol

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption et de photocatalyse, le pH optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de surface de photocatalyseur et de la structure du polluant étudié.

Pour évaluer l'effet de pH sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de ce dernier, nous avons fait varier les pH du polluant de PC, en fixant les autres paramètres opératoires.

Le pH est préalablement ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1M et de la soude (NaOH) à 0,1 M.

La variation de l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation pour le photocatalyseur ZnO pur est illustrée par les figures III.32 et III.33, qui montre la variation de la concentration résiduelle en paracétamol pour chaque pH.

À pH acide, le matériau est chargé positivement, ce qui conduit aux forces de répulsion entre les molécules de PC et la surface de matériaux. Ces répulsions se traduisent par la diminution du rendement d'élimination de PC.

À pH basique, le PC est chargé négativement et la surface de matériaux est aussi chargée négativement, même interprétation avec le pH acide. Au pH neutre le PC n'est pas chargé et la surface du matériau est chargée négativement, pas d'existence de forces de répulsion ce qui conduit à un rendement d'élimination plus élevé.

### Chapitre III Résultats et Discussion

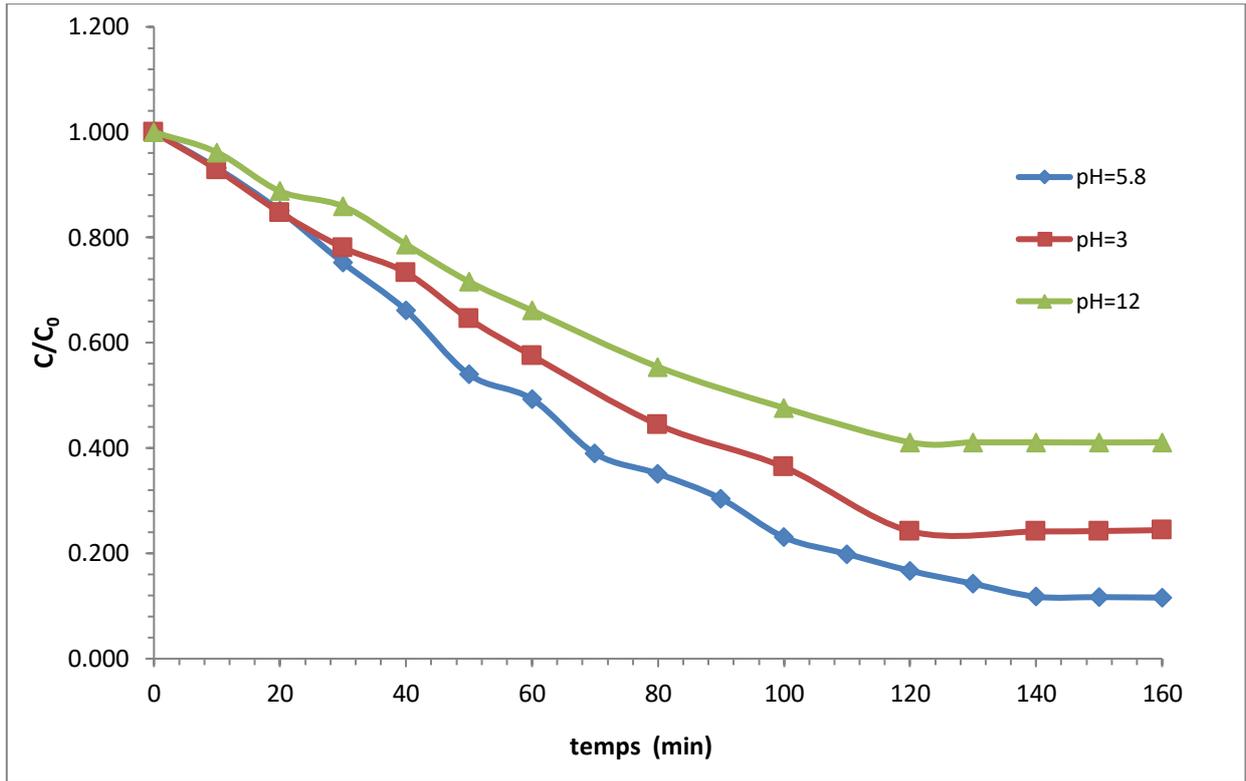


Figure III.32: Effet du pH sur la photodégradation du PC en présence de ZnO pur.

