



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



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master \ Startup en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **CHIMIE MOLÉCULAIRE**

Présentée par : **BOUSSADRAYA Ikram**

Thème

Dégradation d'un polluant organique par photocatalyse en milieu aqueux

Soutenu le, 29/06/2026

Devant le Jury :

M.CHAKER Yacine	R.incubateur	Prof	Univ-Tissemsilt
KAAS SID Ahmed	Président	M.C.B	Univ-Tissemsilt
Mme. BAKHTAOUI Naima	Encadreur	M.C.B	Univ-Tissemsilt
M. MOSTFAI Mohamed	Examineur	M.A.A	Univ-Tissemsilt
M.MEKID Si Tahar	R.secteur économique	/	Algérienne des Eaux

Année universitaire : 2025-2026



Remerciements

Je tiens avant tout à remercier Allah le Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, le courage, la santé et la volonté nécessaires afin de mener ce travail à bien, et pour nous avoir guidés vers le droit chemin.

Je dédie ces quelques mots d'ouverture à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet.

Nous adressons nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre encadrante, Madame Bakhtaoui naima, pour ses efforts, son soutien constant, sa patience ainsi que ses précieux conseils tout au long de cette étude. Son accompagnement, son dévouement et sa disponibilité nous ont permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

J'adresse également notre reconnaissance à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation durant tout notre parcours universitaire.

Enfin, nous remercions chaleureusement les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail, ainsi que toutes les personnes ayant participé, directement ou indirectement, à son accomplissement.

IKRAM

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui m'ont soutenue et encouragée durant mon parcours universitaire.

À ma chère mère Aucun mot ne pourra exprimer l'amour, la gratitude et le respect que je ressens envers toi. Tu as toujours été mon soutien, ma force et ma source de courage dans les moments difficiles. Merci pour tes sacrifices, tes prières et ton encouragement permanent. Ce travail est le fruit de ton amour et de ta confiance en moi.

À mon cher père Merci pour ta patience, ta tendresse et tes précieux conseils. Ton soutien et ta présence ont été une grande source de motivation tout au long de mes études. Que ce travail soit un témoignage de ma reconnaissance et de mon profond respect.

À mes chères amies : Fatima, Ahlam et Amina Merci pour votre présence, votre soutien et vos encouragements durant les moments difficiles. Votre amitié sincère m'a donné la force de continuer et de croire en moi.

À tous ceux qui me sont chers Je dédie également ce travail à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce projet. Enfin, je remercie Allah de m'avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Schéma représentatif des différentes sources et des principales voies d'entrée des composés pharmaceutiques dans l'environnement.....	4
Figure I.2 : métabolisme du paracétamol.....	8
Figure I.3: Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement.....	9
Figure I.4: Classification des différents procédés d'oxydations avancées.....	10
Figure I.5: Cinétique d'élimination du paracétamol dans l'eau distillée et l'eau potable du médicament sous illumination UV.....	11
Figure I.6: Mécanisme photocatalytique proposé pour La/TiO ₂ sous irradiation UV.....	11
Figure I.7: Structure de bandes du ZnO.....	12
Figure I.8: Différentes structures du ZnO.....	14

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Figure II.1 : ZnO.....	19
Figure II.2 : : La solution initial de paracétamol (C = 50mg/L).....	20
Figure II.3 : Appareil de pH-mètre.....	20
Figure II.4 : Appareil de Centrifugeuse	21
Figure II.5 : Appareil de Balance	21
Figure II.6 : Appareil de Agitateur.....	22
Figure II.7 : UV-visible	22
Figure II.8 : La courbe de étalonnage du paracétamol	23
Figure II.9 : La courbe de étalonnage du BM	23
Figure II.10 : Montage expérimental de photocatalyse sous irradiation UV	25

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1 : Cinétique d'adsorption de BM et paracétamol par ZnO.....	28
Figure III.2 : Activité photocatalytique de dégradation de BM et paracétamol par ZnO.....	29
Figure III.3 : Représentation de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BM et paracétamol par ZnO	29
Figure III.4 : Représentation de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation du paracétamol par ZnO à différentes concentrations.....	30
Figure III.5 : influence de la masse du catalyseur sur la dégradation de BM et paracétamol par ZnO.....	30
Figure III.6 : influence de pH du milieu sur la dégradation de BM et paracétamol par ZnO.....	31

CHAPITRE IV: PROJET DE“STARTUP”

Figure IV.1 : Montage expérimental de photocatalyse pour le paracétamol	59
Figure IV.2 : Représentation de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BM et paracétamol par ZnO	59

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques du paracétamol.	6
Tableau I.2 : les concentrations de (para) détecté dans différents milieux aquatiques.....	7
Tableau I.3 : Propriétés optiques de ZnO.....	13
Tableau I.4 : Quelques propriétés mécaniques du ZnO.	14
Tableau I.5 : Comparaison des propriétés physiques et optiques de TiO ₂ et ZnO.....	17

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tableau II.1 : Les différents produits utilisés et leurs caractéristiques.....	19
---	----

CHAPITRE IV: PROJET DE“STARTUP”

Tableau VI.1 : Équipe de travail.....	46
Tableau VI.2 : Calendrier de réalisation du projet.....	47
Tableau VI.3 : Analyse de l’environnement externe global	51
Tableau VI.4 : Analyse SWOT	53
Tableau VI.5 : Besoins du projet Machines et équipements.....	56
Tableau VI.6 : Exigences en matière d’équipement de bureau.....	56
Tableau VI.7 : Besoins en eau , électricité et internet	57
Tableau VI.8 : Exigences principales.....	57
Tableau VI.9 : Besoins en main d’œuvre.....	57
Tableau VI.10 : Business Model Canvas (BMC).....	60

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Source de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques.....4

I.2. paracétamol 5

I.2.1. Introduction.....5

I.2.2. Définition.....5

I.2.3. La Concentration du paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.....6

I.2.4. Toxicité de paracétamol sur les organismes et l'environnement.....7

I.2.5. Effets du paracétamol sur l'environnement.....8

I.2.6. Mécanismes conventionnels élimination du paracétamol.....9

I.2.6.1. Biodégradation de paracétamol.....9

I.2.6.2. Oxydation de paracétamol..... 9

I.2.6.3. Photodégradation du paracétamol..... 10

I.2.6.4. Photodégradation de catalytique de paracétamol : Photocatalyse.....11

I.2.6.5. Ozonation..... 12

I.3. Colorants 12

I.6. La photocatalyse.....13

I.3. L'oxyde de zinc (ZnO) 12

I.3.1. Généralités 12

I.3.2. Historique 13

I.3.3. Propriétés structurales et cristallographiques..... 13

I.3.4. Propriétés électroniques 15

I.3.5. Propriétés électriques 15

I.5.6. Propriétés piézoélectriques (électromécaniques) 15

I.3.7. Propriétés chimiques et catalytiques	16
I.3.8. Comparaison des propriétés de ZnO avec TiO ₂ le semi-conducteur le plus utilisé.....	16
I.4. Conclusion.....	17

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Introduction	19
II-1 Produits et réactifs	19
II-2 Photocatalyseur	19
II-3 Préparation des solutions.....	20
II-4 L'appareillage.....	20
II-4-1 Le pH mètre.....	20
II-4-2 La centrifugeuse.....	21
II-4-3 Balance.....	21
II-4-4 agitateur.....	21
II-5 Méthode d'analyse.....	22
II-6 protocole expérimental.....	23

CHAPITRE III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction.....	28
III.2 Cinétique d'adsorption du paracétamol et du bleu de méthylène.....	28
III.3 Activité photocatalytique de l'oxyde de zinc.....	28
III.4 Étude de la cinétique de photodégradation.....	29
III.5 Effet de la concentration initiale de paracétamol et BM.....	30
III.6 Effet de la masse du photocatalyseur.....	30
III.7 Effet du pH.....	31
III.8 Conclusion	31
Conclusion générale.....	33

CHAPITRE IV: PROJET DE“STARTUP”

I. Présentation générale du projet	45
--	----

II. Caractère innovant du projet	49
III. Analyse stratégique du marché cible.....	51
IV. Plan de production et organisation opérationnelle.....	56
V. Réalisation du prototype expérimental.....	59
VI. Business model canvas	60



INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.1. Introduction Générale :

L'augmentation de la pollution des ressources en eau constitue aujourd'hui l'un des principaux défis environnementaux à l'échelle mondiale. Le développement industriel, l'urbanisation et la consommation croissante de produits pharmaceutiques et de colorants organiques entraînent le rejet de nombreuses substances persistantes dans les milieux aquatiques. Ces polluants, souvent présents à de faibles concentrations, peuvent néanmoins provoquer des effets néfastes sur les écosystèmes et représenter un risque potentiel pour la santé humaine [1, 2].

Parmi ces contaminants, le paracétamol est l'un des médicaments les plus consommés dans le monde en raison de ses propriétés analgésiques et antipyrétiques [3]. Une fraction importante de cette molécule est rejetée dans les eaux usées sous forme inchangée ou sous forme de métabolites, où les procédés conventionnels de traitement ne permettent pas toujours son élimination complète. Sa présence dans les eaux de surface et les eaux souterraines soulève des préoccupations croissantes quant à son impact environnemental.

Le bleu de méthylène, quant à lui, est un colorant organique largement utilisé dans les industries textiles, pharmaceutiques, biologiques et chimiques. Les effluents contenant ce colorant présentent une forte stabilité chimique et une faible biodégradabilité, ce qui complique leur traitement. En outre, même à faible concentration, le bleu de méthylène réduit la pénétration de la lumière dans les milieux aquatiques et peut exercer une toxicité sur certains organismes vivants [4].

Face aux limites des méthodes classiques de traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme des technologies prometteuses pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants [5]. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène suscite un intérêt particulier grâce à sa capacité à minéraliser les contaminants en dioxyde de carbone, en eau et en ions minéraux sous l'action d'un semi-conducteur irradié par une source lumineuse.

L'oxyde de zinc (ZnO) figure parmi les photocatalyseurs les plus étudiés en raison de sa large bande interdite, de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité chimique, de sa faible toxicité, de son coût relativement faible et de sa facilité de synthèse. Sous irradiation lumineuse, le ZnO génère des paires électron-trou capables de produire des espèces réactives de l'oxygène, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$), responsables de l'oxydation des molécules organiques jusqu'à leur dégradation complète [6-9].

Le choix du paracétamol et du bleu de méthylène comme molécules modèles permet d'évaluer l'efficacité photocatalytique du ZnO vis-à-vis de deux familles importantes de polluants : les résidus pharmaceutiques et les colorants organiques [10]. L'étude comparative de leur comportement au cours de la photocatalyse contribue à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation et des paramètres influençant les performances du photocatalyseur.

Ce mémoire a été structuré en trois chapitres, le premier étant consacré à l'étude bibliographique sur les colorants et déchets pharmaceutiques et les techniques d'oxydations avancées, le deuxième exposera l'ensemble des méthodes expérimentales et le matériel utilisé, quant au troisième et dernier chapitre, il sera consacré à la présentation des résultats obtenus en ce qui concerne l'étude de l'influence de certains paramètres, tels que le temps d'irradiation, la concentration initiale des polluants, la quantité de catalyseur et le pH du milieu, afin d'optimiser les conditions de dégradation et d'apprécier le potentiel du ZnO pour le traitement des eaux contaminées.

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Source de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques :

Au cours des dernières années, les sociétés à l'échelle mondiale ont pris une conscience accrue des conséquences liées au rejet de composés pharmaceutiques dans l'environnement. La consommation de médicaments, qu'elle soit volontaire ou involontaire par l'être humain, ainsi que par les animaux, constitue la principale source de libération de ces substances dans les milieux naturels [11,12]. Actuellement, les résidus pharmaceutiques atteignent les écosystèmes aquatiques par diverses voies bien identifiées. Deux catégories majeures de contamination sont distinguées : d'une part, les sources diffuses, associées à l'usage humain et vétérinaire des médicaments ; d'autre part, les sources ponctuelles, résultant des rejets issus des industries chimiques et pharmaceutiques. Ces résidus, une fois introduits dans l'environnement, ne sont malheureusement pas totalement éliminés lors des traitements en stations d'épuration. Le taux de dégradation varie considérablement en fonction des propriétés physico-chimiques propres à chaque composé [13]. Sur la **Figure I.1**, sont représentées les différentes sources de contamination et les principales voies d'entrée des résidus médicamenteux dans notre environnement.

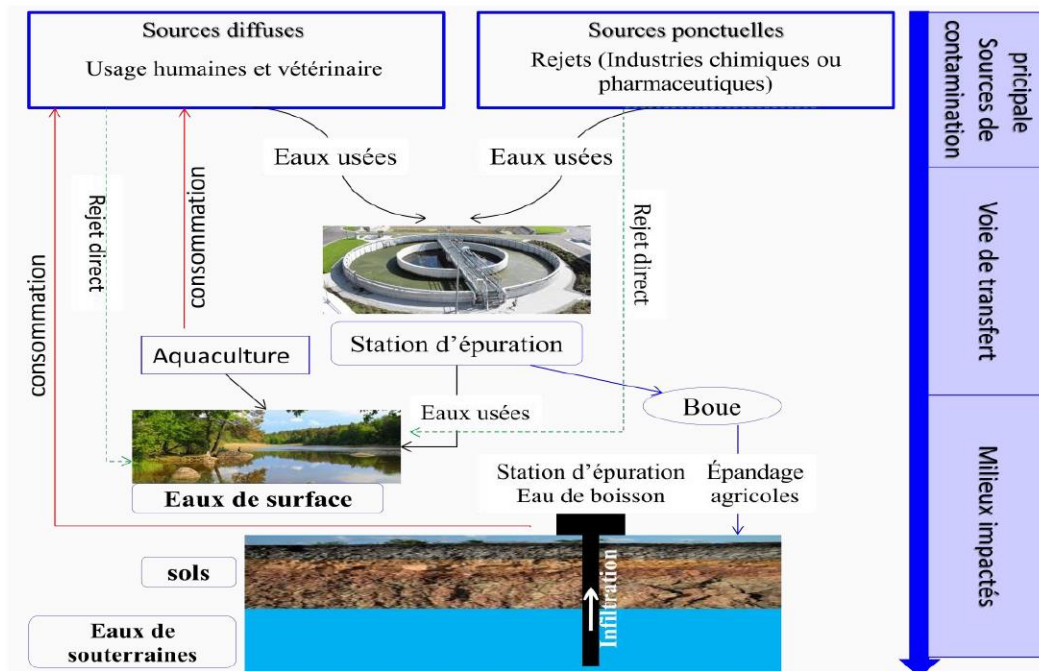


Figure I.1. Schéma représentatif des différentes sources et des principales voies d'entrée des composés pharmaceutiques dans l'environnement [14].

