

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة غرداية

Université de Ghardaïa

N° d'enregistrement

/...../...../...../...../.....

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

Département de genie des procédés

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme

**Master**

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

**Thème**

**Elimination d'un polluant pharmaceutique Acide clofibrique  
par photocatalyse hétérogène sur les tiges de *Tamarix  
articulata*.**

**Présenté par :**

**Belhadj Aissa Intisare**

**Ben Koumar Souhila**

**Soutenu publiquement le :02 /06/2024**

**Devant le jury composé de :**

<b>Daoud Mounir</b>	<b>Maitre de conférences A</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Président</b>
<b>Bouras Hadj Daoud</b>	<b>Maitre de conférences A</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Fenniche Fares</b>	<b>Maitre Assistant B</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Examineur</b>
<b>Aouf Mohammed</b>	<b>Maitre Assistant B</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire 2023/2024**

## Résumé

La pollution de l'eau par les résidus de médicaments provenant des rejets industriels, hospitaliers et domestiques constitue une préoccupation majeure. Donc, cette étude se concentre sur la dégradation de l'acide clofibrique (AC), un contaminant pharmaceutique persistant présent dans les eaux usées, en utilisant la photocatalyse et l'adsorption. Nous avons combiné ZnO comme semi-conducteur et les tiges de *Tamarix articulata* (TA) comme matériau adsorbant afin d'obtenir le composite ZnO/TA. Les propriétés physico-chimiques du catalyseur ont été analysées à l'aide de plusieurs techniques, notamment MEB-EDX. Les résultats montrent que la photodégradation de l'AC, en présence de ZnO et sous irradiation UV, est bien plus efficace que l'adsorption seule, avec des taux de dégradation allant de 8-23% sans UV à 66-82% avec UV. Une dispersion uniforme du ZnO sur TA est cruciale pour une efficacité catalytique optimale. Un pH élevé (7-10) et des températures modérées favorisent la dégradation, tandis que des températures trop élevées la réduisent, suggérant une réaction exothermique sensible aux conditions thermiques. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood décrit bien les résultats obtenus. Cette recherche propose une solution innovante et durable pour purifier les eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques, combinant semi-conducteurs et adsorbants naturels, bénéfique pour la santé publique et la protection de l'environnement aquatique.

**Mots-clés :** Pollution de l'eau, acide clofibrique, semi-conducteur ZnO, *Tamarix articulata*, photodégradation, adsorption.

## المخلص

تلوث المياه ببقايا الأدوية الناتجة عن المخلفات الصناعية والمستشفيات والمنازل يشكل مصدر قلق كبير. لذلك، تركز هذه الدراسة على تحلل حمض الكلوفبيريك (AC)، وهو ملوث صيدلاني مستمر موجود في مياه الصرف الصحي، باستخدام التحفيز الضوئي والامتزاز. قمنا بدمج ZnO كأشباه موصلات وسيقان نبات *Tamarix articulata* (TA) كمادة ممتزة للحصول على مركب ZnO/TA. تم تحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمحفز باستخدام عدة تقنيات، بما في ذلك SEM-EDX. أظهرت النتائج أن التحلل الضوئي لـ AC، بوجود ZnO تحت إشعاع UV، أكثر فعالية بكثير من الامتزاز وحده، مع معدلات تحلل تتراوح من 8-23% بدون UV إلى 66-82% مع UV. توزيع ZnO بشكل متساوي على TA أمر حاسم لتحقيق كفاءة تحفيزية مثلى. يفضل تحلل الملوث عند درجة حموضة عالية (7-10) ودرجات حرارة معتدلة، بينما درجات الحرارة المرتفعة بشكل مفرط تقلل من الفعالية، مما يشير إلى تفاعل ناشر للحرارة وحساس للظروف الحرارية. يصف نموذج لانجمير-هنشلوود الحركي النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد. تقترح هذه الدراسة حلاً مبتكراً ومستداماً لتنقية المياه الملوثة بالملوثات الصيدلانية، من خلال الجمع بين أشباه الموصلات والممتزات الطبيعية، مما يفيد الصحة العامة وحماية البيئات المائية.

**الكلمات المفتاحية:** تلوث المياه، حمض الكلوفبيريك، شبه الموصل ZnO، *Tamarix articulata*، التحلل الضوئي، الامتزاز.

## **Abstract**

Water pollution by pharmaceutical residues from industrial, hospital, and domestic discharges is a major concern. Therefore, this study focuses on the degradation of clofibric acid (CA), a persistent pharmaceutical contaminant present in wastewater, using photocatalysis and adsorption. We combined ZnO as a semiconductor and *Tamarix articulata* (TA) stems as an adsorbent material to obtain the ZnO/TA composite. The physicochemical properties of the catalyst were analyzed using several techniques, including SEM-EDX. The results show that the photodegradation of CA, in the presence of ZnO under UV irradiation, is much more effective than adsorption alone, with degradation rates ranging from 8-23% without UV to 66-82% with UV. Uniform dispersion of ZnO on TA is crucial for optimal catalytic efficiency. A high pH (7-10) and moderate temperatures favor degradation, while excessively high temperatures reduce it, suggesting an exothermic reaction sensitive to thermal conditions. The Langmuir-Hinshelwood kinetic model describes the obtained results well. This research proposes an innovative and sustainable solution for purifying water contaminated by pharmaceutical pollutants, combining semiconductors and natural adsorbents, beneficial for public health and the protection of aquatic environments.