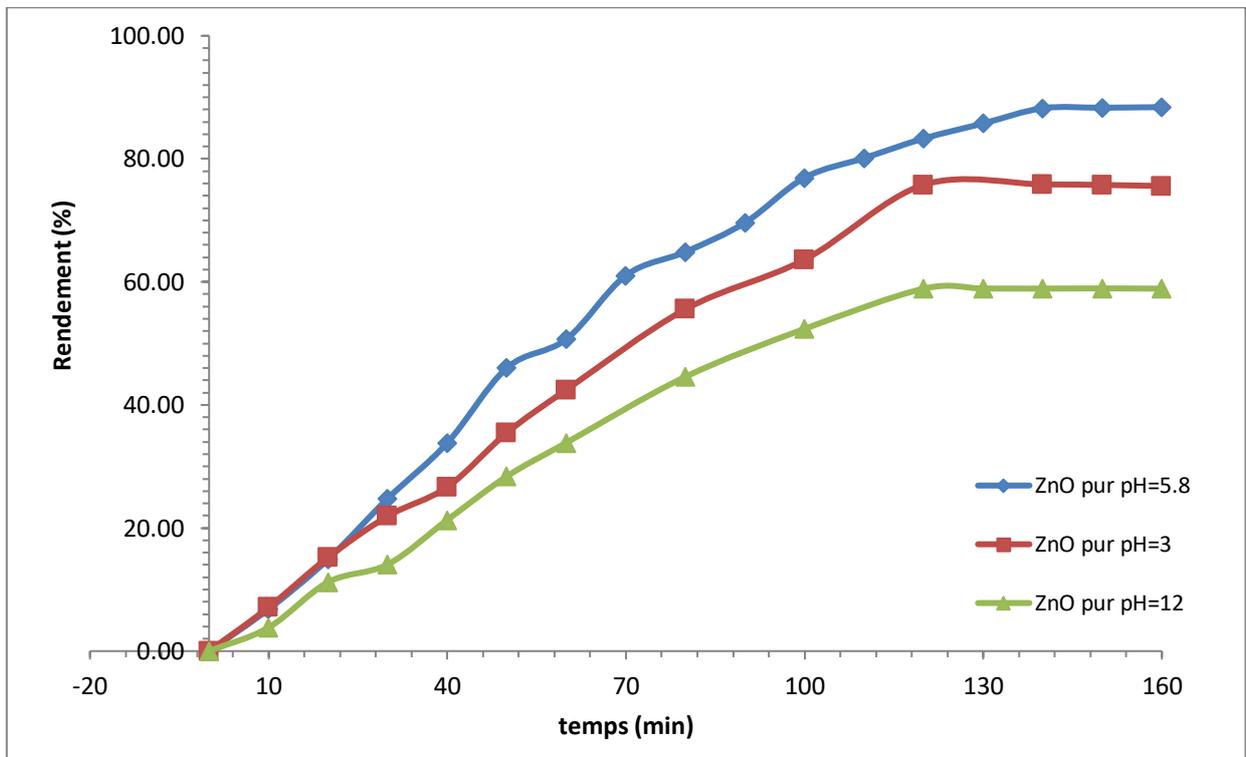


Figure III.33: Variation de la concentration résiduelle du PC en présence de ZnO pur, en fonction du pH de la solution aqueuse.

### **III.7. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les nanoparticules NpS de ZnO synthétisées par une méthode verte (à base de plantes) et une méthode chimique traditionnelle (ZnO-MG, ZnO-PN et ZnO pur) ont été préparées avec succès. Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des poudres synthétisées ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) qui a montré la structure hexagonale Wurtzite, FT-IR ont montré que toutes les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels existant dans le réseau ZnO (Zn-O, OH, C=O, C-H, C-O) ; et spectrophotomètre UV-vis. Enfin, l'activité photo-catalytique du ZnO pur et ZnO verte, ont été évaluées par la dégradation du bleu de méthylène (BM) et le paracetamol (PC) comme un modèle polluant, sous irradiation solaire. L'analyse des résultats a montré, d'une part, que les propriétés physiques attendues des poudres préparées étaient obtenues, et d'autre part, que l'oxyde de zinc avait une activité photo-catalytique importante.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Cette étude a examiné l'efficacité de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du paracétamol en utilisant des nanoparticules de ZnO synthétisées par une méthode verte (à base de plantes) et une méthode chimique traditionnelle. Les résultats obtenus ont démontré l'importance de l'approche verte dans la synthèse des nanoparticules de ZnO pour une dégradation efficace des polluants aqueux.