I.2. Le paracétamol :

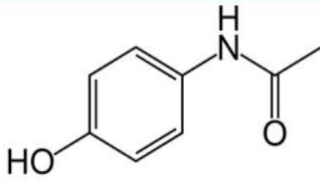
I.2.1. Introduction :

Le paracétamol, également connu sous le nom d'acétaminophène, est un médicament en vente libre, largement disponible dans les pharmacies et couramment utilisé dans le cadre de l'automédication. Il constitue l'analgésique et antipyrétique le plus consommé à l'échelle mondiale, principalement indiqué pour le traitement des douleurs légères à modérées lorsque l'effet anti-inflammatoire n'est pas nécessaire [15]. Ce composé est généralement bien toléré et associé à un faible risque d'effets indésirables. Il figure, à titre d'exemple, parmi les rares médicaments autorisés chez la femme enceinte et chez l'enfant. La dénomination commune internationale (DCI), recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS), est « Paracétamol ». Toutefois, dans le National Formulary (États-Unis), il est désigné sous l'appellation « Acétaminophène ». Dans la littérature scientifique, il est également référencé sous diverses appellations chimiques, telles que acétaminophène, 4-hydroxyacétamide, p-hydroxy-acétanilide ou encore N-acetyl-p-aminophénol [16].

I.2.2. Définition :

Le paracétamol, également désigné sous le nom d'acétaminophène, constitue l'un des médicaments les plus consommés à l'échelle mondiale. Bien qu'il soit centenaire, à l'instar de l'aspirine, son usage thérapeutique ne s'est véritablement imposé qu'au cours des cinquante dernières années. Ce composé est reconnu pour ses propriétés analgésiques, permettant de soulager divers types de douleurs telles que les céphalées, les douleurs dentaires, les courbatures ou encore les dysménorrhées. Il possède également une action antipyrétique, contribuant à la réduction de la fièvre. Cependant, son administration est contre-indiquée en cas d'allergie au principe actif ou de pathologies hépatiques sévères, ce qui souligne la nécessité d'une utilisation prudente et encadrée [17,18].

Tableau I.1 : Propriétés physicochimiques du paracétamol [19].

	Paracétamol
Structure	
Nom chimique	N-(4-Hydroxyphényl) acétamide
Formule Brute	C ₈ H ₉ NO ₂
Masse molaire	151,2 g/mol
PKa	9,5 à 25°C
Température de fusion (°C)	168 à 172
Aspect	Poudre cristalline, blanche ou sensiblement blanche, inodore, de saveur amère.
Solubilité	Assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, très peu soluble dans l'éther et le chloroforme.

I.2.3. La Concentration du paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques :

Le tableau (I.2) suivant présente les principaux concentrations ($\mu\text{g} / \text{L}$) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.

Tableau I.2: les concentrations ($\mu\text{g} / \text{L}$) de paracétamol détecté dans différents milieux aquatiques.

Lieux	Echantillons	C ($\mu\text{g/l}$)	Référence
Etats-Unis (California)	-Eaux souterraines	0,18	[20]
France	-Eau de surface	0,071	[21]
	-Eaux-usées d'effluents (Eau brute avant traité)	0,443	[22]
Canada	-Eau potable	0,017	[23]

Coréen du sud	-Eaux de surface	0,005 - 0,127	[24]
	-Eaux d'effluents de STEP	0,004– 0,073	[25]
		0,001-0,019	[15]
Espagne	-Eaux d'effluents de STEP	0,032	[26]
	-Eaux-usées d'effluents hospitaliers	29	[27]
	-Eau de surface	0,112	[28]
Royaume -Uni	-Eaux d'effluents de STEP	0,299	[29]
		< 0,05	[30]

I.2.4. Toxicité du paracétamol sur les organismes et l'environnement :

Le paracétamol demeure l'une des principales causes d'intoxication médicamenteuse et de mortalité liée aux intoxications. Aux États-Unis, il représente la première cause d'insuffisance hépatique aiguë. En Suisse, le Centre d'information toxicologique [31] a recensé en 2012 plus de 1 200 appels relatifs à une intoxication aiguë au paracétamol, un chiffre en augmentation constante depuis 1995. Parmi ces cas, 13 % présentaient une gravité modérée à sévère, et près des deux tiers concernaient des adultes [32]. En Algérie, l'automédication constitue une pratique largement répandue, malgré les risques qu'elle engendre. Ce phénomène, marqué par une consommation anarchique des médicaments, ne bénéficie toujours pas d'une sensibilisation suffisante auprès des citoyens [33]. Toutefois, l'usage précoce et systématique de la N-acétylcystéine en tant qu'antidote, associé à la mise sur le marché de conditionnements limités à 8 g de paracétamol par boîte, a permis de réduire la gravité des intoxications observées [34].

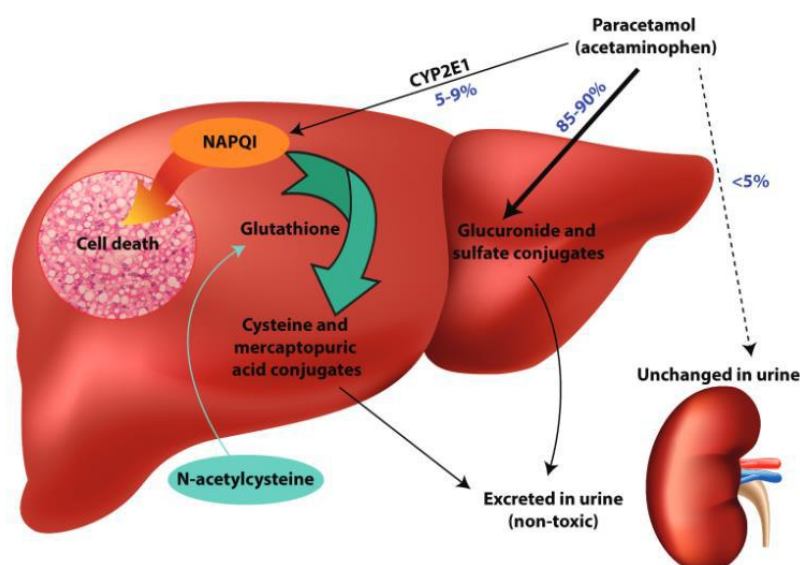


Figure I.2: métabolisme du paracétamol [35].

1.2.5. Effets du paracétamol sur l'environnement :

Selon plusieurs recherches, le paracétamol peut se transformer en composés toxiques lorsque les stations d'épuration des eaux usées recourent au procédé de javellisation au chlore. Les principaux produits issus de cette réaction avec l'hypochlorite sont la 1,4-benzoquinone et la N-acétyl-p-benzoquinone imine. La première molécule est suspectée de présenter des propriétés génotoxiques et mutagènes, tandis que la seconde est reconnue pour sa toxicité hépatique. Il apparaît donc essentiel de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux usées. En effet, l'acétaminophène est susceptible de perturber des systèmes vitaux tels que le système endocrinien, entraînant des altérations du métabolisme stéroïdien, une augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme ainsi que des modifications de la fertilité chez les organismes aquatiques [36]. Des expérimentations menées sur diverses espèces aquatiques — notamment les embryons de poisson, les bactéries luminescentes, les ciliés et les algues — ont révélé que le crustacé *Daphnia magna* est l'espèce la plus sensible. Les valeurs de la concentration efficace 50 % (EC50) observées pour cette espèce sont de 30,1 mg/L [37], 50 mg/L [38] et 53,87 mg/L [39], ce qui confirme sa vulnérabilité particulière aux résidus de paracétamol.

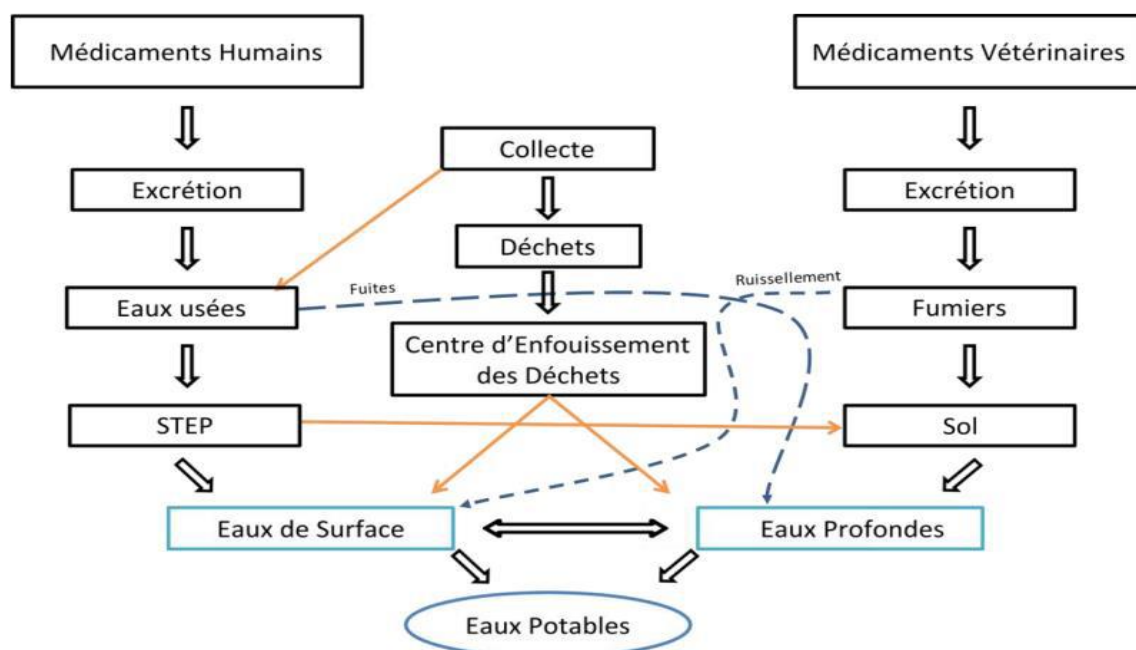


Figure I.3: Voies d'entrée des résidus de médicaments dans l'environnement [40].

I.2.6. Mécanismes conventionnels élimination du paracétamol :

I.2.6.1. Biodégradation de paracétamol :

La biodégradation du paracétamol repose sur l'action de micro-organismes capables de transformer la molécule en p-aminophénol, puis en hydroquinone, avant de provoquer l'ouverture du cycle aromatique et sa minéralisation en CO_2 et H_2O . Ce procédé présente un intérêt à la fois écologique et économique, puisqu'il permet une élimination naturelle et durable de la substance. Toutefois, il demeure limité par une cinétique relativement lente et par la formation éventuelle de composés intermédiaires toxiques susceptibles de compromettre la sécurité environnementale [41].

I.2.6.2. Oxydation de paracétamol :

. Compte tenu de la toxicité du paracétamol dans les milieux aquatiques, il est apparu nécessaire de recourir à diverses techniques de traitement. Parmi celles-ci, les procédés d'oxydation avancée (POAs) se distinguent comme des méthodes prometteuses pour assurer la dégradation complète des polluants. Introduits pour la première fois dans le traitement des eaux en 1980 (**Figure 1.4**), ces procédés sont principalement appliqués afin de transformer ou détruire les molécules organiques polluantes en composés moins nocifs, qui peuvent ensuite être pris en charge par des traitements biologiques, ou être totalement minéralisés en produisant du CO_2 et de l' H_2O . Les POAs reposent sur des mécanismes d'oxydation physico-chimique, visant la destruction directe des polluants ciblés. Contrairement aux méthodes de séparation ou de changement de phase, ils permettent une élimination définitive des contaminants, renforçant ainsi leur intérêt dans le domaine du traitement des eaux usées.

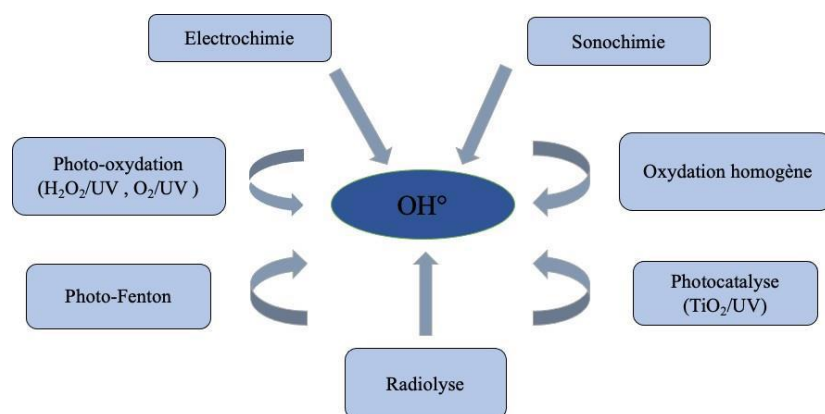


Figure I.4 : Classification des différents procédés d'oxydations avancées [42].

I.2.6.3. Photodégradation du paracétamol :

La photodégradation du paracétamol constitue une approche relevant des procédés d'oxydation avancée, reposant sur l'utilisation de photocatalyseurs tels que le ZnO ou le TiO₂, activés par irradiation lumineuse. Cette activation induit la formation d'espèces réactives (radicaux hydroxyles OH•, oxygène O₂•) capables de décomposer le polluant en intermédiaires, puis en produits finaux minéralisés tels que le CO₂ et l'H₂O. L'efficacité de ce processus dépend étroitement des conditions opératoires (pH du milieu, intensité lumineuse, nature du catalyseur) et peut être optimisée par la modification du photocatalyseur, notamment par des procédés de dopage métallique, visant à améliorer la réactivité et la stabilité du système.

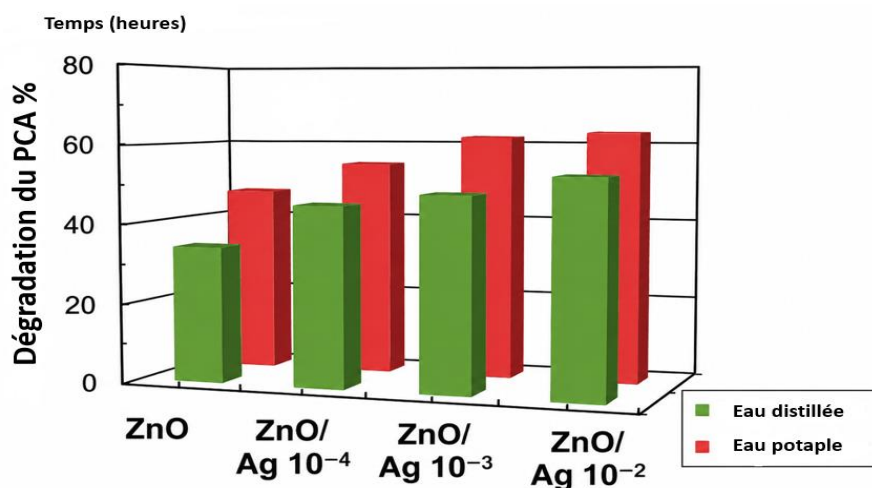


Figure I.5. Cinétique d'élimination du paracétamol dans l'eau distillée et l'eau potable du médicament sous illumination UV [43].

I.2.6.4. Photodégradation catalytique de paracétamol :

La (Figure I.6) illustre le dopage du dioxyde de titane (TiO₂) par le lanthane (La³⁺), ce qui améliore l'efficacité photocatalytique en favorisant la capture d'électrons et en réduisant la recombinaison des paires électron-trou. Ce dopage augmente également l'adsorption du paracétamol à la surface du catalyseur et réduit la bande interdite, favorisant ainsi la génération de charges sous irradiation UV. Par conséquent, la photodégradation des polluants est améliorée.