**Keywords:** Water pollution, Clofibric acid, ZnO semiconductor, *Tamarix articulata*, photodegradation, adsorption.

# **Remerciements**

*Nous tenons à exprimer notre gratitude sincère à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire, en espérant n'oublier personne.*

*Nous remercions en premier lieu ALLAH le Tout-Puissant pour toute la volonté et le courage qu'Il nous a donnés pour l'achèvement de ce mémoire. Il a été et sera toujours à nos côtés pour nous aider à terminer n'importe quel travail.*

*Tout d'abord, nous souhaitons remercier chaleureusement nos parents pour leur soutien indéfectible, leur amour et leurs encouragements constants. Leur foi en nous nous a donné la force et la détermination nécessaires pour mener à bien ce projet.*

*Nous exprimons également notre profonde reconnaissance à notre encadrant, **Mr. Hadj Daoud Bouras**, pour sa guidance précieuse, ses conseils avisés et sa patience tout au long de ce parcours. Son encadrement rigoureux, sa disponibilité et ses retours constructifs ont été essentiels à l'avancement de ce travail.*

*Nos respect et reconnaissance sont adressés à Monsieur **Daoud Mounir** professeur à l'université de Ghardaïa, qui nous fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Nous exprimons nos remerciements à Mr **Aouf Mouhammed**, professeur à l'université de Ghardaïa, qui nous fait l'honneur de participer au jury de cette mémoire en tant qu'examineur.*

*Nous adressons nos remerciements à nos amis pour leur soutien moral, leur compréhension et les moments de partage qui ont rendu ce parcours plus agréable et moins stressant.*

*Nous tenons également à remercier notre chef de département, **Dr. Bouamer Kheira**, ainsi que tous les enseignants du Département de Génie des Procédés de l'Université de Ghardaïa.*

*Nos remerciements vont également aux membres du laboratoire pour leur assistance technique et leur collaboration. Leur expertise et leur aide ont été cruciales pour la réalisation des expériences et l'interprétation des résultats.*

*Enfin, nous n'oublions pas toutes les personnes qui, par leurs encouragements, leurs conseils ou leur simple présence, ont contribué à cette réussite. Merci à tous pour votre soutien et votre confiance.*

*Merci à tous.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire à toutes les personnes qui ont été à mes côtés durant cette aventure académique et personnelle.*

*À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants. Vous avez toujours cru en moi et m'avez donné la force nécessaire pour surmonter tous les obstacles. Je vous en serai éternellement reconnaissant.*

*À mes frères, **Rachid** et **Omar**, ainsi qu'à leurs épouses, pour leur soutien et leur encouragement continus. Votre présence et vos mots de réconfort ont été une source de motivation inestimable.*

*À ma sœur **Djihad**, pour son amour et son soutien. Ta compréhension et ton appui ont été essentiels pour m'aider à traverser les moments difficiles.*

*À mes chéries **Safia**, **Messou** et **Hanane**, pour leur amour et leur soutien indéfectible. Votre présence a été une source de réconfort et de motivation.*

*À mes adorables petites merveilles **Sami**, **Shahine** et **Mayar**, pour apporter de la joie et de l'inspiration dans ma vie. Vos sourires et vos rires ont éclairé mes journées les plus sombres.*

*À mon encadrant, **Mr. Hadj Daoud Bouras**, pour sa guidance précieuse et ses conseils avisés. Votre patience, votre disponibilité et vos retours constructifs ont été essentiels pour mener à bien ce projet.*

*À mes amis, pour leur soutien moral et leur amitié sincère. Vous avez partagé avec moi les moments de joie et de doute, et sans vous, ce parcours aurait été bien plus difficile.*

*Enfin, je dédie ce mémoire à moi-même, pour m'être fait confiance et avoir persévéré, et à mon binôme **Souhila**. Ta collaboration a été cruciale à notre réussite. Ensemble, nous avons surmonté de nombreux défis. Merci pour ton dévouement.*

*Merci à tous ceux qui ont cru en moi et m'ont soutenu.*

***Intisare.***

# *Dédicace*

*Ce mémoire est dédié à toutes les personnes qui ont été à mes côtés durant cette aventure académique et personnelle.*

*À ma grand-mère, qui a toujours été une source de sagesse et de réconfort, je dédie spécialement ce mémoire. Ton amour et ton soutien ont été des éléments essentiels de ma vie et de ma réussite. Je t'aime infiniment.*

*À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leurs encouragements constants. Vous avez été mes piliers, m'apportant la force nécessaire pour surmonter tous les obstacles. Je vous en serai éternellement reconnaissant.*

*À ma famille, pour leur compréhension et leur patience tout au long de mes études. Vos sacrifices et vos encouragements ont été essentiels pour me maintenir sur la voie du succès.*

*À mes frères, en particulier **Marouane**, pour leur soutien et leurs encouragements continus. Votre présence et vos mots de réconfort ont été une source de motivation inestimable.*

*À mes chéries **Imane, Nacira, Maroua, hind** et **Maria** pour leur soutien indéfectible. Vous avez été des étoiles dans mon ciel, illuminant mes jours les plus sombres et me poussant à aller de l'avant.*

*À mes amis, pour leur soutien inconditionnel et leur amitié sincère. Vous avez partagé avec moi les moments de joie et de doute, et sans vous, ce parcours aurait été bien plus difficile.*

*À mon encadrant, Mr. **Hadj Daoud Bouras**, pour sa guidance précieuse et ses conseils avisés. Votre patience et vos encouragements ont été indispensables pour mener à bien ce projet.*

*Enfin, je dédie ce mémoire à mon binôme **Intisare**. Notre collaboration a été un facteur clé de réussite, et je suis reconnaissante d'avoir partagé cette expérience avec toi. Ensemble, nous avons surmonté les défis et accompli tant de choses. Merci pour ta contribution et ton dévouement.*