La synthèse verte des nanoparticules de ZnO à l'aide des plantes *Inule visqueuse* et *Schinus molle* a montré des performances de dégradation remarquables, dépassant même celles des nanoparticules de ZnO synthétisées par la méthode chimique traditionnelle. Ces résultats prouvent que l'utilisation de plantes comme source de matériaux dans la synthèse de nanoparticules de ZnO peut être une approche prometteuse pour la dégradation efficace des polluants dans les eaux usées.

De plus, la caractérisation des nanoparticules de ZnO préparée a permis de mieux comprendre leur structure, leur composition et leurs propriétés optiques. Les techniques de diffraction des rayons X (DRX), de spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et de spectroscopie UV-Vis ont fourni des informations précieuses sur les nanoparticules synthétisées, permettant une évaluation approfondie de leur efficacité photocatalytique.

En résumé, cette étude met en évidence le potentiel des nanoparticules de ZnO synthétisées par une approche verte pour la dégradation des polluants aqueux. Ces résultats sont encouragés, car ils indiquent la possibilité d'adopter des méthodes de synthèse respectueuses de l'environnement tout en maintenant une performance élevée de dégradation.

Cependant, il est important de noter que cette étude présente certaines limites. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les méthodes de synthèse verte des nanoparticules de ZnO, en explorant différentes plantes et conditions de préparation, afin d'améliorer encore leur efficacité de dégradation. De plus, il convient de mener des études plus approfondies sur l'impact environnemental de l'utilisation des nanoparticules de ZnO dans le traitement des eaux usées.

En conclusion, cette étude contribue à l'avancement des connaissances dans le domaine de la dégradation photocatalytique des polluants aqueux en utilisant des nanoparticules de ZnO.

Elle souligne l'importance de l'approche verte dans la synthèse de ces nanoparticules et offre des perspectives prometteuses pour le développement de méthodes respectueuses de l'environnement dans le domaine du génie des procédés et de l'environnement. Ces recherches peuvent avoir un impact significatif sur la préservation de la qualité de l'eau et la protection de l'écosystème aquatique.

# *Reference Bibliographiques*

- [1] SOHAYB.KHAWLANI. Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg<sup>2+</sup>.Thèse de doctorat. Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement Laboratoire de PhysicoChimie de l'Atmosphère, 2015.
- [2] Adjroud, Khadidja, Etude physico-chimique et organique des eaux usées de la ville d'Ain Beida, et leur impact sur l'irrigation. Mémoire de fin d'étude. Université de OUM EL BOUAGHI : Faculté des Sciences et Sciences Appliquées.2015.115P.
- [3] BaloukiKarima.Etude de la Qualité Physico-chimique et Biologique de trois Sources dans la Région de Midelt (Haut Moulouya). Mémoire de magister. Faculté des Sciences et Techniques.2012.74p.
- [4] T. Deblonde, "évaluation des risques sanitaires de la consommation d'eaux potentiellement chargées en résidus de médicaments anticancéreux," 2013.
- [5] Dirany A (2010). Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. Thèse de doctorat. École Doctorale SIE.Université Paris-est
- [6] S. Dalhaton, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejet industriels : cas des savonneries. Thèse de doctorat. 2014. Université de Grenoble,Français.
- [7] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos,V.Tsiridis. Photocatalyticdecolorizationand degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO<sub>2</sub>. Journal of Hazardous Materials, 2006, 85-94.
- [8] H. Desoille, J. Scherrer, R.Truhauter. Précis de médecine du travail. 5èmeEd. Masson, 1987, 838-845.

- [9] L. Rehn, A. KlinChir. Blasengeschwülstebei Fuchsin-arbeiterm. 1895,588,600.
- [10] FghireRachid,ElbouhaliHamid,EsshaimiMohsine« Caractérisation d'un Colorant Naturel. »; Mémoire de la licence, UniversitéCadiAyyad ; Marrakech, Maroc(2006).
- [11] FatimaZahraSaidi,«Eliminationdbleudeméthylènepardesprocédésd'oxydation Avancée.»,mémoiredemagister,UniversitéAbouBakrBekaidTlemcen 2013.
- [12] Gauthier, H., Yargeau, V.Gooper, D. G. 2010. Biodegradation of pharmaceuticals by Rhococcusrhodochrous and Aspergillus niger by co-metabolism. Science of the Total Environment, 408, 1701-1706.
- [13] Blieffert C, Perraud, R. 2001. Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris : Editions DeBoek Université, Paris 2001, p. 102-477.
- [14] SEDDIK KHODJ, B. Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret. Mémoire de Magister. Université d'Oran : Faculté de chimie Département de chimie organique industrielle.2015.251P.
- [15] A.Chovet, & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique– université de Marseille.
- [16] J,Fornazéro, &Mesnard, G. (1970). Bandes d'énergies électroniques dans des liquides à une dimension. Journal de Physique, 31(4), 377-385.
- [17] L. Ghalmi, Etude des différentes techniques de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO, mémoire, Université de Tlemcen, Algérie, (2018).
- [18] N. Bencherif, Synthèse et caractérisation des films de ZnO pur et dopé a l'indium par la technique de spray pyrolyses ultrasonique, mémoire Magister, Université d'Oran, Algérie, (2018).
- [19] Z. Achour, D. Bouakaz, Réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO : Effet du dopage, mémoire master, Université de Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2019).