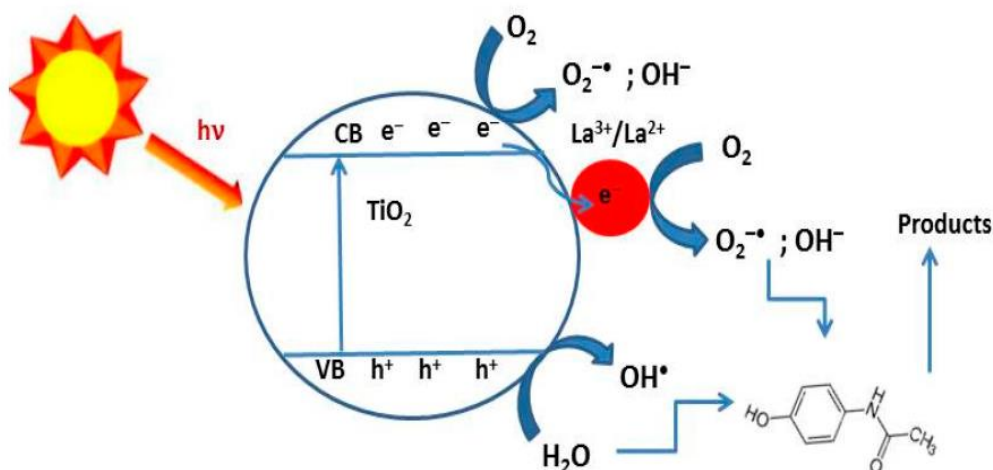
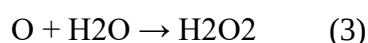
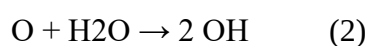
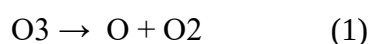


Figure I.6 : Mécanisme photocatalytique proposé pour La/TiO₂ sous irradiation UV [44].

I.2.6.5 Ozonation :

L’ozone se décompose rapidement dans l’eau par une série de réactions conduisant à la formation d’espèces radicalaires hautement réactives, telles que le radical hydroxyle (OH•), le radical superoxyde (O₂•-) et le radical hydroperoxyde (HO₂•). Parmi ces espèces, les radicaux hydroxyles se distinguent par leur efficacité et leur intérêt majeur dans les processus d’oxydation des polluants. En revanche, la réactivité du radical superoxyde et du radical hydroperoxyde vis-à-vis des composés organiques demeure nettement plus limitée [45]. Les principales réactions de l’ozone avec l’eau sont les suivantes :



I.3. Colorants :

On appelle colorant toute matière colorée employée pour modifier la teinte d'un support (tissu, papier,...). Un colorant peut être considéré comme une teinture s'il est soluble ou un pigment s'il est insoluble dans son environnement. On distingue deux principaux types de colorants : les colorants naturels provenant de matériaux minéraux ou organiques et ceux fabriqués par synthèse chimique.

I.3.1. Colorant naturels :

Les origines de la teinture remontent à l’Antiquité égyptienne. À cette époque, les Égyptiens utilisaient des colorants naturels issus de diverses sources, comme le safran pour obtenir du jaune,

le pastel pour le bleu et la garance pour le rouge. La plupart des teintures étaient d'origine végétale, extraites de plantes et d'arbres, ou d'origine animale, provenant notamment d'insectes tels que le kermès ou de mollusques comme la pourpre [46].

I.3.2 Colorants synthétiques :

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants [47].

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

I.4. Utilisation et application des colorants :

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papier (encre): 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures (textile à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médical...): 3% Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

I.5. Toxicité des colorants :

"De nombreux colorants sont visibles dans l'eau, même à des concentrations extrêmement faibles ($< 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), entraînant des problèmes de pollution. L'écosystème souffre gravement de la décharge d'eaux polluées, entraînant pollution, eutrophisation et dégradation de l'aspect visuel du milieu aquatique. Cela représente également un risque potentiel de bioaccumulation pouvant nuire à l'homme via la chaîne alimentaire."

Les déversements d'eaux usées provenant des usines de textile, riches teintures, dans les cours d'eau, peuvent avoir un impact néfaste sur les espèces animales et végétales ainsi que sur les différents microorganismes qui habitent ces eaux. Cette toxicité pourrait être associée à une diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. De plus, leur biodégradabilité extrêmement faible, en raison de leur poids moléculaire élevé et de leurs structures complexes, donne à ces composés un caractère potentiellement toxique, soit élevé, soit faible. Par conséquent, ils ont la capacité de rester longtemps dans cet environnement, provoquant ainsi des perturbations significatives dans divers processus naturels présents dans la flore (capacité d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Ce colorant peut provoquer aussi d'énormes nuisances pour la santé humaine telle que les nausées, les transpirations, les cancers et les vomissements [48].

I.6. La photocatalyse

La photocatalyse implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction- catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semiconducteur photocatalyseur ou à un semiconducteur photosensibilisateur [49].

I.6.1. Principe de photocatalyse

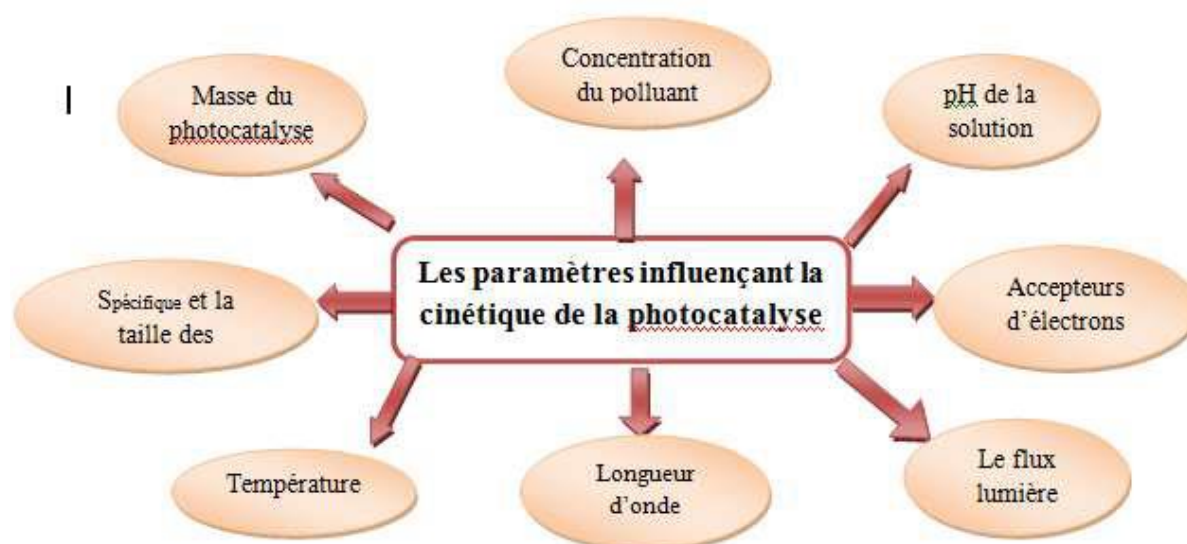
La photocatalyse implique la photo-excitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée.

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à celle de la bande interdite ($E \geq E_g$). Ces derniers permettent de

faire passer des électrons de la bande de valence (BV), à la bande de conduction (BC). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [49].

II.6.2. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse

Plusieurs paramètres influents sur la cinétique de la photocatalyse [49], ils sont résumés sur l'organigramme suivant :



I.6.3 Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier : [50]

Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,...).

- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.

- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.7.Oxyde de zinc :

I.7.1. Généralités :

Le ZnO est un semi-conducteur transparent à large gap direct (3,37 eV à température ambiante), caractérisé par une énergie de liaison excitonique élevée de l'ordre de 60 meV. Ce matériau suscite un intérêt croissant dans la communauté scientifique en raison de la combinaison unique de plusieurs propriétés remarquables : non-toxicité, excellentes performances optiques, électriques et piézoélectriques, grande stabilité chimique, ainsi qu'un faible coût de production [46]. Cette diversité de caractéristiques confère au ZnO une large gamme d'applications dans différents domaines, notamment les dispositifs optoélectroniques, acousto-optiques, piézoélectriques, catalytiques, ainsi que les détecteurs de gaz, entre autres.

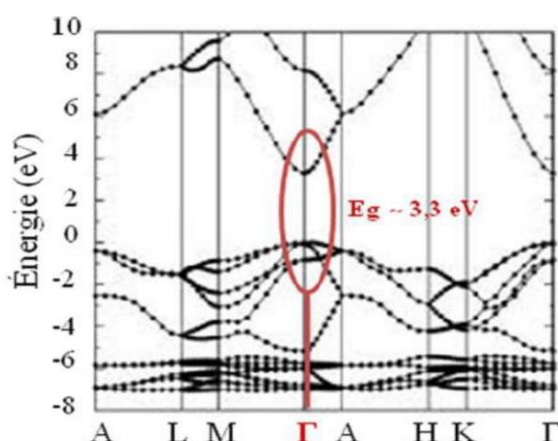


Figure I.7 : Structure de bandes du ZnO[47].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur transparent dans le domaine du visible lorsqu'il se présente sous forme massive. Son indice de réfraction, généralement estimé à 2, varie entre 1,90 et 2,20 selon les auteurs. En revanche, lorsqu'il est élaboré sous forme de couche mince, il présente une forte absorption ainsi qu'une diffusion significative des rayonnements ultraviolets, phénomène attribué à sa large bande interdite [48].

Tableau I.4: Propriétés optiques de ZnO [49].

Propriétés	Valeurs
Transmittance dans le visible (%)	80–90
Indice de réfraction à 560nm	1,8 - 1,9
Coefficient d'absorption (cm ⁻¹)	10 ⁴
Gap option (eV)	3,3

I.7.2. Histoire de l'oxyde de zinc «ZnO» :

Dans le domaine de la recherche sur les matériaux à propriétés semi-conductrices, les premiers travaux consacrés à l'oxyde de zinc (ZnO) remontent aux années 1930 [50]. Ses principales applications demeurent aujourd'hui concentrées dans les secteurs de l'industrie chimique et pharmaceutique, notamment dans la fabrication de peintures et de crèmes solaires. Dès les années 1920, le ZnO était également exploité comme transducteur dans les récepteurs des premiers postes de radio sans fil, grâce à son effet piézoélectrique. À partir du début des années 1950, le ZnO a fait l'objet d'études approfondies, avant de connaître un relatif désintérêt dans les années 1970. Toutefois, il a suscité un regain d'intérêt majeur à partir des années 1990, en raison de ses propriétés fondamentales particulièrement attractives dans le domaine de l'optoélectronique [51,52].

I.7.3. Propriétés structurales et cristallographiques :

Le ZnO existe naturellement sous forme de zincite, mais il peut également être synthétisé artificiellement sous forme massive. Il s'agit d'un semi-conducteur de type II-VI susceptible de cristalliser selon trois phases distinctes (**voir Figure 1.8**). La phase la plus stable est la structure wurtzite hexagonale compacte (B4), caractérisée par des paramètres de maille compris entre $a = 3,2475\text{--}3,2501 \text{ \AA}$ et $c = 5,2042\text{--}5,2075 \text{ \AA}$.

Cette structure, appartenant au groupe d'espace $P6_3mc$, est la plus favorisée dans les conditions normales de température et de pression [46]. Sous des pressions élevées (environ 9 GPa), le ZnO peut adopter une structure blende cubique (B3) sur des substrats de symétrie cubique, avec un paramètre de maille compris entre 4,60 et 4,619 $\text{\AA}$ [46]. Enfin, sous une pression hydrostatique encore plus importante (10–15 GPa), il peut se stabiliser dans une phase cubique de type NaCl (B1), également appelée « rocksalt », dont le paramètre de maille varie entre 4,271 et 4,300 $\text{\AA}$ [46].

Tableau 1.5. Quelques propriétés mécaniques du ZnO [46, 53].

Paramètre	Valeur
Le module de Young (GPa)	111.2
La dureté : H (GPa)	5.0
Bulk modulus : B (GPa)	[142 – 183]
$e_{33}(C,m^{-2})$	1.32
$e_{31}(C,m^{-2})$	[-0.51 – -0.66]
$d_{33}(C,m^{-2})$	11.7
$d_{31}(GPa)$	- 5.43
$\alpha(10^{-6}/K)$	2.92
Polarisation spontanée (C m ⁻²)	-0.047

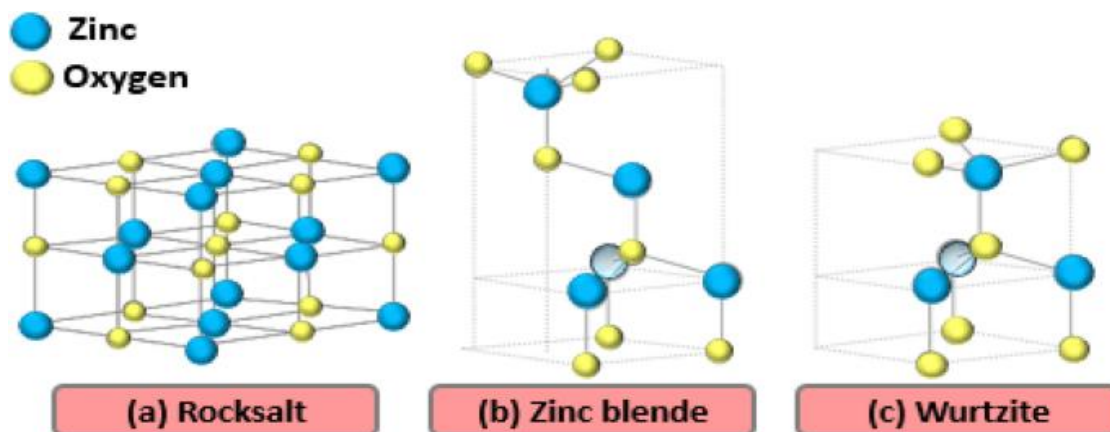
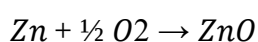


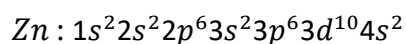
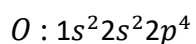
Figure 1.8. Différentes structures du ZnO [54].

a. Propriétés électroniques :

Lorsque l'oxygène (O) et le zinc (Zn) s'associent au sein du matériau, ils forment le semi-conducteur ZnO, selon la réaction de formation suivante :



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



Dans le semi-conducteur ZnO, les états 2p de l'oxygène constituent la bande de valence, tandis que les états 4s du zinc forment la bande de conduction [55]. La structure de bande du ZnO (**Figure I.7**) se caractérise par : - une bande de valence (BV) correspondant aux états électroniques remplis supérieurs, dont l'énergie maximale est appelée VBM (Valence Band Maximum) ; - une bande de conduction (BC) correspondant aux états vides, dont le point le plus bas est désigné par CBM (Conduction Band Minimum). Par ailleurs, la structure électronique du ZnO comprend six bandes issues des états 2p de l'oxygène et deux bandes dérivées des états 4s du zinc [56].

b. Propriétés électriques :

Le ZnO est systématiquement un semi-conducteur de type n, en raison d'un excès d'électrons, et ce quel que soit le procédé de croissance employé. Dans la littérature, cette conductivité de type n est attribuée à la présence de défauts intrinsèques et extrinsèques. L'oxyde de zinc possède une large bande interdite (3,37 eV à température ambiante) qui, en théorie, conférerait au cristal parfait un caractère isolant. Toutefois, ses propriétés électriques peuvent être largement modifiées par différents mécanismes :

- **Mode de préparation** : l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle ou la création de lacunes d'oxygène (déviations de la stoechiométrie) génèrent des donneurs d'électrons, renforçant ainsi la conductivité.