*Merci à tous ceux qui ont cru en moi et qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours.*

***Souhila.***

## Liste des abréviations

**AC** : Acide clofibrrique.

**TA** : *Tamarix articulata*.

**ZnO** : Oxyde de zinc.

**PPCP** : Les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels.

**POA** : Procédé oxydation avancée.

**UV** : Ultraviolet violet.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**EDX** : La spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

## Liste des figures

Figure I.1:schéma simplifié les étapes de la dégradation photocatalytique. ....	4
Figure I.2: La représentation des structures de ZnO :(a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende, (c) wurtzite. ....	6
Figure I.3: <i>Tamarix articulata</i> .....	11
Figure II.4: Représentation schématique des étapes de l'expérience étudiée. ....	16
Figure II.5: Image represent la photodégradation.. ....	16
Figure III.6: Image MEB de ZnO/TA. ....	19
Figure III.7: Analyse élémentaire EDX de (A) TA, (B) ZnO/TA.....	19
Figure III.8: Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique. ....	21
Figure III.9:Variation de la concentration initiale de AC en fonction du temps.....	22
Figure III.10: Les traces de modèle cinétique du Langmuir-Hinshelwood.....	23
Figure III.11: Effet de température sur la dégradation de l'acide clofibrique. ....	24
Figure III.12: Effet de pH sur la dégradation de l'acide clofibrique . ....	25



## Liste des tableaux

Tableau II.1: Certaines propriétés de l'acide clofibrique.....	14
Tableau III.2: Les absorbances de l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage. ....	20
Tableau III.3: Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood. ....	23

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
PARTIE I : LA PHOTOCATALYSE	3
I.1.    GENERALITE	3
I.2.    PHOTOCATALYSE HETEROGENE	3
I.3.    PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE	3
I.4.    PROPRIETE CINETIQUE	4
I.5.    FACTEURS AFFECTANT L'EFFICACITE DE LA PHOTOCATALYSE	4
I.5.1    Concentration du polluant .....	4
I.5.2    Concentration en catalyseur .....	5
I.5.3    La temperature.....	5
I.5.4    Le pH de la solution .....	5
I.6.    PHOTOCATALYSEUR	5
I.6.1    La structure de ZnO.....	6
I.7.    AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE	6
PARTIE II : <i>TAMARIX ARTICULATA</i>	7
II.1.    INTRODUCTION	7
II.2.    GENERALITES SUR <i>TAMARIX</i>	7
II.3.    LE GENRE <i>TAMARIX</i> EN ALGERIE	8
II.4. <i>TAMARIX ARTICULATA</i>	9
PARTIE III : L'ACIDE CLOFIBRIQUE	
III.1.    INTRODUCTION	12
III.2.    DEFINITION	12
III.3.    L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DE L'ACIDE CLOFIBRIQUE	12
III.4.    IMPACT DE L'ACIDE CLOFIBRIQUE SUR L'HOMME	13
CHAPITRE II	
MATERIELS ET METHODES	14
II.1.    INTRODUCTION	14
II.2.    CHOIX DU L'ADSORBANT	14
II.3.    CHOIX DU POLLUANT	14

II.4.	CARACTERISATION DU CATALYSEUR	15
II.4.1.	Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage .....	15
II.4.2.	Spectrométrie de fluorescence X.....	15
II.5.	MODE OPERATOIRE	15
II.4.1.	Préparation de solution.....	15
II.4.2.	Préparation du composite ZnO/TA .....	15
II.4.3.	La dégradation de l'acide clofibrique.....	16
II.6.	L'IMPACT DU PH	17
II.7.	L'IMPACT DE LA TEMPERATURE	17
II.8.	MODELE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD	17
<b>CHAPITRE III</b>		
	<b>RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	<b>19</b>
III.1.	INTRODUCTION	19
III.2.	MEB-EDX	19
III.3.	COURBE D'ETALONNAGE DE L'ACIDE CLOFIBRAIQUE	20
III.4.	EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE	21
III.5.	CINETIQUE DE LA DEGRADATION	22
III.6.	EFFET DE TEMPERATURE	24
III.7.	EFFET DE PH	25
III.8.	CONCLUSION	26
	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>27</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

## Introduction générale

L'industrie pharmaceutique et ses résidus exercent un impact significatif sur l'environnement, avec des médicaments présentant à la fois des effets bénéfiques et néfastes sur divers aspects écologiques [1]. L'utilisation de techniques analytiques avancées a permis de mettre en évidence des concentrations importantes de différentes classes de médicaments dans diverses sources d'eau, ces substances se retrouvant dans les ressources aquatiques par le biais des rejets industriels, des eaux usées hospitalières et des usages domestiques [2]. En raison de leur consommation élevée et de leur élimination inefficace par les systèmes de traitement des eaux usées, ces médicaments s'accumulent dans les écosystèmes aquatiques et terrestres [1]. Par ailleurs, ces dernières années, les produits pharmaceutiques et les produits de soins personnels (PPCP) ont émergé comme une nouvelle catégorie de polluants, en raison de leur dégradation incomplète dans les stations d'épuration des eaux usées. De nombreuses études se sont penchées sur la présence, le devenir et le comportement de ces PPCP dans les environnements aquatiques [3].

Les chercheurs ont réussi à identifier jusqu'à 65 différents produits pharmaceutiques et contaminants acides et neutres, comprenant des antibiotiques et des œstrogènes, à des concentrations variables dans les eaux de surface, les effluents industriels et les eaux souterraines [4]. Les eaux usées pharmaceutiques renferment des composés difficiles à dégrader qui peuvent persister dans l'environnement [5].