- [20] S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques des nanostructures à base d'oxyde métalliques ZnO, thèse doctorat, Université d'Oum El Bouaghi, Algérie, (2018).
- [21] A. Taabouche, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [22] A. Elkaiem, Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, mémoire magister, Université Constantine, Algérie, (2015).
- [23] N. Bouhassira, élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron d'étude de leurs propriétés, thèse doctorat, Université Constantine 1, Algérie, (2013).
- [24] A. Elkaiem, Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, mémoire magister, Université Constantine, Algérie, (2015).
- [25] H. Bozetine, Synthèse des nanostructures de ZnO par la méthode hydrothermale et leurs applications, thèse doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, (2017).
- [26] A. Naveed Ul Haq, A. Nadhman, I. Ullah, G. Mustafa, M. Yasinzai, I. Khan, Synthesis Approaches of Zinc Oxide Nanoparticles: The Dilemma of Ecotoxicity, Journal of Nanomaterials, (2017) 1–14.
- [27] M. Ricaurd, O. Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), (2012).
- [28] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec Complément (1981).
- [29] Y. Chibane, C. bencharif, synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la méthode hydrothermale ; application 0 la dégradation du bleu de méthylène, mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).
- [30] A. Smara, H. Tissaoui, R. Djellebi, S. Hazourli, R. Delimi, Contribution à L'Élimination des Polluants Organiques et Minéraux des Effluents Industriels : Cas de l'ENAP Souk Ahras, (2011).
- [31] N. Huang, J. Shu, Z. Wang, M. Chen, C. Ren, W. Zhang, One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation, Journal of Alloys and Compounds, 648 (2015) 919-929.

- [32] F.B. Bouaïfel, Détection d'interaction moléculaires par LSPR et utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photo-catalytique de polluants organique sous irradiation visible, thèse doctorat, Université Lille1, France et Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [33] R. Vinu, G. Madras, Environmental remediation by photocatalysis. *J Indian Inst Sci*, 90 (2010) 189–230.
- [34] Q. Yongquan, X. Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2568-2580.
- [35] B.M. Rajbongshi, Photocatalyst: mechanism, challenges, and strategy for organic contaminant degradation, chapter 7, *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*, Edited by Choudhery Mustansor Hussain -Ajoykumar Mishra, (2020).
- [36] J. Ebelmen, Untersuchungen über die Verbindung der Borsäure und Kieselsäure mit Aether, *Ann. Chim. Phys., Sér. 3*, 57, 319 - 355
- [37] Ana Maria Matildes Santosa, Fernando S. Lameiras, Wander L. Vasconcelos, Synthesis of nanostructured silica via sol-gel process with incorporation of cesium compound, *Journal of Materials Processing Technology* 118 (2001) 199–204.
- [38] W. GEFFCKEN, E. BERGER, Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena (1939).
- [39] E. Rudeš Payró, J. Llorens Llacuna, Rheological characterization of the gel point in sol-gel transition, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2220–2225.
- [40] C. Jeffrey Brinker and George W. Scherer, hydrolysis and condensation II: Silicates, *Sol-gel science*, Academic Press Boston, 1990, 96-233.
- [41] J. Livage, D. Ganguli, Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 68 (2001), 365-381.
- [42] Turner Carl-W., Sol-gel process principales and applications, *Ceramic Bulletin*, Vol. 70. N°. 9, (1991), pp. 1487-1490
- [43] D.E. Charles L. David, A. Payne, Sol-gel processing of electrical and magnetic ceramics, *Materials Chemistry and Physics* 38 (1994) 305-324.
- [44] T. Jacon, Thèse, Poudres ultrafines de zircone : synthèse par voie chimique en solution. 1990 : Limoges, France.
- [45] A. Leautic, F. Babonneau, J. Livage, Structural Investigation of the hydrolysis condensation process of titanium alkoxides  $Ti(OR)_4$  (Or=Opri, Oet) modified by acetylacetone. From the modified precursor to the colloids. *Chemical Materials*, 1 (1989) 248.
- [46] R. C. Mehrotra, Synthesis and reactions of metal alkoxides, *J. Non-Cryst. Solids* 100, 15

(1988).