- **Dopage** : la substitution d'atomes de zinc ou d'oxygène par des éléments étrangers de valence différente permet également d'induire une conductivité de type n. Les éléments de la colonne III du tableau périodique ainsi que certaines terres rares (remplaçant le Zn, tels que Er, Dy, etc.), ou encore les éléments de la colonne VII (remplaçant l'O), se comportent comme des donneurs d'électrons [57].

c. Propriétés piézoélectriques (électromécaniques) :

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé parmi l'ensemble des semi-conducteurs, avec une constante diélectrique relative de 8,75 [58]. Cet effet est directement lié à sa structure cristalline : les atomes de zinc et d'oxygène s'organisent en tétraèdres non centro-symétriques, ce qui entraîne un décalage du centre de charge lors de déformations induites par des forces externes, telles que la pression [59]. Ce déséquilibre se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire, qui, en raison de la périodicité du cristal, engendre une polarisation macroscopique et donc une différence de potentiel entre les faces opposées. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés sous

l'effet des forces électrostatiques, ce qui provoque une déformation mécanique du matériau [60].

d. Propriétés chimiques et catalytiques :

L'oxyde de zinc (ZnO) est un oxyde métallique de formule chimique ZnO, constitué d'oxygène et de zinc. Il se présente sous la forme d'un corps ionique, pigment blanc stable, qui n'absorbe pas le dioxyde de carbone de l'air et demeure pratiquement insoluble dans l'eau pure. De plus, le ZnO est un composé amphotère, c'est-à-dire qu'il manifeste à la fois des propriétés acides et basiques [61]. Le ZnO se décompose en vapeurs de zinc et d'oxygène à une température avoisinant 1975 °C, ce qui traduit sa grande stabilité thermique. En revanche, lorsqu'il est chauffé à environ 950 °C en présence de carbone, une réduction de l'oxyde se produit, conduisant à la formation de zinc métallique, lequel est plus volatil que l'oxyde initial [62].

I.7.4. Comparaison des propriétés de ZnO avec TiO₂ le semi-conducteur le plus utilisé :

L'étude compare l'efficacité du TiO₂ et du ZnO en photocatalyse pour la dégradation des polluants organiques dans l'eau. Les résultats montrent que les deux semi-conducteurs génèrent des paires électron/trou sous irradiation UV, conduisant à la formation d'espèces réactives responsables de la dégradation des contaminants. Le ZnO présente souvent une activité plus rapide grâce à une meilleure mobilité des charges, tandis que le TiO₂ se distingue par une plus grande stabilité chimique et une meilleure résistance à la photocorrosion, ce qui explique son utilisation plus répandue à l'échelle industrielle. L'étude conclut que la combinaison des deux matériaux peut améliorer les performances photocatalytiques [63].

Tableau I.6 : Comparaison des propriétés physiques et optiques du dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc [64].

Critères	Dioxyde de titane	Oxyde de zinc
Formule chimique	TiO_2	ZnO
Indice de réfraction	~2,70	~2,00
Blanc	Blanc profond,blue froide	Blanc brillant, légèrement jaune
Reflète les rayons UV	Très bien	Bien
Taille des particules	200-300 nm	100-200 nm
Antioxydation	Bon stable	Facilement influencable

I.8.Conclusion :

Le paracétamol et le bleu de méthylène sont considéré comme les polluants émergent largement présent dans les milieux aquatiques, en raison de sa forte consommation mondiale et de son élimination incomplète par les stations d'épuration. Sa présence dans l'environnement constitue une préoccupation croissante, compte tenu de ses effets potentiels sur les organismes aquatiques et de la formation possible de sous-produits toxiques. Les méthodes classiques de traitement des eaux, telles que les procédés biologiques ou physicochimiques, présentent certaines limites, notamment une efficacité partielle et la possible génération de composés intermédiaires indésirables.

Dans ce contexte, le recours à des techniques plus avancées s'avère indispensable pour assurer une élimination plus complète et plus sûre de ce type de polluant. Parmi ces techniques, la photocatalyse apparaît comme une solution prometteuse.

L'utilisation de semi-conducteurs tels que le ZnO permet, sous irradiation lumineuse, de générer des espèces réactives capables de dégrader efficacement le paracétamol jusqu'à sa minéralisation en composés non toxiques comme le dioxyde de carbone et l'eau. Cette méthode se distingue par son efficacité, son caractère écologique et son potentiel d'application dans le traitement des eaux contaminées.

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes étapes expérimentales suivies pour étudier la dégradation photocatalytique du paracétamol et bleu de méthylène en milieu aqueux. Nous décrivons le photocatalyseur utilisé, les réactifs, les équipements ainsi que le protocole expérimental adopté.

II.2 Produits et réactifs :

Le tableau II.1 suivant rassemble les propriétés des différents produits utilisés dans ce travail.

Tableau II.1 : Les différents produits utilisés et leurs caractéristiques.

Produits	Formule	Masse Molaire (g/mol)	Pureté %
Paracétamol	$C_8H_9NO_2$	151.63	97,5
l'oxyde de zinc	ZnO	81.41	99.8
Hydroxyhydroxyde de sodium	NaOH	40.00	97~99
Chlorhydrate de sodium	HCl	36.46	38
Eau distillée	H ₂ O	0.99	99.99
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319.85	70%~82%

II.3 Photocatalyseur :

Le photocatalyseur utilisé dans cette étude est l'oxyde de zinc (ZnO).

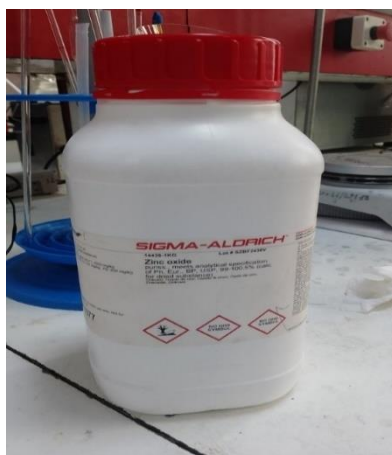


Figure II.1 : ZnO.

En photocatalyse, l'activation du semi-conducteur génère des paires électron-trou. Les trous (h^+) forment des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) à partir de l'eau ou de OH^- , tandis que les électrons (e^-) réduisent O_2 en radicaux superoxydes ($\bullet O_2^-$). En milieu acide, la formation de H_2O_2 renforce la production de $\bullet OH$. Ces espèces réactives assurent l'oxydation et la dégradation du paracétamol [65].

II.4 Préparation des solutions :

Une solution basique de paracétamol est préparée en dissolvant une quantité connue de paracétamol dans de l'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 50 mg/L. Cinq solutions diluées sont ensuite préparées à partir de cette solution basique.

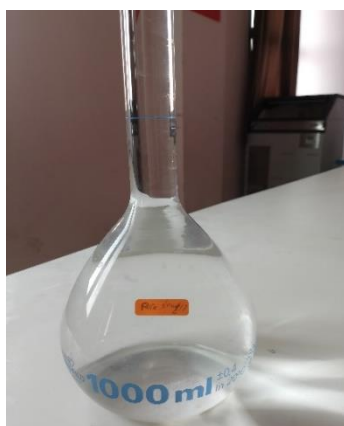


Figure II.2 : La solution initiale de paracétamol ($C = 50\text{mg/L}$).

II.5 Matériel :

Le dispositif expérimental comprend plusieurs éléments nécessaires à la réalisation des expériences de photocatalyse.

II.5.1 pH-mètre :

Utilisé pour mesurer et ajuster le pH des solutions avant et pendant les expériences.



Figure II.3 : Appareil de pH-mètre.

II.5.2 Centrifugeuse :

Permet de séparer le photocatalyseur (oxyde de zinc) de la solution après traitement afin de faciliter l'analyse.



Figure II.4 : Appareil de Centrifugeuse .

II.5.3 Balance :

Balance analytique utilisée pour peser les réactifs avec précision.



Figure II.5 : Appareil de Balance .

II.5.4 Agitateur :

Utilisé pour assurer une agitation homogène des solutions pendant les expériences et ainsi améliorer le contact entre le photocatalyseur et le contaminant.



Figure II.6 : Appareil de Agitateur.

II.6. Méthode analytique :

La concentration de paracétamol est déterminée par spectrophotométrie UV-visible (**Figure II.7**) à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda \approx 243 \text{ nm}$).



Figure II.7 :UV-visible .

La faible absorbance permet de suivre la dégradation du paracétamol au cours du temps. Le rendement de dégradation (%) est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Où :

C_0 : Concentration initiale .

C : Concentration au l'instant t .

II-6 protocole expérimental :

II.6.1 Préparation de la courbe de titrage du paracétamol et bleu de méthylène :

Une courbe de titrage du paracétamol et du bleu de méthylène a été établie à partir d'une solution alcaline à 50 mg/L. Une série de solutions de concentrations croissantes a été préparée par dilution de la solution alcaline. L'absorbance des différentes solutions a été mesurée par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde d'absorption $\lambda = 243$ nm pour le paracétamol et $\lambda = 664$ nm pour le bleu de méthylène. Les valeurs obtenues ont permis de tracer les courbes de titrage (**figures II.8**) et (**figures II.9**) , qui représentent la variation d'absorbance.

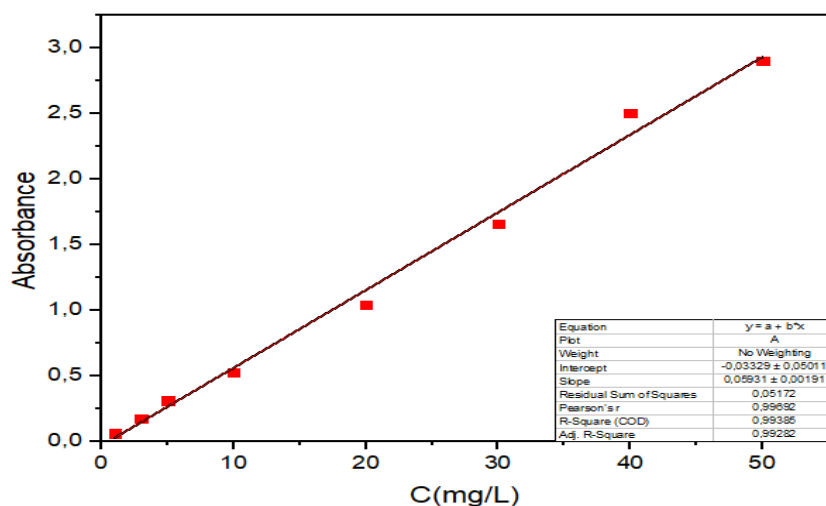


Figure II.8 : La courbe de étalonnage du paracétamol .

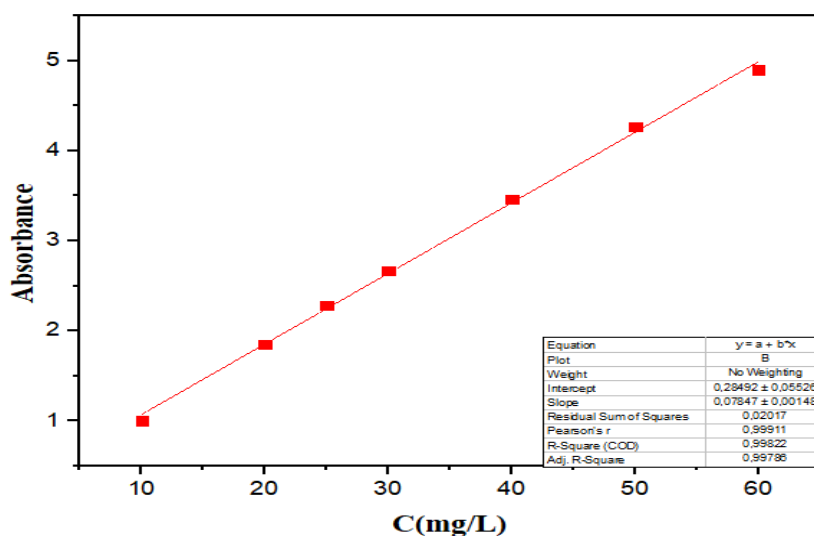


Figure II.9 : La courbe de étalonnage du BM .

II.6.2 Étude de l'effet de la masse du photocatalyseur ZnO :

Quatre béchers ont été préparés, contenant chacun 20 mL d'une solution de paracétamol à 50 mg/L. Différentes masses de ZnO ont été ajoutées à chaque bécher : 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g et 0,8 g. Les solutions ont ensuite été agitées magnétiquement pendant 30 minutes. Après agitation, des échantillons prélevés dans chaque bécher ont été centrifugés afin de séparer le catalyseur de la solution. Les solutions ont été analysées par spectroscopie UV-visible pour déterminer l'effet de la masse d'oxyde de zinc sur l'élimination du polluant.

II .6.3 Étude de l'effet du temps :

Six béchers ont été préparés, contenant chacun 20 mL des deux solutions initiales. Une masse fixe de 0,4 g d'oxyde de zinc a été ajoutée à chaque bécher. Les mélanges ont été soumis à une agitation magnétique pendant des durées variables : 5, 10, 20, 30, 60 et 120 minutes. Après chaque période, les échantillons ont été centrifugés puis analysés afin d'évaluer l'effet du temps sur l'absorption et la dégradation des polluants.

II.6.4 Étude photocatalytique sous illumination UV :

II.6.4.1 Effet de la concentration en oxyde de zinc :

Deux béchers de 250 mL, l'un contenant une solution de paracétamol et l'autre une solution de bleu de méthylène, ont été placés sur un agitateur magnétique. Une masse de 0,1 g d'oxyde de zinc a été ajoutée au milieu réactionnel. L'illumination UV a été appliquée à l'aide d'une lampe UV positionnée à l'ouverture de chaque bécher. Les béchers contenant la lampe étaient recouverts de papier aluminium pour éviter les fuites de lumière. La réaction photocatalytique a été menée pendant 30 minutes sous agitation continue. Des échantillons ont été prélevés toutes les 10 minutes, puis centrifugés avant analyse. La même expérience a été répétée avec différentes masses d'oxyde de zinc : 0,2 g, 0,4 g, 0,6 g, 0,8 g et 1 g.



Figure II.10 : Montage expérimental de photocatalyse sous irradiation UV .

II.6.4.2 Étude de l'effet de la concentration initiale de paracétamol et BM :

L'effet de la concentration initiale des deux solutions a été étudié à différentes concentrations : 10, 30, 50, 70, 80 et 100 mg/L. Pour chaque expérience, deux flacons de 250 mL ont été préparés, l'un contenant une solution de paracétamol et l'autre une solution de bleu de méthylène à l'une des six concentrations, avec ajout de 0,25 g d'oxyde de zinc (ZnO). Les tests ont été réalisés sous irradiation ultraviolette pendant 30 minutes sous agitation. Des échantillons ont été prélevés toutes les 10 minutes, centrifugés, puis analysés.