La détection fréquente de l'acide clofibrrique (AC), principal métabolite du clofibrate, dans les eaux usées, les cours d'eau et même les sources d'eau potable, suscite des préoccupations majeures [6]. Sa persistance dans l'environnement, associée à son potentiel de toxicité pour les organismes aquatiques et les êtres humains, constitue une sérieuse inquiétude en raison de sa résistance à la dégradation environnementale et de sa large distribution dans les écosystèmes aquatiques [7]. Face à ce défi, la recherche de solutions efficaces pour éliminer ces contaminants est devenue une priorité urgente.

Dans cette perspective, notre étude propose une approche novatrice pour dégrader l'acide clofibrrique en comparons l'adsorption et l'activité photocatalytique à la présence du semi-conducteur l'oxyde de zinc (ZnO) sur les tiges de *Tamarix articulata*.

Cette méthode exploite les propriétés adsorbantes naturelles des tiges de *Tamarix articulata* et les capacités photocatalytiques du ZnO pour éliminer efficacement l'acide clofibrrique des milieux aquatiques. En combinant ces deux approches, notre objectif est de maximiser l'efficacité de l'élimination de l'acide clofibrrique, offrant ainsi une solution complète et durable pour réduire la contamination par les polluants pharmaceutiques dans les environnements aquatiques.

## INTRODUCTION GENERALE |

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est divisé en trois parties : la première offre une synthèse bibliographique des aspects essentiels de la photocatalyse ; la deuxième examine l'origine et les propriétés physicochimiques du biosorbant utilisé ; la troisième explore l'acide clofibrrique et son impact environnemental.

Le deuxième chapitre détaille les méthodes expérimentales et le matériel utilisé dans l'étude

Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus concernant la dégradation de l'acide clofibrrique, en soulignant les paramètres influençant ce processus.

Pour conclure, une synthèse générale des résultats obtenus est fournie, offrant une vue d'ensemble des principales découvertes de notre étude.

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

# **PARTIE I**

## **La photocatalyse**



## I.1. Généralité

D'après les investigations de Suppan et ses collaborateurs en 1994, la validité du concept de photocatalyse reste disputée. Leur analyse remet en question la notion même de réaction photocatalytique, avançant que la lumière agit en substitution du catalyseur plutôt que de le stimuler, avec ce dernier restant le réactif principal [8]. Par conséquent, on observe une tendance à substituer le terme "photocatalyse" par des expressions alternatives telles que "réaction photoinduite" ou "réaction photoactivée", comme suggéré dans les travaux de Matatov et ses collègues en 1998 [9]. Malgré ces débats, la photocatalyse émerge aujourd'hui comme une solution prometteuse pour résoudre les problèmes de pollution de l'eau. Elle permet en effet de transformer la matière organique en produits moins nocifs par le biais de l'oxydation. Ce processus de dégradation suscite un intérêt croissant en tant que méthode de purification de l'eau, particulièrement pour éliminer les micropolluants organiques tels que les solvants et les pesticides. De plus, la photocatalyse s'avère être une technique efficace pour purifier l'air, notamment en éliminant les odeurs et les composés organiques volatils (COV).

## I.2. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique des réactions photochimiques qui se produisent à la surface d'un catalyseur. Lorsque la première étape de l'excitation photochimique a lieu sur une molécule adsorbée, on parle de réaction photochimique catalysée. En revanche, si cette excitation initiale se produit directement sur le catalyseur lui-même, qui réagit ensuite avec une molécule adsorbée, on parle alors de réaction photochimique sensibilisée. Quelle que soit la situation, la photocatalyse hétérogène se réfère à l'utilisation d'un semi-conducteur photocatalyseur ou d'un semi-conducteur photosensibilisateur.

## I.3. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur l'absorption d'une radiation lumineuse, généralement ultraviolette, par un semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc., dont l'énergie est supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Ce processus est facilité par l'utilisation de grains solides de petites dimensions introduits dans le système [10].

La réaction photocatalytique comprend cinq étapes distinctes :

1. Le transfert du réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur,
2. Adsorption du réactif la surface du catalyseur,
3. Réactions se déroulant à la surface adsorbée,
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux,
5. Transfert de ces produits de la région de surface vers la phase fluide.