- [47] N. Sharma et al., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Inula viscosa* leaf extract: Characterization and photocatalytic activity", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 5, pp. 4585-4592, 2017.
- [48] D. Hema et al., "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Inula viscosa* L. leaf extract and their photocatalytic activity", *Journal of King Saud University - Science*, vol. 31, no. 4, pp. 1315-1323, 2019.
- [49] M. K. Mazumder et al., "Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles using fruit extract of *Schinus molle* and their antibacterial and photocatalytic activities", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 8, no. 2, pp. 211-219, 2018.
- [50] M. N. Hassanien et al., "Synthesis of green zinc oxide nanoparticles using *Schinus molle* leaf extract: Characterization and photocatalytic activities", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 115, 105177, 2020.
- [61] Singh J, Kumar S, Alok A, Upadhyay SK, Rawat M, Tsang DCW, Bolan N, Kim K-H, The potential of green synthesized zinc oxide nanoparticles as nutrient source for plant growth, *Journal of Cleaner Production* (2019).
- [62] Cenens, J. schoonheydt, R.A. "Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponit B, and barasym in aqueous suspension", *clays and clay minerals*, V. 36, (1988), 214–224.
- [63] Rager, T. Geoffroy, A. Hilfiker, R., John Storey, M.D., "The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates", *phys. Chem. Chem. Phys.*, V. 14, (2012), 8074–8082.
- [64] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu\\_de\\_m%C3%A9thyl%C3%A8ne](https://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne).
- [65] Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M., "Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies", *Chemical Engineering Journal*, V. 171, (2011), 1246–1252.
- [66] Low, L.W., Teng, T.T., Rafatullah, M., Morad, N., Azahari, B., "Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials", *Separation Science and Technology*, V. 48, (2013), 1688–1698.
- [67] [Karl Fent , Anna A. Weston , Daniel Caminada, Review Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76 (2006) 122–159]
- [68] A.samara,H,Tissaoui,R.Hazourli,R.Delimi,Contribution à l'Élimination des polluants organique et minéraux des D industriels : cas de l'ENAPsoukahras (2011)
- [69] A. Parkin, S. Parsons and C. R. Pulham C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. X-ray crystallographic data, (December 2002)

## Référence Bibliographiques

---

- [70] M.BRAHIMI & M. BOUCHA « ELIMINATION DES MEDICAMENTS (PARACETAMOLE) SUR UN COMPOSITE DE CONFINEMENT » mémoire de fin d'étude, école nationale polytechnique (2017).
- [71] Y. Chibane, C. bencharif, synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la méthode hydrothermale ; application à la dégradation du bleu de méthylène, mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).
- [72] S. Rahman, Elaboration et Caractérisation de couches minces par spray pyrolyse et pulvérisation magnétron, thèse doctorat, Université Mohamed Kheider-Biskra, Algérie, (2008).
- [73] N. Bouhassira, élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron d'étude de leurs propriétés, thèse doctorat, Université Constantine 1, Algérie, (2013).
- [74] Z. Achour, D. Bouakaz, Réalisation de cellules solaires à base de couches minces de ZnO: Effet du dopage, mémoire master, Université de Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2019).
- [75] M. Ahmad, E. Ahmad, Z.L. Hong, N.R. Khalid, W. Ahmad, A.Elhissi, Graphene Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation.2013.
- [76] Z. Jiang, Z. Huang, P. Yang, J. Chen, Yi Xin, JingweiXu, High PL-efficiency ZnO nanocrystallites/PPV composite nanofibers.2008.
- [77] A.N. Mallikan, A.RamachandraReddy, K. SowriBabu, K. VenugopalReddy, Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles, 2014.
- [78] Y.C. Lee, C.S.Yang, H.J. Huang, S.Y.Huc, J.W.Lee, C.F.Cheng, C.C.Huang, M.K. Tsai, H.C.Kuang, Structural and optical properties of ZnO powder prepared by microwave assisted synthesis.2010.