II.6.4.3 Étude de l'effet de la masse du catalyseur:

L'effet de la masse de ZnO sur la photodégradation des polluants a été étudié à avec différentes masses à température ambiante, au pH de la solution, en mettant en contact 250 mL de la solution du bleu de méthylène de concentration de 50 mg/L et des prélèvements sont effectués après 30 min d'agitation.

II.7 Étude de l'effet du pH :

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des polluants a été étudié en préparant une solution basique. Le pH du milieu réactionnel a été ajusté à différentes valeurs, de 1 à 14, à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium afin de simuler

CHAPITRE II: PARTIE EXPÉRIMENTALE

respectivement les milieux acide et basique. Les expériences ont été réalisées sous irradiation ultraviolette et agitation continue, en présence d'iode comme photocatalyseur. Pour chaque valeur de pH, des échantillons ont été prélevés et centrifugés afin de séparer le catalyseur de la solution. Les solutions extraites ont ensuite été analysées par spectroscopie UV-visible.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'étude de la dégradation photocatalytique du paracétamol et du bleu de méthylène. L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité du photocatalyseur utilisé dans l'élimination de ces deux polluants modèles, représentatifs respectivement des contaminants pharmaceutiques et des colorants organiques fréquemment rencontrés dans les eaux usées.

Dans cette partie, nous avons étudié l'activité photocatalytique du bleu de méthylène (BM) et de paracétamol en présence des catalyseur ZnO sous irradiation visible ; ainsi que l'influence de quelques paramètres comme : la concentration initiale des polluants, la quantité du catalyseur, le pH du milieu, sur la vitesse de cette dégradation. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés, l'étude cinétique a permis de définir l'ordre cinétique de dégradation et d'obtenir les constantes de vitesse pour les différentes expériences réalisées.

III.2. Etude de l'adsorption du paracétamol et bleu de méthylène (BM) sur le catalyseur ZnO

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre deux polluant par photocatalyse, et pour s'assurer que la diminution de la concentration du polluant résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur ZnO. Les expériences réalisées consistent à introduire un volume de 250 ml d'une solution du paracétamol et du BM à une concentration de 50 mg/L, avec une masse de 0,25g de ZnO en suspension, pendant 120 min, à une température $T = 20^{\circ}\text{C}$ et sous agitation continue. On effectue des prélèvements à des intervalles du temps réguliers. L'analyse s'effectue par spectrophotomètre UV/Visible après centrifugation des échantillons prélevés. Les résultats obtenus sur les deux polluants étudiés sont illustrés sur la figure III.1.

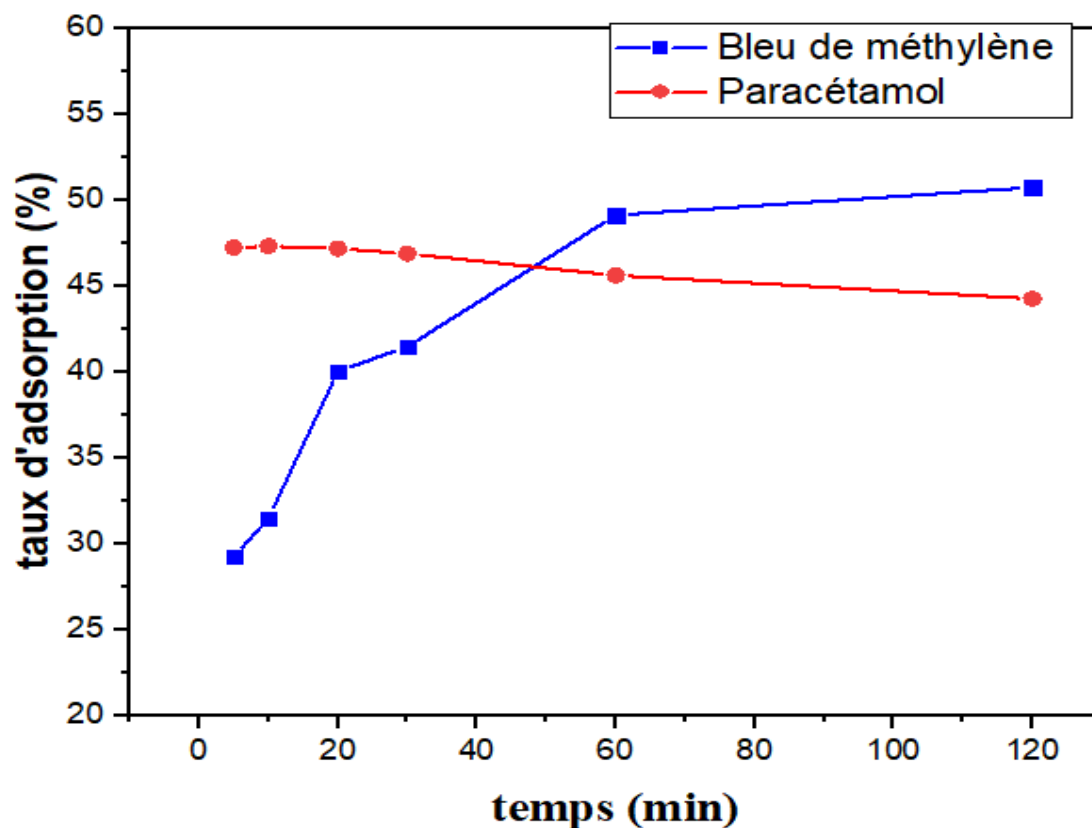


Figure III.1 : Cinétique d'adsorption de BM et paracétamol par ZnO.

La figure (III.1) présente l'évolution du taux d'adsorption (%) du bleu de méthylène et du paracétamol en fonction du temps de contact avec ZnO sans irradiation,

On observe que l'adsorption du bleu de méthylène augmente avec le temps jusqu'à 50% après 60 min, puis la courbe tend vers un plateau, indiquant une saturation progressive des sites actifs du photocatalyseur et l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

Par contre, le paracétamol présente un taux d'adsorption de 45% dès le début de l'expérience, cette valeur diminue légèrement avec le temps. L'adsorption des deux composées : bleu de méthylène et le paracétamol par les particules de ZnO ne dépasse pas 50%.

III.3. Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs par le BM

La dégradation photocatalytique des deux polluants a été effectuée dans un réacteur en verre de capacité de 250 ml, avec une concentration de paracétamol et du bleu de méthylène de 50 mg/L par l'ajout de 0,25 g de catalyseur sous forme de poudre en suspension sous agitation magnétique continue.

L'illumination est fournie par une lampe visible. Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont représentés dans la figure III.2 ci-dessous.

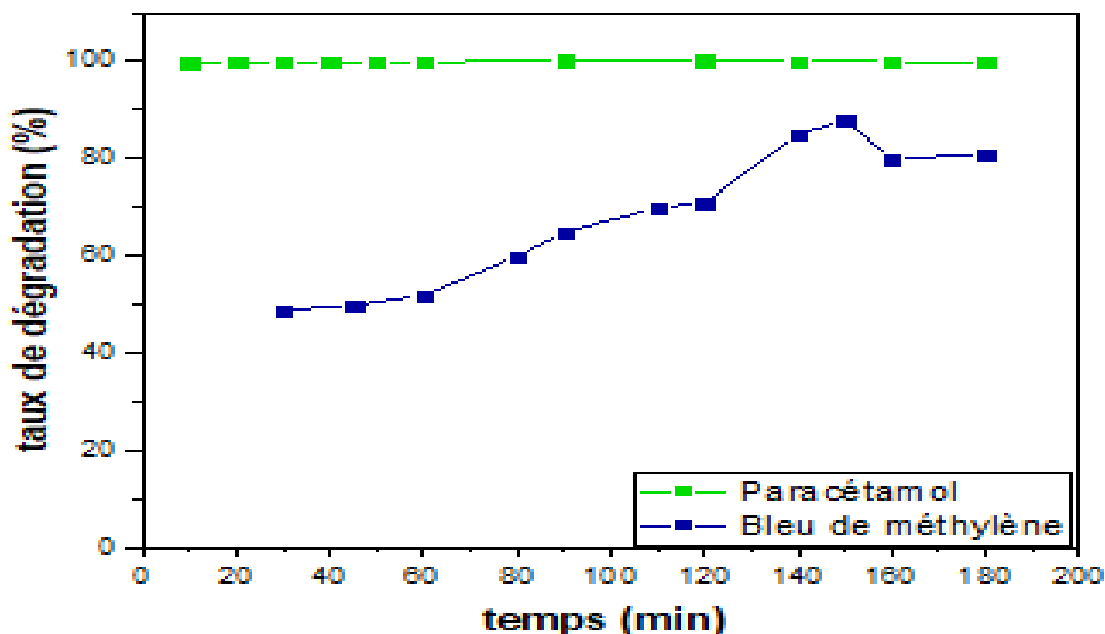


Figure III.2 : dégradation de BM et du paracétamol par photocatalyse.

Les résultats obtenus par la figure III.2 montrent une différence entre les comportements photocatalytiques des deux polluants. Le paracétamol présente un taux de dégradation rapide et très élevé, atteignant environ 99 %, puis restant pratiquement constant tout au long de l'expérience. ceci peut être expliqué par la formation des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ [65], ayant un pouvoir oxydant très élevé, qui réagissent très rapidement et non sélectivement sur les molécules de paracétamol conduisant à une élimination quasi totale du polluant. La stabilité de la courbe suggère que la réaction est très rapide et que la minéralisation du composé est presque complète dès les premières minutes de traitement.

En revanche, la dégradation du bleu de méthylène est plus progressive. Le taux de dégradation augmente régulièrement avec le temps d'irradiation, passant d'environ 49 % à 30 min à près de 88 % après 150 min. Cette augmentation traduit la formation continue d'espèces réactives, notamment les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et les ions superoxydes ($\text{O}_2\cdot^-$), générés à la surface du ZnO sous irradiation lumineuse. Après 150 min, une légère diminution du taux de dégradation est observée, suivie d'une stabilisation autour de 80 %.

La comparaison des deux polluants montre que le paracétamol est dégradé plus rapidement et avec une efficacité supérieure à celle du bleu de méthylène. Cette différence peut être liée à la nature chimique des molécules, à leur structure, à leur capacité d'adsorption sur la surface du ZnO ainsi qu'aux mécanismes réactionnels impliqués dans leur dégradation [65].

III.3.1. Cinétique de dégradation de BM et le paracétamol par ZnO

La détermination des cinétiques des réactions est une étape très importante pour l'optimisation des systèmes photocatalytiques. Nous avons réalisé dans ce travail l'étude des cinétiques des réactions photocatalytiques des polluants en fonction des concentrations initiales en polluants dans un intervalle de (10 à 100) mg/l à pH = 7.2 et à température ambiante.

III.3.1.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BM

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux polluants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un apparent [3], avec une vitesse qui a pour équation :

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{app} \cdot C$$

Où :

r : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l.min⁻¹).

Kapp : constante apparente de dégradation (min⁻¹).

C : concentration en solution du colorant (mg/l).

t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : C = C₀ quand t = 0 aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t$$

La figure III.3 présente le tracé de Ln (C₀/C_t) en fonction du temps pour la photodégradation du paracétamol et du bleu de méthylène à différentes concentration initiales en présence du ZnO. Le tableau III.1 regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation de BM et paracétamol dégradé par le ZnO.

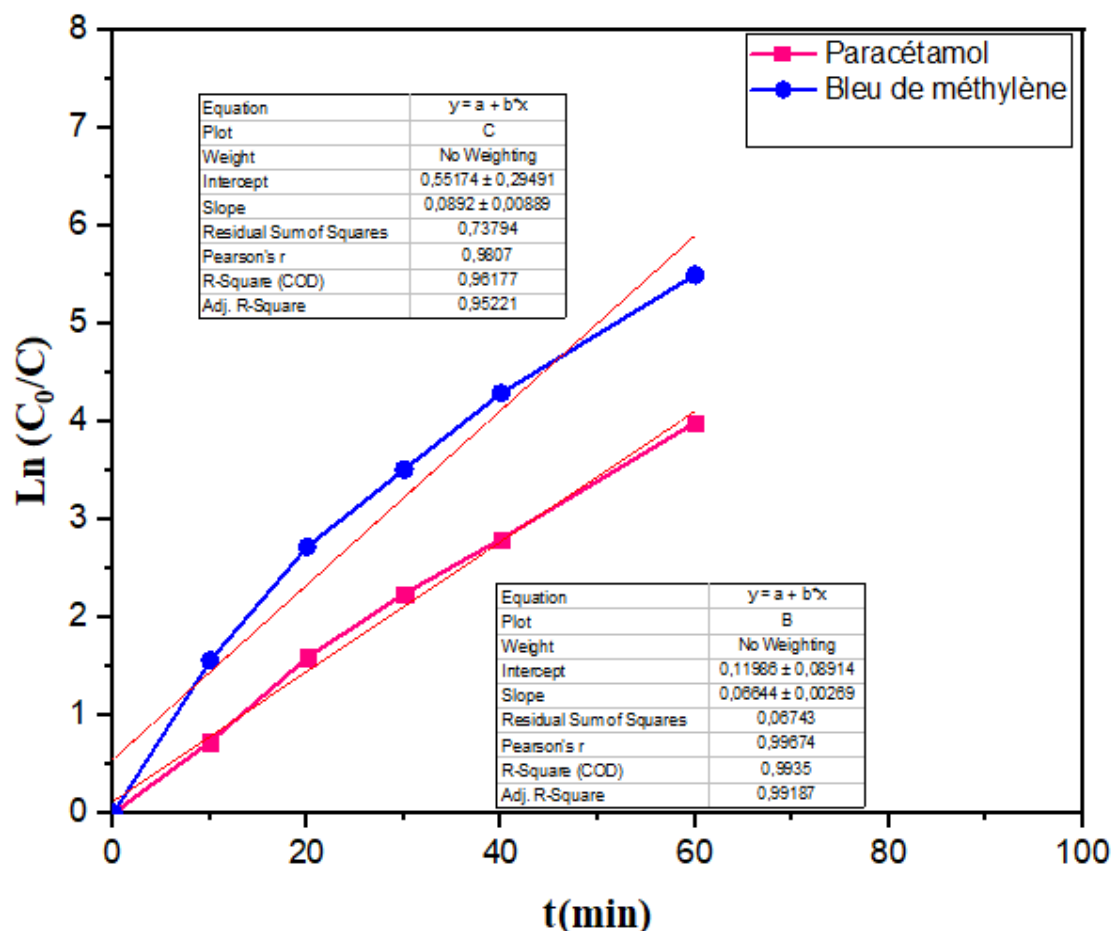


Figure III.3 : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BM et paracétamol de concentration 50mg/L par ZnO.

Tableau III.1 : les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation de BM et paracétamol dégradé par le ZnO.

	Kapp (min ⁻¹)	R ²
Paracétamol	0,066	0,993
BM	0,089	0,961

La figure III.3 illustre le tracé du $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour le BM et du paracétamol dégradé par le ZnO en fonction du temps. Les courbes linéaires obtenus et les coefficients de corrélation proches de l'unité indiquent que la dégradation photocatalytique des composés étudiés suit en effet une cinétique du premier ordre conformément au modèle de Langmuir-Hinshelwood [66].