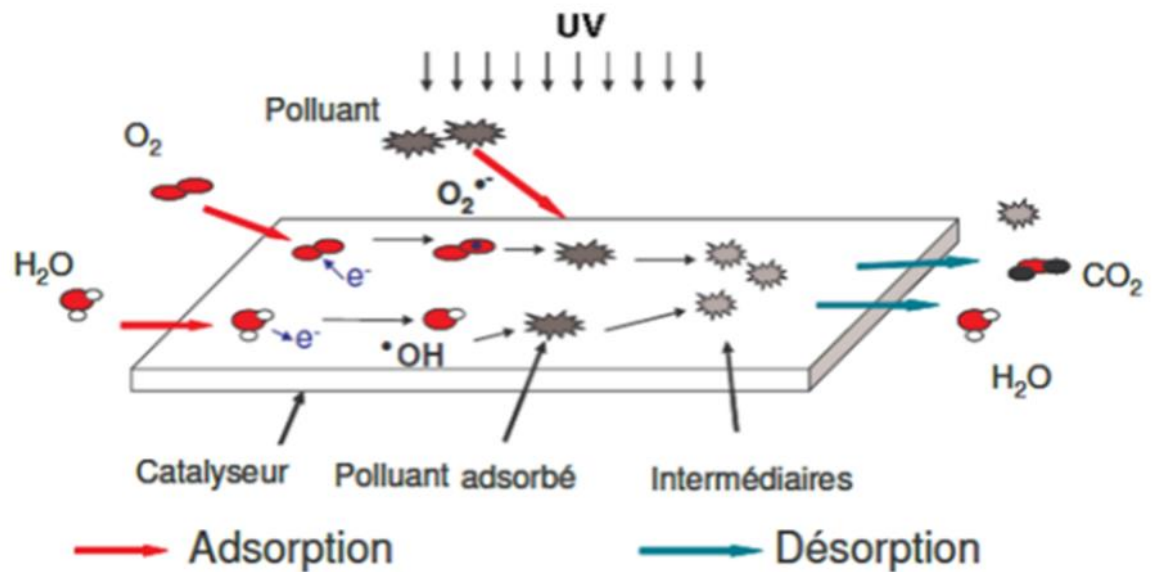


Figure I.1: Schéma simplifié les étapes de la dégradation photocatalytique [11-12]. Les phases 1 et 5 impliquent des déplacements de matière vers les grains de catalyseur, tandis que les phases 2, 3 et 4 représentent des réactions chimiques constituant la transformation chimique elle-même [11-12].

#### I.4. Propriété cinétique

En ce qui concerne la propriété cinétique de la photocatalyse, elle se décompose en deux aspects distincts : l'un de nature chimique, qui englobe la réaction chimique de dégradation effective, et l'autre de nature physique, qui concerne le transport des espèces réactives vers l'interface solide où a lieu la transformation. Les étapes cinétiques peuvent être résumées comme suit :

1. Adsorption sur le catalyseur ;
2. Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;
3. Réduction des trous-électrons (réaction chimique) ;
4. Désorption du produit de la réaction ;
5. Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [13].

#### I.5. Facteurs affectant l'efficacité de la photocatalyse

L'efficacité de la dégradation photocatalytique est étroitement liée aux conditions opératoires, telles que :

##### I.6.1 Concentration du polluant

Dans les réactions de photocatalyse, le taux de dégradation diminue généralement lorsque la concentration initiale du polluant augmente. Ceci est dû à une adsorption plus importante du polluant à la surface, ce qui limite la pénétration des photons et diminue l'efficacité de la dégradation [14].

### I.6.2 Concentration en catalyseur

Le taux de dégradation photocatalytique varie en fonction de la quantité de catalyseur lorsque les concentrations sont basses. Cependant, au-delà d'un certain seuil, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [15-16]. La concentration idéale du catalyseur est influencée par la géométrie du photoréacteur et les conditions opérationnelles, correspondant à la quantité qui expose au maximum de particules à l'irradiation. Des concentrations plus élevées entraînent un effet d'écran, réduisant la surface photosensible. Bien que les études sur l'effet de la concentration en catalyseur varient, il est clair que la radiation incidente et son trajet optique sont cruciaux pour déterminer la concentration optimale [17].

### I.6.3 La température

Le système photocatalytique fonctionne sans besoin de chauffage grâce à l'activation photonique, ce qui le rend économe en énergie. Les réactions photochimiques sont peu sensibles aux changements de température, favorisant l'adsorption à des températures plus basses. Cependant, au-delà de 80°C, l'adsorption des polluants devient moins efficace. La plage de température optimale pour l'activité photocatalytique se situe généralement entre 20 et 80°C, nécessitant parfois des systèmes de refroidissement dans les installations solaires équipées de concentrateurs [18-19]. La faible énergie d'activation (5 à 20 kJ/mol) des réactions photocatalytiques, comparée aux réactions thermiques conventionnelles, contribue également à sa rentabilité et à son efficacité énergétique [20].

### I.6.4 Le pH de la solution

Le pH de la solution exerce un rôle déterminant dans les processus de photodégradation, principalement en modifiant la double couche électrique à l'interface solide-liquide. Cette modification influence les interactions d'adsorption-désorption et la formation des paires de photoexcitation ( $h^+e^-$ ) à la surface du semi-conducteur.

## I.6. Photocatalyseur

En photocatalyse, un catalyseur, souvent un semi-conducteur comme le  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , etc., accélère une réaction chimique en absorbant des photons d'énergie suffisante pour créer des paires électron-trou dans le semi-conducteur. Ces porteurs de charges peuvent se recombiner ou se diffuser à la surface du catalyseur. Les catalyseurs à large bande interdite sont couramment utilisés car l'énergie des porteurs de charges générés est compatible avec les potentiels électrochimiques des réactifs [21]. Par exemple, l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ), non toxique et économique, présente des propriétés intéressantes en tant que matériau de catalyseur, notamment sa conductivité variable et sa

forte absorption des rayonnements ultraviolets. Des recherches récentes explorent ses différentes formes pour diverses applications, mettant en avant ses bonnes propriétés chimiques [22].

### I.6.1 La structure de ZnO

L'oxyde de zinc peut exister sous trois formes cristallines différentes : la structure hexagonale de type Wurtzite (phase B4), la structure de type blende (phase B3), et la structure de type Rocksalt (phase B1) qui se forme à des pressions élevées, entre 10 et 15 GPa [23].

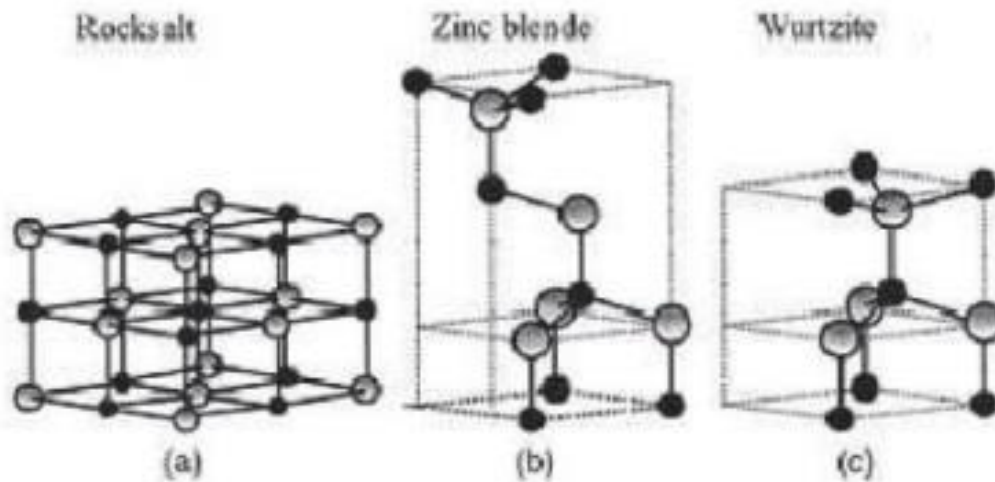


Figure I.2: La représentation des structures de ZnO : (a) cubique rocksalt, (b) cubique zinc blende, (c) wurtzite [22].

### I.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse offre divers avantages, notamment sa capacité destructrice non sélective, permettant une minéralisation totale des polluants en produits tels que H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Elle peut être réalisée à température et pression ambiantes, utilisant des catalyseurs non toxiques et peu coûteux. Elle est efficace pour traiter de faibles concentrations de polluants, avec une faible consommation d'énergie. Cependant, elle présente également des limites, notamment les contraintes liées au transfert de masse, la nécessité de récupérer le photocatalyseur, le risque d'obstruction des filtres et la limitation de l'efficacité et de la durée de vie de la lampe utilisée. De plus, la présence d'eaux usées troubles peut réduire son efficacité [23].

# PARTIE II

*Tamarix articulata*

## II.1. Introduction

D'après la classification phylogénétique APG de 2003, la famille des Tamaricacées est placée dans le clade des Caryophyllales, lequel fait partie du phylum des Angiospermes, ou plantes à fleurs. Cette famille botanique regroupe environ 112 espèces réparties principalement en Eurasie et en Afrique, avec une présence significative en Amérique du Nord due à des introductions humaines. Les Tamaricacées se subdivisent en quatre genres distincts : *Reaumuria*, qui compte 15 espèces ; *Tamarix*, le genre le plus important avec 85 espèces ; *Myricaria*, comprenant 10 espèces ; et *Hololachna*, qui ne regroupe que 2 espèce [24].

Ces plantes se distinguent par une diversité morphologique notable, englobant des formes variées telles que des arbres, des arbustes et même des herbes. Une caractéristique commune des Tamaricacées est la présence de feuilles écailleuses, généralement opposées, dotées de glandes salines sur leur face inférieure. Ces glandes permettent aux plantes de sécréter l'excès de sel, un mécanisme d'adaptation crucial pour leur survie dans des environnements salins.

Les fleurs des Tamaricacées, bien que généralement petites, sont remarquablement régulières et souvent bisexuées, ce qui signifie qu'elles contiennent à la fois des organes mâles et femelles. Les fleurs typiques présentent des calices et des corolles composés de cinq parties, contribuant à leur symétrie. Une fois la pollinisation accomplie, ces plantes produisent des fruits sous forme de capsules [25]. Lorsqu'elles mûrissent et s'ouvrent, ces capsules libèrent des graines duveteuses, un trait qui facilite la dispersion par le vent et augmente les chances de germination dans de nouveaux habitats.

En somme, les Tamaricacées sont un groupe de plantes extrêmement adaptables et diversifiées, capables de coloniser une variété de milieux grâce à leurs adaptations morphologiques et physiologiques uniques. Ces caractéristiques font de cette famille un sujet d'intérêt tant pour les botanistes que pour les écologistes, en raison de leur rôle dans les écosystèmes et de leur impact potentiel en tant qu'espèces introduites dans de nouvelles régions.

## II.2. Généralités sur *Tamarix*

Les plantes du genre *Tamarix*, également connues sous le nom de tamaris, sont des arbres ou arbustes ornementaux qui se distinguent par leur capacité à prospérer dans des environnements aux sols salins. Cette particularité leur permet de survivre et de croître là où de nombreuses autres plantes échouent, ce qui en fait des candidats idéaux pour l'aménagement paysager dans des zones

difficiles. Le feuillage des *Tamarix* est fin et délicat, composé de petites feuilles écailleuses qui leur donnent une apparence légère et gracieuse. Ces feuilles, souvent de couleur vert argenté ou bleutée, confèrent aux plantes un aspect distinctif et esthétique.

Les *Tamarix* appartiennent à la famille des Tamaricacées [26], un groupe de plantes bien adaptées aux conditions de stress hydrique et de salinité élevée. Originaires d'une vaste région englobant l'Europe, le bassin méditerranéen, l'Afrique du Nord, le Sahara et une grande partie de l'Asie, ces plantes sont adaptées aux climats arides et semi-arides. Leur capacité à survivre dans des conditions extrêmes leur a permis de s'établir dans divers environnements difficiles.

Cependant, cette résilience a aussi ses inconvénients. Introduites en Amérique du Nord et en Australie [27], les espèces de *Tamarix* se sont révélées être des plantes envahissantes. Elles ont tendance à s'étendre rapidement, souvent au détriment des espèces végétales indigènes. Leur prolifération peut entraîner des déséquilibres écologiques, car elles modifient les régimes hydrologiques locaux et la composition du sol, impactant ainsi la biodiversité des écosystèmes qu'elles colonisent.