III.3.2. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique des colorants

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique des polluants étudiés (BM et paracétamol) en présence d'oxyde de zinc (ZnO), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation des composés étudiés. Les paramètres sont : la concentration initiale du colorant, la quantité du catalyseur, le pH de la solution.

III.3.2.1. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique de paracétamol et du BM (10, 30, 50, 70, 80 et 100 mg/L) par le catalyseur ZnO sous irradiation est représenté sur la figure III.4 et figure III.5 respectivement.

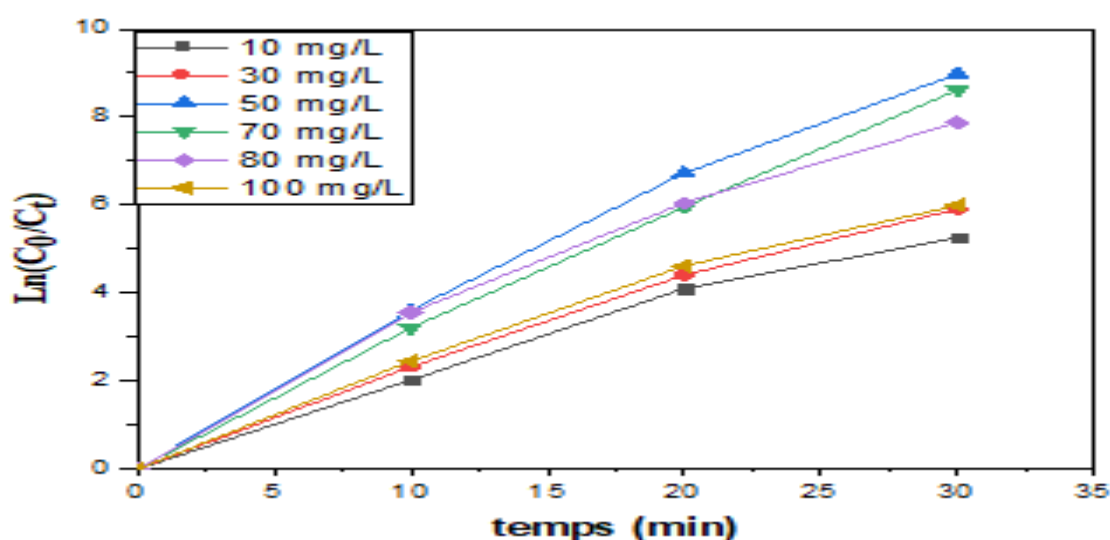


Figure III.4 : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation du paracétamol par ZnO à différentes concentrations.

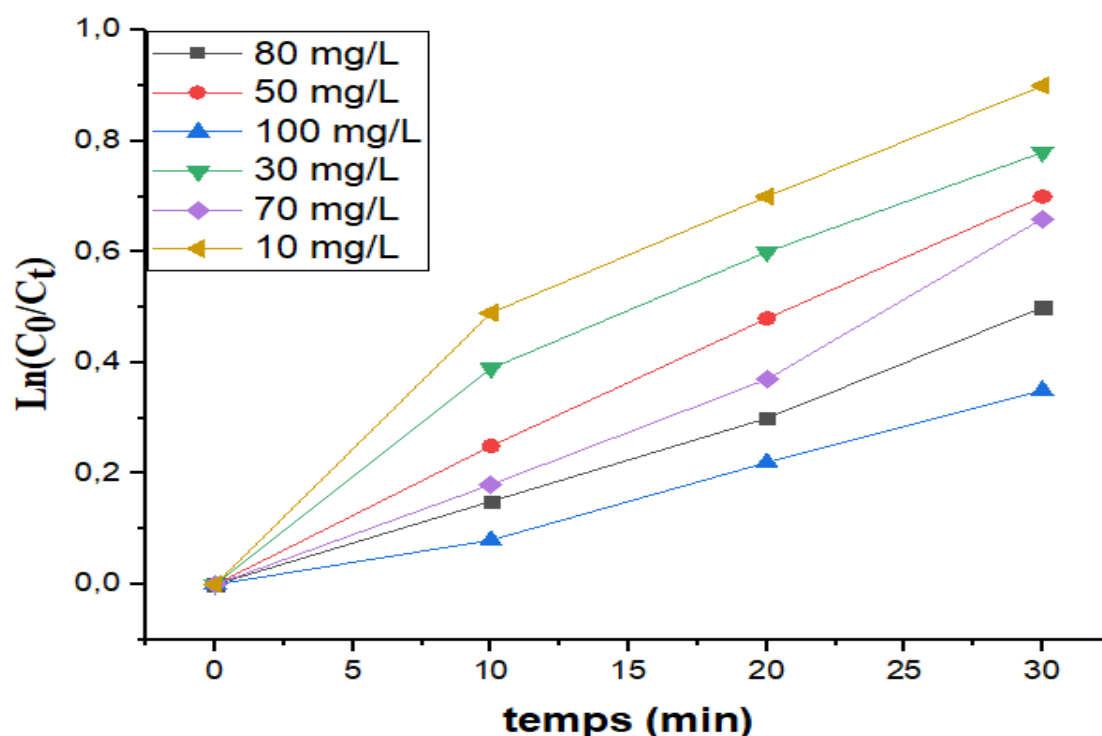


Figure III.5 : Représentation de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation du BM par ZnO à différentes concentrations.

Les résultats de la figure III.4 montrent que la dégradation photocatalytique du paracétamol par ZnO suit une cinétique de pseudo-premier ordre. La concentration initiale influence fortement la vitesse de réaction, avec une efficacité maximale observée à 50 mg/L, tandis que des concentrations plus faibles ou plus élevées conduisent à une diminution de la constante cinétique apparente. Ces observations confirment l'existence d'une concentration optimale du polluant permettant d'exploiter au mieux les propriétés photocatalytiques du ZnO [66].

Pour le BM figure III.5, Les valeurs de $\ln(C_0/C_t)$ augmentent avec le temps d'irradiation pour toutes les concentrations, traduisant une diminution progressive de la concentration du colorant dans la solution sous l'action du ZnO. Cette augmentation confirme la dégradation continue du bleu de méthylène au cours du traitement photocatalytique

La dégradation photocatalytique résulte principalement de l'action des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et des ions superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) produits sous irradiation. Ces espèces réactives attaquent progressivement la structure moléculaire du bleu de méthylène, conduisant à sa décoloration puis à sa minéralisation partielle ou totale.

Les différences observées entre les pentes des droites indiquent que la constante cinétique apparente varie avec la concentration initiale du colorant. Cela montre que la concentration du polluant constitue un paramètre important influençant l'efficacité du procédé photocatalytique.

III.3.2.2. Influence de la masse du catalyseur

L'importation de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe un maximum de photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la masse de ZnO sur la cinétique de dégradation du BM et du paracétamol. Pour cela des solutions des deux polluants étudiés ont été irradiées utilisant la lampe visible en présence de différentes masses des deux catalyseurs (0,2 à 1,6 g) à température ambiante, ces résultats sont regroupés dans la figure III.6.

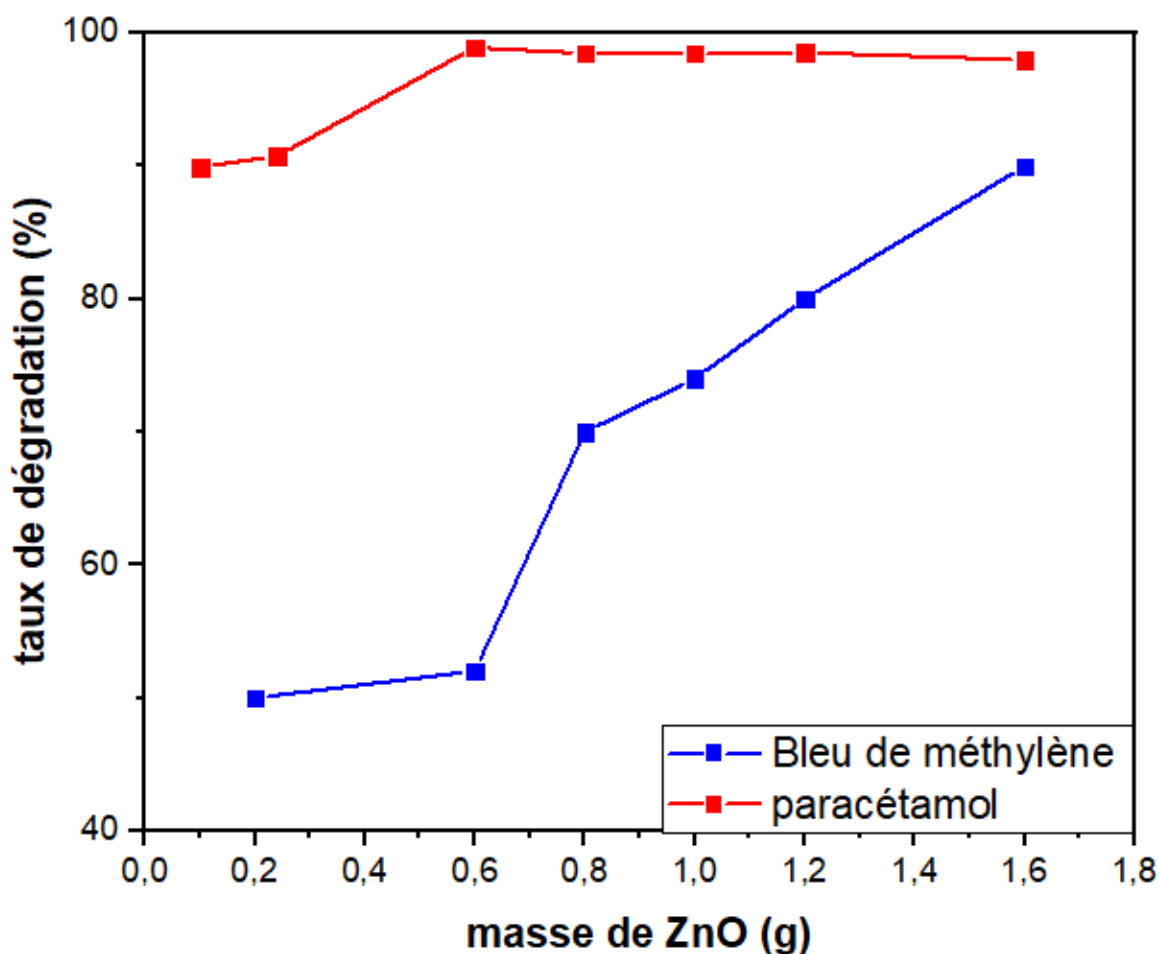


Figure III.6 : Effet de masse du catalyseur sur activité photocatalytique

La figure (III.6) montre la variation du pourcentage de dégradation photocatalytique sous irradiation lumineuse du BM et du paracétamol en fonction de la masse du photocatalyseur ZnO. Les résultats montrent que l'augmentation de la masse de ZnO améliore globalement l'efficacité de dégradation des deux polluants, mais avec des comportements différents selon la nature du composé.

Pour le paracétamol, une petite masse de ZnO (0,1g) donne un taux de dégradation très élevé (environ 90%). Lorsque la masse augmente jusqu'à 0,6 g, l'efficacité atteint près de 99 %, puis reste pratiquement constante jusqu'à 1,6 g. Cette stabilisation indique que la quantité de photocatalyseur devient suffisante pour assurer la libération d'un nombre élevé d'espèces réactives (radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ et ions superoxydes $\text{O}_2\bullet^-$). Au-delà de cette masse optimale, l'ajout de ZnO n'apporte pas d'amélioration significative, car la dégradation du paracétamol est déjà presque complète [6].

En revanche, le bleu de méthylène présente un taux de dégradation d'environ 50 % pour 0,2 g de ZnO à près de 90 % pour 1,6 g. Cette augmentation montre que l'augmentation de la masse de ZnO augmente la surface active disponible, cela favorise l'adsorption du colorant et améliore la production des espèces oxydantes responsables de sa dégradation. [64].

III.3.2.3. Influence de pH du milieu

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation du BM, des solutions en polluant à 10 mg/l sont préparées, et le pH initial est ajusté soit avec des solutions de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0.1N pour les milieux acides, soit avec une solution de NaOH à 0.1N pour les milieux basiques, avant d'y ajouter le photocatalyseur. Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement du pH.

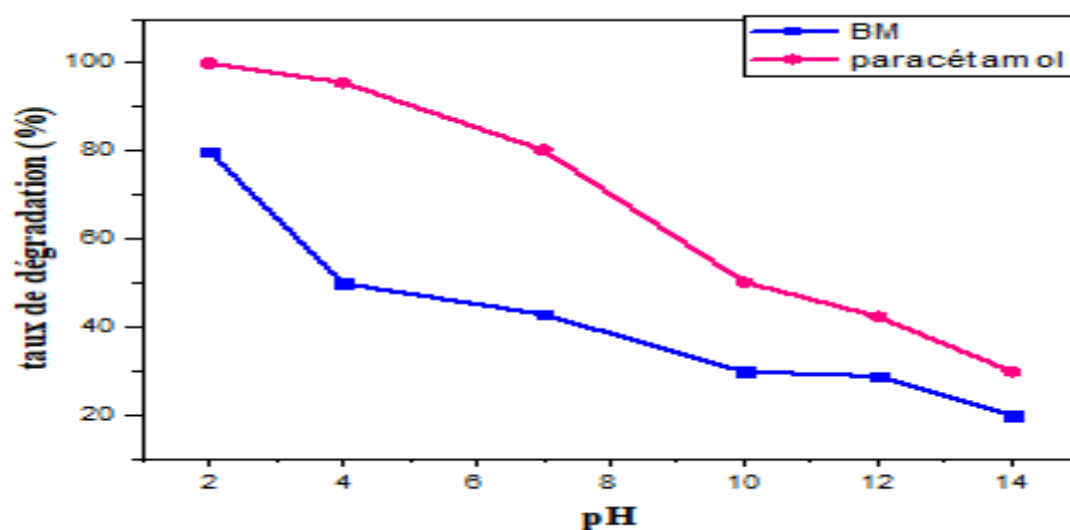


Figure III.7 : influence de pH du milieu sur la dégradation de BM et paracétamol par ZnO.

La figure III.7 montre l'effet du pH de la solution sur le taux de dégradation photocatalytique du paracétamol et du bleu de méthylène en présence du photocatalyseur ZnO. Pour les deux polluants, les résultats montrent que l'efficacité de dégradation diminue progressivement lorsque le pH augmente. En milieu acide, des rendements élevés sont obtenus, tandis qu'une forte diminution de l'activité photocatalytique est observée en milieu basique.

Pour le paracétamol, le taux de dégradation atteint un maximum à pH = 2. Il diminue ensuite progressivement pour atteindre environ 80 % à pH = 7, puis seulement 30 % à pH = 14. Cette évolution montre que les conditions acides favorisent fortement la dégradation du composé pharmaceutique.

Le même comportement est observé pour le bleu de méthylène. Le taux de dégradation est d'environ 80 % à pH = 2, puis diminue à 42 % à pH = 7 et atteint environ 20 % à pH = 14.

Cette influence du pH peut être expliquée par les modifications de la charge de surface du ZnO ainsi que par la variation de la forme chimique des polluants en solution. En milieu acide, la surface du ZnO est fortement protonée, ce qui favorise la séparation des paires électron-trou et la formation d'espèces oxydantes très réactives, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), responsables de l'oxydation des molécules organiques [65].