En dépit de ces aspects envahissants, les *Tamarix* continuent d'être appréciés pour leur beauté ornementale et leur capacité à stabiliser les sols dans des environnements difficiles. Leurs fleurs, généralement roses ou blanches, apparaissent en grappes délicates, ajoutant une touche de couleur et de grâce aux paysages arides et salins où ils poussent. Ces plantes jouent ainsi un rôle double, alliant utilité pratique et attrait esthétique dans l'aménagement paysager.

### **II.3. Le genre *Tamarix* en Algérie**

Le genre *Tamarix* est largement présent en Algérie, s'étendant de la côte maritime jusqu'au cœur aride du Sahara. Cependant, malgré cette vaste répartition, l'étude approfondie de ces plantes reste relativement limitée. La courte période de floraison de ces espèces, ainsi que les similitudes morphologiques entre elles, compliquent souvent leur identification précise. Cette difficulté d'identification explique en partie pourquoi certaines espèces de *Tamarix* demeurent méconnues ou mal documentées [28].

Selon les travaux de Quezel et Santa en 1963, dix espèces de *Tamarix* ont été recensées en Algérie. Parmi celles-ci, *Tamarix aphylla* et *Tamarix gallica* sont particulièrement notables. *Tamarix*

*aphylla*, également connue localement sous le nom de "Thlaia" ou "Ethel", est couramment rencontrée dans le Sahara septentrional. Cette espèce se distingue par sa taille imposante et son rôle écologique important, notamment dans la stabilisation des sols et la lutte contre l'érosion. *Tamarix gallica*, désignée en arabe par "Fersig" ou "L'Arich", est également répandue dans cette région [29]. Elle est souvent utilisée pour ses propriétés médicinales traditionnelles et pour son bois, employé dans divers usages artisanaux et domestiques.

Le rôle écologique des *Tamarix* en Algérie est significatif. Ces plantes contribuent à la stabilisation des dunes et des sols salins, jouant un rôle crucial dans la lutte contre la désertification. De plus, elles offrent un habitat et des ressources alimentaires pour diverses espèces fauniques locales, enrichissant ainsi la biodiversité des régions arides et semi-arides.

Cependant, la présence de *Tamarix* en Algérie n'est pas exempte de défis. En raison de leur capacité à se propager rapidement et à dominer les écosystèmes locaux, certaines espèces peuvent devenir envahissantes, modifiant les habitats naturels et affectant les plantes indigènes. Cette dynamique complexe souligne la nécessité de recherches plus approfondies pour comprendre pleinement l'impact des *Tamarix* sur les écosystèmes algériens et pour élaborer des stratégies de gestion appropriées.

En conclusion, le genre *Tamarix* représente une composante importante de la flore algérienne, offrant des avantages écologiques tout en posant des défis en termes de gestion des écosystèmes. Une étude plus détaillée et une surveillance continue sont essentielles pour maximiser les bénéfices tout en minimisant les impacts négatifs potentiels de ces plantes.

### ***II.4. Tamarix articulata***

Le *Tamarix articulata*, communément appelé farash, est un arbre de taille moyenne qui se distingue par son feuillage plumeux et sa tige dressée. Il peut atteindre une hauteur impressionnante de 40 à 50 pieds, avec une circonférence de tronc variant entre 5 et 6 pieds. Ce port élancé et ces dimensions généreuses font du farash un élément visuel marquant dans les paysages où il est présent.

Une des caractéristiques notables du *Tamarix articulata* est sa rapidité de croissance, particulièrement dans les régions arides [30], où d'autres espèces végétales peuvent avoir du mal à survivre. Cette rapidité de croissance est attribuée à son système racinaire étendu et efficace,



capable de puiser l'eau en profondeur dans le sol, ce qui lui permet de s'adapter à des conditions de sécheresse sévères. De plus, son feuillage plumeux, constitué de petites feuilles écailleuses, réduit la perte d'eau par évaporation, une adaptation cruciale pour sa survie dans des environnements arides.

Le *Tamarix articulata* joue également un rôle écologique important dans ces régions. Il contribue à la stabilisation des sols et à la lutte contre l'érosion, particulièrement dans les zones où le vent et les tempêtes de sable peuvent causer des dégâts importants. En outre, cet arbre offre un habitat et une source de nourriture pour de nombreuses espèces animales, incluant divers oiseaux et insectes, enrichissant ainsi la biodiversité locale.

En termes d'utilisation humaine, le *Tamarix articulata* a plusieurs applications pratiques. Son bois, bien que relativement léger, est utilisé dans la construction et pour fabriquer des outils et du mobilier. En outre, certaines parties de l'arbre sont utilisées dans la médecine traditionnelle pour leurs propriétés thérapeutiques, notamment dans le traitement de diverses affections cutanées et inflammatoires.

Cependant, comme pour d'autres espèces de *Tamarix*, le farash peut aussi poser des problèmes en tant qu'espèce envahissante lorsqu'il est introduit dans de nouveaux environnements. Sa capacité à proliférer rapidement et à dominer les écosystèmes locaux peut entraîner des déséquilibres écologiques, affectant la flore indigène et les habitats naturels. Ainsi, bien que le *Tamarix articulata* soit un atout précieux dans ses habitats natifs, son introduction et sa gestion dans de nouveaux contextes doivent être soigneusement contrôlées pour éviter des impacts écologiques négatifs.