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail de recherche a été consacré à l'étude de la dégradation photocatalytique de deux polluants organiques, le paracétamol et le bleu de méthylène, en milieu aqueux à l'aide de l'oxyde de zinc (ZnO) comme photocatalyseur. Face à la présence croissante des micropolluants pharmaceutiques et des colorants dans les ressources hydriques, la photocatalyse hétérogène apparaît comme une technologie prometteuse pour le traitement des eaux contaminées.

L'étude expérimentale a permis d'évaluer l'efficacité du ZnO dans l'élimination de ces deux polluants sous irradiation UV. Les résultats obtenus ont montré une diminution significative de leurs concentrations au cours du temps, confirmant la capacité photocatalytique du matériau. Une étape préalable d'adsorption a également été observée, favorisant le transfert des molécules polluantes vers la surface du catalyseur avant leur dégradation. Les représentations cinétiques ont indiqué que le processus suit généralement une cinétique apparente du pseudo-premier ordre, traduisant une bonne efficacité du procédé dans les conditions étudiées.

Par ailleurs, l'influence de plusieurs paramètres opératoires a été examinée, notamment la masse du photocatalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH du milieu et le temps d'irradiation. Les résultats ont montré que l'augmentation de la masse du ZnO améliore le rendement de dégradation jusqu'à une valeur optimale, tandis qu'une concentration initiale élevée du polluant tend à réduire l'efficacité du traitement. Le pH du milieu s'est également révélé être un facteur déterminant dans les performances photocatalytiques, en influençant à la fois l'adsorption des molécules et la génération des espèces oxydantes responsables de leur dégradation.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'intérêt de l'oxyde de zinc comme matériau photocatalytique efficace, stable et relativement économique pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques. Cette étude confirme ainsi le potentiel de la photocatalyse hétérogène comme alternative aux méthodes conventionnelles de dépollution et ouvre des perspectives encourageantes pour le développement de procédés plus performants et plus respectueux de l'environnement.

Enfin, il serait intéressant, dans de futurs travaux, d'explorer l'amélioration de l'activité photocatalytique du ZnO par dopage ou modification de surface, ainsi que son utilisation sous

CONCLUSION GÉNÉRALE

irradiation solaire afin de réduire davantage les coûts énergétiques et de favoriser une application à plus grande échelle dans le domaine du traitement des eaux usées.

Références Bibliographiques

- [1] Fassi, S. (2014). Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène.
- [2] BELHADJ, M. Z. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [3] Metahri, M. S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [4] Benamar, N., Bouderbala, M., Boutiba, Z. (2010). Evaluation de la concentration en cadmium d'un poisson pélagique commun, *Sardinella aurita*, dans la baie d'Oran. *Journal des Sciences Halieutique et Aquatique*, 1(1), 16-20.
- [5] Aboua, K. N., Soro, D. B., Diarra, M., DIBI, K., N'GUETTIA, K. R., TRAORE, K. S.(2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, 14(6), 322-331.
- [6] Meriem B, Nassima M Traitement des eaux usées huileuse de CEVITAL par le kaolin KT3B selon la méthode d'adsorption.
- [7] Aloui A, Zertal A (2016) ÉTUDE DE L'ELIMINATION DU PARACETAMOL PAR LE CHARBON ACTIF EN MILIEU AQUEUX.
- [8] Matmour D, Memou A, Merad Y, et al (2017) Practices of self medication in the COVID 19 pandemic era in three cities of Western Algeria. *jfmo*. <https://doi.org/10.51782/jfmo.v7i1.189>.
- [9] Afolabi IC, Popoola SI, Bello OS (2020) Modeling pseudo-second-order kinetics of orange peel-paracetamol adsorption process using artificial neural network. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 203:104053.
- [10] Aydın S, Ulvi A, Bedük F, Aydın ME (2023) Efficient Removal of Analgesic and Anti-Inflammatory Drugs from Sewage Treatment Plant Effluents Using Magnetite Nanoparticles Synthesized Red Mud. *Water Air Soil Pollut* 234:384. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06404-7>.
- [11] McEneff G., Schmidt W., Quinn B. 2015. Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Short Summary of Current Knowledge and the Potential Impacts on Aquatic Biota and Humans. *Environmental Protection Agency*. 142, 52.
- [12] Besse JP. 2010. Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de Doctorat, Université de METZ-UFR SCI.F.A. 310p.
- [13] Haguenoer JM. 2010. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique?. *Santé publique*. 22, 325-342.
- [14] David F. 2019. Résidus médicamenteux dans l'eau environnementale : le rôle du pharmacien d'officine. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France.
- [15].Paracetamol.<https://pharmacomedicale.org/medicaments/parspecialites/item/paracetamol> . Accessed 19 Mar 2024

- [16]. FATMA MEDJDOUB Adsorption Du Paracétamol Par L'utilisation Des Différents Types D'adsorbants Naturels.
- [17]. Histoire du paracétamol. Le praticien en anesthésie-réanimation. LE MAREC, 2005 .Vol 9 - N°4, 321-328.
- [18]. Le paracétamol : deux erreurs et un oubli pour une découverte providentielle. QUENEAU, P. (2006). Douleurs. Vol 6 - N°6. 332-333.
- [19] Y. Driad, Stabilité du paracétamol: application à un sachet produit en industrie pharmaceutique Thèse Université de Lorraine 2018.
- [20]. Fram MS, Belitz K (2011) Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Science of The Total Environment* 409:3409–3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>
- [21]. Vulliet E, Cren-Olivé C, Grenier-Loustalot M-F (2009) Occurrence of Pharmaceuticals and Hormones in Drinking Water Treated from Surface Waters. *Environ Chem Lett* 9:103–114. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>
- [22]. Rosin C, Py J-S, Rimlinger N, et al (2018) État de la contamination des eaux de consommation humaine : présentation d'une approche globale. *Environnement, Risques & Santé* 17:15–21
- [23]. Kleywegt S, Pileggi V, Yang P, et al (2011) Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. *Science of The Total Environment* 409:1481–1488.
- [24]. Choi K, Kim Y, Park J, et al (2008) Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Science of The Total Environment* 405:120–128. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.038>
- [25]. Kim SD, Cho J, Kim IS, et al (2007) Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41:1013–1021.
- [26]. Gómez MJ, Martínez Bueno MJ, Lacorte S, et al (2007) Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66:993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
- [27]. Gómez MJ, Petrović M, Fernández-Alba AR, Barceló D (2006) Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal of Chromatography A* 1114:224–233. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.038>
- [28]. Vazquez-Roig P, Andreu V, Blasco C, Picó Y (2012) Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of The Total Environment* 440:24–32.
- [29]. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale R, Guwy A (2008) The Removal of Pharmaceuticals, Personal Care Products, Endocrine Disruptors and Illicit Drugs During Wastewater Treatment and Its Impact on the Quality of Receiving Waters. *Water research* 43:363–80. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>

- [30]. Hilton MJ, Thomas KV (2003) Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1015:129–141.
- [31]. Ramlawi M, Marti C, Sarasin F (2013) Intoxication aiguë au paracétamol. *Revue Médicale Suisse*.
- [33]. Aouacheri O, Saka S, Djafer R, Lefranc G (2009) Protective effect of diclofenac towards the oxidative stress induced by paracetamol toxicity in rats. *Annales de biologie clinique* 67:619–27.
- [32]. Quan, X.; Zhao, Q.; Tan, H.; Sang, X.; Wang, F.; Dai, Y. Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol–gel process. *Mat. Chem. Phys.* 2009, 114, 90–98.
- [33]. Dégradation d'un polluant organique par des procédés d'oxydation avancée .pdf
- [34]. Kim Y, Choi K, Jung J, et al (2007) Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea. *Environment International* 33:370–375. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.11.017>
- [35]. Henschel K-P, Wenzel A, Diedrich M, Fliedner A (1997) Environmental Hazard Assessment of Pharmaceuticals. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25:220–225. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1102>
- [36]. Kim P, Park Y, Ji K, et al (2012) Effect of chronic exposure to acetaminophen and lincomycin on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and freshwater cladocerans *Daphnia magna* and *Moina macrocopa*, and potential mechanisms of endocrine disruption. *Chemosphere* 89:10–18.
- [37]. Elimination_d'un_composé_pharmaceutique...pdf.
- [38] Biodegradation of paracetamol by pure bacterial cultures and their microbial consortium 2013.
- [39] Z. Manaa, Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène., Université Ferhat Abbas-Setif1 Thèse 2020.
- [40] Degradation of Paracetamol in Distilled and Drinking Water via Ag/ZnO Photocatalysis under UV and Natural Sunlight Dobrina Ivanova, George Tzvetkov and Nina Kaneva 2023.
- [41] A Comparative study between TiO₂ and ZnO photocatalysis: Photocatalytic degradation of textile dye Meriem Kouhail *et al* 2020.
- [42] A.LEBOYEH, Y. MOUSSA, *Dyes and Pigments*, Volume 66, Issue 2, pp. 129-134, 2005.
- [43]. Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Doğan, S., ... & Morkoç, A. H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics* 98.4 (2005).
- [44]. Fons, P., Iwata, K., Niki, S., Yamada, A., & Matsubara, K. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *Journal of Crystal Growth* 201 (1999): 627-632.

Référence

- [45].S. Benzitouni, Etude des propriétés optiques, mécaniques, antibactériennes et photocatalytiques.
- [46] N. Chekkir “Application Des procédés d’oxydation avancée et rayonnement solaire au traitement des polluant émergent” Thèse de doctorat, Faculté génie mécanique, université de science et de la technologie houari Boumediene, (2015).
- [47] P.H. Miller, «The electrical conductivity of zinc oxide », Phys. Rev, 60, 890 (1941).
- [48] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, J. Sartor, C. Thiele, F. Maier-Flaig, D. Schneider et H. Kalt. « 65 years of ZnO research - old and very recent results ». Physica status solidi (b) 247.6, p. 1424–1447 (p. 22, 27), (avr. 2010).
- [49]. Amara. S. Caractérisation optique et structurale des couches minces d’oxydes complexes pour applications photoniques. Thèse de doctorat. Université de Sétif. 2018.
- [50]. Özgür, Ümit, Vitaliy Avrutin, and Hadis Morkoç. Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. Molecular Beam Epitaxy. Elsevier, 2018. 343-375.
- [51] A.Taabouche, Contribution à l’étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, thèse magister, UuniversitéMentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [52] A. Elkaïem, Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, mémoire magister, Université Constantine, Algérie,(2015).
- [53] H. Benelmadjat, « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (Algérie), (2011).
- [54] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, « Optical properties of ZnO thin films : Ion layer gas reaction compared to sputter deposition » App. Phys. Lett., 80, 3518, (2002).
- [55] A. Elkaïem, Contribution au développement des matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère étude structural et optique, mémoire magister, Université Constantine, Algérie, (2015).
- [56] TiO₂ and ZnO in formulations requiring whiteness and opacity 2025.
- [57] Comparative study between TiO₂ and ZnO photocatalysis (2020).
- [58] J. C. YU, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P. K. Wong, Environ. Sci. Technol. 37, 2296 (2003).
- [59] : Sharma, D.K.; Shukla, S.; Sharma, K.K.; Kumar, V. A Review on ZnO: Fundamental Properties and Applications. Mater. Today Proc. 2022,
- [60]. B. Benalioua, Contribution à l’étude de l’élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse. Thèse de doctorat. 2016. Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, Algérie.
- [61]. F. Hafir, L. Latbi. Dégradation des polluants organiques par voie photocatalytique en milieu aqueux. Mémoire de master. 2013. Université de Abderrahmane Mira de Bejaia, Algérie.

Référence

[62].N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, M. Ksibi. Photodegradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under U.V and sunlight irradiation, Arabian journal of Chemistry, 2014.

[63].Chebor LJ (2018) Characterization of synthesized ZnO nanoparticles and their application in photodegradation of methyl orange dye under fluorescent lamp irradiation. Int J Sci Eng Sci 2:5–8

[64].Aaddouz M, Azzaoui K, Akartasse N et al (2023) Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto hydroxyapatite nanoparticles. J Mol Struct 1288:135807.

[65]. Sanja J. Armaković, Review ZnO-Based Photocatalysts: Synergistic Effects of Material Modifications and Machine Learning Optimization, 2025.



CHAPITRE IV: PROJET DE“STARTUP”

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

Titre du projet :

Une station d'épuration miniature utilisant le traitement
photocatalytique

A miniature wastewater treatment plant using photocatalytic treatment

Projet pour l'obtention du label "Startup" dans le cadre de l'arrêté ministériel 1275

Nom commercial

AquaCatalyst

Marque commerciale



Année universitaire 2025/2026

Fiche d'information

Sur l'équipe d'encadrement et l'équipe de travail :

Équipe d'encadrement	
Encadrante principale : Bakhtaoui naima	Spécialité : Chimie moléculaire
Encadrant(e) assistant(e) : /	Spécialité : /

Équipe de travail :

Équipe du projet	Spécialité	Faculté
Étudiante : Boussadraya ikram	Chimie moléculaire	Sciences et Technologie

Table des matières

Section I : Présentation générale du projet .

Section II : Caractère innovant du projet .

Section III : Analyse stratégique du marché cible.

Section IV : Plan de production et organisation opérationnelle.

Section V : Réalisation du prototype expérimental

Section I : Présentation générale du projet

Section I : Présentation générale du projet .

1. Introduction
2. Idée du projet
3. Proposition de valeur
4. Équipe de travail
5. Objectifs du projet
6. Calendrier de réalisation du projet

1. Introduction :

L'eau constitue l'une des ressources naturelles les plus importantes. Cependant, au cours des dernières années, elle est devenue fortement menacée par la pollution résultant du développement de la production industrielle ainsi que de la consommation croissante de médicaments rejetés dans les milieux aquatiques par les usines, les laboratoires et les hôpitaux. Cette pollution engendre des effets néfastes sur l'environnement, les organismes vivants et la santé humaine.

Malgré l'utilisation, dans les stations d'épuration, de méthodes physiques, chimiques et biologiques, ces techniques demeurent traditionnelles et insuffisantes pour éliminer les micropolluants tels que les résidus pharmaceutiques, capables de persister longtemps dans les eaux.

Ainsi, il devient nécessaire de développer des technologies modernes et plus efficaces pour traiter ce type de pollution. Ce projet vise à contribuer à la protection de l'environnement en proposant une solution innovante et durable pour le traitement des eaux.

2. Idée du projet :

L'idée de ce projet consiste à concevoir une station miniature destinée au traitement des eaux polluées par des substances organiques, en particulier les polluants pharmaceutiques, en utilisant la technique de la photocatalyse. Cette technologie repose sur l'utilisation de catalyseurs semi-conducteurs activés sous l'effet des rayons ultraviolets, ce qui entraîne la formation de radicaux libres capables de dégrader les composés organiques et de les transformer en substances moins toxiques ou inoffensives.

Section I : Présentation générale du projet .

Le projet vise à proposer une solution innovante et efficace pour le traitement des eaux industrielles, notamment celles issues des industries pharmaceutiques, avec la possibilité de réutiliser les eaux traitées ou de les rejeter en toute sécurité. ---

3. Proposition de valeur :

Le projet apporte une valeur ajoutée à travers :

- Un traitement efficace des polluants pharmaceutiques .
- L'utilisation d'une technologie respectueuse de l'environnement ne générant pas de polluants secondaires .
- La possibilité d'intégrer le système aux stations de traitement des eaux déjà existantes.

4. Équipe de travail :

Équipe de travail	Spécialité	Faculté
Étudiante : Boussadraya ikram	Chimie moléculaire	Sciences et Technologie

5. Objectifs du projet :

Objectif général :

Développer un système efficace pour le traitement des eaux polluées par photocatalyse.

Objectifs spécifiques :

- Concevoir une station de traitement miniature et adaptable.
- Réduire le taux de pollution dans les eaux traitées.
- Proposer une solution susceptible d'être valorisée et commercialisée à l'avenir.

Section I : Présentation générale du projet .

6. Calendrier de réalisation du projet :

	Mois 1	Mois 2	Mois 3	Mois 4	Mois 5	Mois 6
Étude théorique						
Conception du système et préparation des matériaux						
Réalisation des expériences						
Analyse des résultats						
Rédaction du rapport et finalisation du prototype						

Section II : Caractère innovant du projet

1. Innovation technologique :

L'innovation repose sur :

- L'utilisation d'une technologie avancée encore peu répandue en Algérie
- La capacité de traiter les micropolluants pharmaceutiques ;
- La transformation des polluants en composés non toxiques.

2. Innovation environnementale :

Le projet se distingue par sa dimension écologique :

- Il ne repose pas sur l'utilisation de produits chimiques dangereux ;
- Il ne génère pas de déchets secondaires polluants ;
- Il contribue à la protection des ressources en eau.

3. Innovation applicative :

- Le projet peut être appliqué dans :
- Les industries pharmaceutiques ;
- Les stations d'épuration des eaux usées.

Section III : Analyse stratégique du marché cible

Section III : Analyse stratégique du marché cible.

1\ Analyse de l'environnement externe global :

Facteurs politiques	• Soutien de l'État au secteur de l'environnement et au traitement des eaux. • Existence de programmes gouvernementaux pour la protection des ressources hydriques. • Encouragement des projets écologiques et de l'innovation.
Facteurs économiques	• Augmentation des investissements dans le secteur de l'eau. • Hausse du coût des traitements traditionnels des eaux. • Besoin des industries de solutions économiques et efficaces.
Facteurs technologiques	• Développement des technologies de traitement des eaux. • Émergence de techniques modernes telles que la photocatalyse.
Facteurs environnementaux	• Faible application de ces technologies en Algérie . • Augmentation de la pollution de l'eau. • Renforcement de la prise de conscience environnementale.
Facteurs juridiques	• Lois strictes concernant le rejet des eaux industrielles. • Obligation pour les industries de traiter les eaux avant leur rejet . • Application de sanctions en cas de pollution.

2. Analyse des cinq forces de Porter :

a. Intensité de la concurrence :

- Moyenne.
- Présence d'entreprises de traitement des eaux utilisant des technologies traditionnelles.

b. Les clients :

- Industries pharmaceutiques .
- Stations de traitement des eaux .
- Industries chimiques.

c. Les fournisseurs :

- Fournisseurs d'équipements (pompes, etc.) .
- Fournisseurs de matériaux et réactifs.

d. Menace des nouveaux entrants :

- Moyenne
- Nécessite une expertise technique avancée.

e. Menace des produits substitués :

- Filtration par osmose inverse (RO) .
- Traitement biologique.

3. Analyse SWOT :

Forces	Faiblesses
• Technologie moderne . • Respectueuse de l'environnement. • Capable de traiter des polluants difficiles (résidus pharmaceutiques).	• Nécessite un contrôle précis . • Technologie encore peu connue sur le marché. • Coût initial élevé.
Opportunités	Menaces
• Croissance du marché du traitement des eaux. • Soutien gouvernemental. • Augmentation de la pollution.	• Concurrence d'autres technologies . • Difficulté d'application à l'échelle industrielle. • Manque de sensibilisation à la technologie.

4. Analyse marketing du produit :

1. Produit :

- Station de traitement des eaux basée sur la photocatalyse et la filtration .

2. Prix :

- 200 DA / m³.

3. Promotion :

- Offres destinées aux industries .
- Partenariats avec les entreprises du secteur de l'eau .

5. Stratégies marketing :

1. Stratégie de lancement :

- Cibler les industries pharmaceutiques .
- Présenter le prototype expérimental .

Section III : Analyse stratégique du marché cible.

- Démontrer l'efficacité du système. .

2. Stratégie d'expansion :

- Intégrer les stations de traitement des eaux .
- Augmenter la capacité de production .
- Développer une station de plus grande échelle.

Section IV : Plan de production et organisation opérationnelle

Section IV : Plan de production et organisation opérationnelle.

1 \Chantier du projet :

Un petit atelier près d'une station d'épuration.

2\Besoins du projet :

2-1\Machines et équipements :

Machines et équipements	Prix(DA)
Réacteur photocatalytique	70000
Lampe UV	20000
Unité de filtration	40000
spectrophotomètre	450000
pH-mètre	15000
Balance électronique	20000
Agitation	80000
Pompe à eau	20000
Réservoir d'eau	10000
Tuyauterie et accessoires	20000
Total	745000

2-2\Exigences en matière d'équipement de bureau :

Équipements	nombre	Prix en dinars algériens par unité	Prix total
Bureau	1	60000	60000
Tableau	2	15000	30000
Chaise	4	20000	80000
Ordinateur	1	100000	100000
Imprimante	1	20000	20000
Total			290000

Section IV : Plan de production et organisation opérationnelle.

2-3\Besoins en eau , électricité et internet :

Besoins	Prix annuel en (DA)
Électricité et eau	80000
Téléphone et internet	20000
Entretien	40000
Transfert	60000
Total	200000

2-4\Exigences principales :

Besoins	Prix annuel en (DA)
Produit chimiques	10000
Matériaux filtrants	10000
Eau distillée	5000
total	25000

2-5\Besoins en main d'œuvre :

Position	Caractéristiques	Mission
Gérant + Gérant	Expérience dans les domaines de la chimie et du marketing.	-Discipline . -Prendre la responsabilité. -Bon traitement.
Chargé d'expérimentations	Expérience dans le domaine de la chimie	-Préparation des solution. -Suivre la photolyse. -Analyser les résultats.
Facteur de sécurité	Intelligence et vigilance	-Surveiller et protéger les biens.
Concierge	Propreté	-Nettoyage de laboratoire.

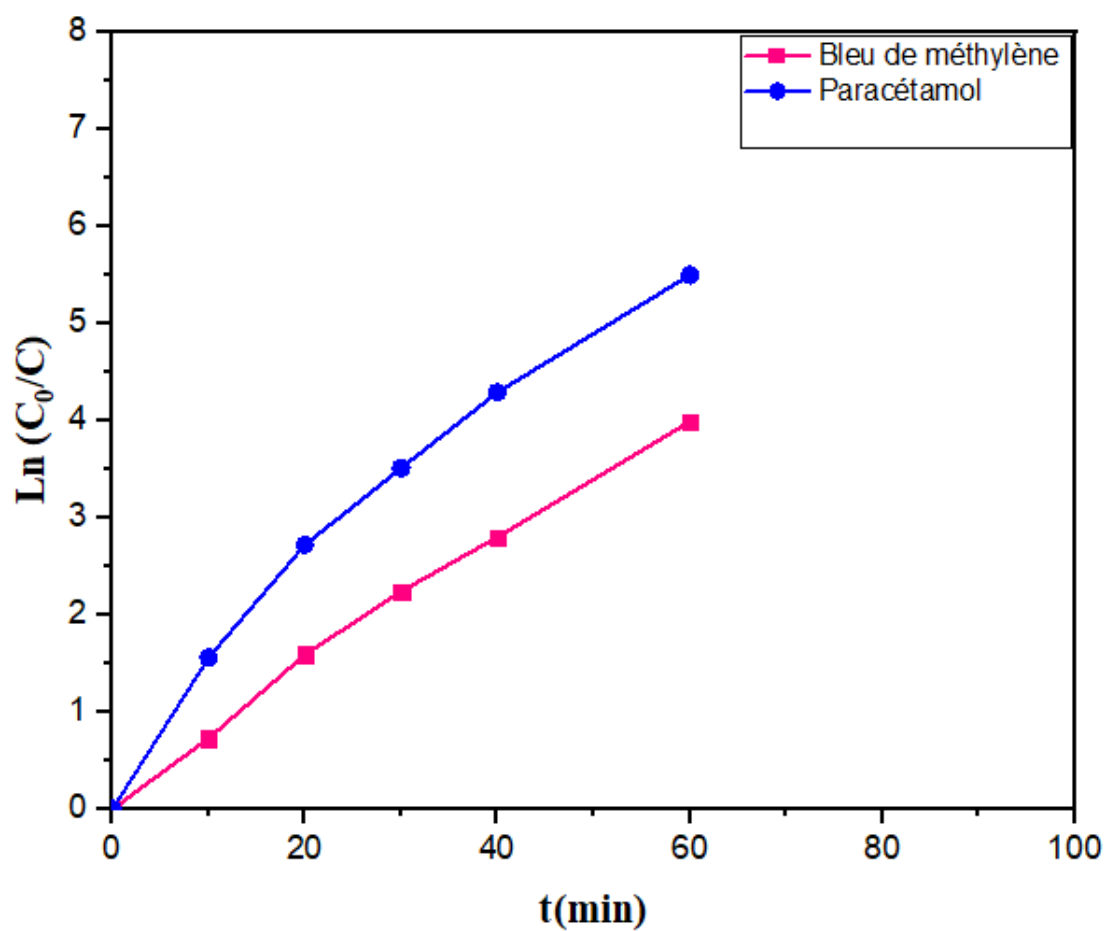
Section V : Réalisation du prototype expérimental

Section V : Réalisation du prototype expérimental

1\ Montage expérimental de photocatalyse pour le paracétamol :



2\ Résultats du processus de photocatalyse :



Business Model Canvas (BMC) :

Partenaires clés : -Fournisseurs d'équipements de laboratoire. -Fournisseurs de produits chimiques. -Laboratoires et universités. -Entreprises de traitement des eaux. -Partenaires industriels.	Activités clés : -Traitement des eaux polluées . -Suivi technique et optimisation du système. -Développement du système . -Analyses et maintenance. -Services techniques et environnementaux. Ressources clés : -Réacteur photocatalytique. Lampe UV. - Unité de filtration . -Catalyseurs photocatalytiques. -Équipe technique.	Proposition de valeur : -Système innovant de traitement des eaux. -Solution de faible coût . -Réduction de la pollution . -Technologie respectueuse de l'environnement. -Contrats de traitement des eaux.	Relations clients : -Contrats de traitement. -Suivi technique et maintenance. -Services personnalisés pour les clients industriels. Canaux de distribution : -Sites web. -Communication directe avec les industries. -Salons scientifiques. -Institutions environnementales.	Segments de clientèle : -Industries pharmaceutiques. -Stations de traitement des eaux. -Laboratoires Entreprises de traitement des eaux polluées. -Institutions environnementales.
Structure des coûts : -Achat des équipements. -Achat de produits chimiques. -Consommation d'électricité . -Transport. -Maintenance.		Sources de revenus : -Services de traitement des eaux. -Contrats de maintenance. -Consultations techniques. -Vente de stations miniatures de traitement.		

Résumé :

Le présent travail a pour objectif d'étudier la dégradation photocatalytique du paracétamol et du bleu de méthylène en présence d'oxyde de zinc (ZnO), utilisé comme photocatalyseur, sous irradiation lumineuse. Les essais expérimentaux ont permis d'évaluer l'influence de différents paramètres opératoires, notamment le temps d'irradiation, la concentration initiale des polluants, la masse du photocatalyseur et le pH de la solution, sur l'efficacité de la dégradation.

Les résultats obtenus montrent que le ZnO possède une activité photocatalytique importante et permet une réduction significative de la concentration des deux polluants. Cette efficacité est attribuée à la génération de paires électron-trou sous irradiation, conduisant à la formation d'espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2\bullet^-$), capables d'oxyder les molécules organiques jusqu'à leur dégradation.

Cette étude met en évidence le potentiel du ZnO comme photocatalyseur pour le traitement des eaux contaminées par des micropolluants organiques. Les résultats obtenus contribuent au développement de procédés de dépollution plus efficaces et plus respectueux de l'environnement, tout en ouvrant des perspectives pour l'amélioration des performances photocatalytiques du ZnO par des modifications de sa structure ou de sa composition.

Mots-clés : Photocatalyse, ZnO, paracétamol, bleu de méthylène, dégradation.

Abstract :

The present work aims to study the photocatalytic degradation of paracetamol and methylene blue in the presence of zinc oxide (ZnO), used as a photocatalyst, under light irradiation. The experimental tests allowed for the evaluation of the influence of different operational parameters, notably the irradiation time, the initial concentration of pollutants, the mass of the photocatalyst, and the pH of the solution, on the degradation efficiency. The results obtained show that ZnO possesses significant photocatalytic activity and allows for a significant reduction in the concentration of both pollutants. This efficiency is attributed to the generation of electron-hole pairs under irradiation, leading to the formation of reactive oxygen species, such as hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and superoxide radicals ($\text{O}_2\bullet^-$), capable of oxidising organic molecules until their degradation. This study highlights the potential of ZnO as a photocatalyst for the treatment of water contaminated by organic micropollutants. The results obtained contribute to the development

of more efficient and environmentally friendly depollution processes, while opening up prospects for improving the photocatalytic performance of ZnO through modifications to its structure or composition.

Keywords: Photocatalysis, ZnO, paracetamol, methylene blue, degradation.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة التحلل الضوئي للباراسيتامول والأزرق الميثيليني في وجود أكسيد الزنك (ZnO) ، المستخدم كعامل حفاز ضوئي، تحت الإشعاع الضوئي. سمحت التجارب العملية بتقييم تأثير مختلف المعايير التشغيلية، بما في ذلك وقت الإشعاع، التركيز الابتدائي للملوثات، كتلة المحفز الضوئي ودرجة حموضة المحلول، على فعالية التحلل. تُظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن ZnO يمتلك نشاطاً ضوئياً مهماً ويسمح بتقليل كبير في تركيز الملوثتين الاثنيتين . تُعزى هذه الفعالية إلى توليد أزواج الإلكترون-الثقب تحت الإشعاع، مما يؤدي إلى تكوين أنواع تفاعلية من الأكسجين، مثل الجذور الهيدروكسيلية ($\bullet\text{OH}$) والجذور السوبر أكسيدية ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ، القادرة على أكسدة الجزيئات العضوية حتى تحللها. تسلط هذه الدراسة الضوء على إمكانيات ZnO كعامل تحفيز ضوئي لمعالجة المياه الملوثة بالملوثات العضوية الدقيقة. تساهم النتائج التي تم الحصول عليها في تطوير عمليات تنقية أكثر كفاءة واحتراماً للبيئة، بينما تفتح آفاقاً لتحسين الأداء الضوئي التحفيزي لـ ZnO من خلال تعديل هيكله أو تركيبه.

الكلمات لامفتاحية: التحفيز الضوئي، الباراسيتامول، التحلل، أكسيد الزنك.