### ***II.5. Conclusion***

Le *Tamarix articulata* se révèle être un biosorbant prometteur pour le traitement des déchets de médicaments. Sa capacité à se développer rapidement dans des environnements arides, couplée à son système racinaire étendu et efficace, en fait un candidat idéal pour des applications environnementales. Les études ont démontré que le *Tamarix articulata* possède des propriétés de biosorption remarquables, permettant l'adsorption efficace de divers contaminants pharmaceutiques présents dans les effluents industriels et urbains.

L'utilisation de *Tamarix articulata* comme biosorbant offre plusieurs avantages. Premièrement, il s'agit d'une solution écologique et durable, réduisant la dépendance aux méthodes de traitement

chimique souvent coûteuses et potentiellement nuisibles pour l'environnement. De plus, la biomasse de *Tamarix articulata* est abondante et renouvelable, surtout dans les régions arides où cette plante prospère, garantissant une source continue et durable de matériel biosorbant.

En outre, le processus de biosorption utilisant le *Tamarix articulata* peut être intégré dans des systèmes de traitement des eaux usées existants, augmentant ainsi l'efficacité de la décontamination des eaux tout en minimisant les coûts opérationnels. Les résidus de cette plante, après utilisation, peuvent être compostés ou traités pour récupérer les métaux lourds adsorbés, ajoutant une dimension de recyclage et de gestion des déchets complémentaires.

Cependant, pour maximiser l'efficacité de *Tamarix articulata* en tant que biosorbant, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les conditions de biosorption, telles que le pH, la température, et la concentration des contaminants. De plus, il est crucial d'évaluer les impacts environnementaux à long terme de l'utilisation de cette biomasse dans des systèmes de traitement à grande échelle.



Figure I.3: *Tamarix articulata* [31].

# **PARTIE III**

## **Généralités sur le médicament**

## **Introduction**

L'eau, essentielle à la vie, est une ressource précieuse exploitée par divers secteurs industriels en raison de sa disponibilité abondante et de sa capacité à dissoudre divers produits chimiques. Cependant, cette exploitation intensive génère des effluents chargés de contaminants, entraînant une dégradation de la qualité des eaux naturelles et des perturbations dans les écosystèmes aquatiques. L'urbanisation et l'industrialisation croissantes ont exacerbé ce problème de pollution de l'eau [32-33], diversifiant les polluants en raison des évolutions dans les modes de consommation et d'utilisation des produits [34-35]. Les contaminants émergents, tels que les produits pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens, les pesticides et les produits de soins personnels, suscitent une inquiétude croissante en raison de leur présence croissante dans les eaux de surface [36-37], souterraines et même dans l'eau potable. Ces composés difficiles à biodégrader peuvent persister longtemps dans l'environnement, soulevant des préoccupations majeures pour la santé publique et l'équilibre écologique [38-39].

### **III.1. Définition des médicaments**

La législation de 1964 et celle de 1985 en Algérie définissent un médicament comme une substance destinée à traiter, prévenir ou diagnostiquer des maladies humaines ou animales, ou à modifier les fonctions corporelles par des actions pharmacologiques, immunologiques ou métaboliques. Ces définitions soulignent l'utilisation thérapeutique et diagnostique des médicaments, ainsi que leur capacité à influencer les processus physiologiques.

L'acide clofibrrique (AC) est un composé pharmaceutique persistant dans l'environnement [40]. Il est un métabolite du clofibrate, utilisé à la fois comme herbicide et médicament. L'acide clofibrrique agit comme régulateur lipidique et possède des propriétés anti-cholestérolémiantes, antilipémiantes et antinéoplasiques [41-42]. Sous forme de solide blanc à jaune, il a une masse molaire de 214,6 g/mol [43].

### **III.2. l'impact environnemental de l'acide clofibrrique**

L'acide clofibrrique (AC) est un métabolite actif de certains régulateurs lipidiques utilisés dans la fabrication de médicaments anti-lipidémiques, anti-néoplasiques, anti-cholestériques, ainsi que d'herbicides, tels que le clofibrate, l'étofibrate et l'étofylinoclofibrate [44]. Malgré son utilisation répandue, peu d'études récentes ont examiné son impact environnemental. Des rapports ont souligné le risque que l'AC et ses métabolites représentent pour l'environnement, même à de faibles concentrations. Des tests de toxicité ont révélé des effets nocifs potentiels sur les organismes aquatiques, y compris les algues, les rotifères et les poissons [45-46]. Des recherches ont également exploré les changements des niveaux hormonaux thyroïdiens chez les poissons exposés à l'AC,

suggérant qu'ils pourraient servir d'indicateurs de la présence de médicaments pharmaceutiques chez les organismes aquatiques [47].

### **III.3. Impact de l'acide clofibrique sur l'homme**

L'AC représente un risque pour la santé humaine en raison de sa présence fréquente dans l'environnement et de sa forte demande sociale. Dès 1976, il a été détecté à des concentrations faibles dans les eaux usées traitées aux États-Unis, avec des niveaux allant jusqu'à 0,066 mg/L dans l'eau de surface et des concentrations maximales de 270 ng/L dans l'eau potable rapportées en 1998 par Quero-pastor. Des études ont également identifié l'AC dans des lacs et des rivières aux États-Unis. Heberer a observé systématiquement la présence de l'acide clofibrique dans tous les types d'eau, y compris l'eau potable, les eaux souterraines et l'eau de mer [48]. Des recherches ultérieures ont soulevé des préoccupations concernant son potentiel en tant que perturbateur endocrinien, soulignant que même à de très faibles concentrations, la présence de médicaments dans l'environnement peut représenter un risque pour la santé humaine et d'autres organismes. En particulier, l'AC est suspecté d'avoir des effets toxiques sur le foie, pouvant conduire à la formation de calculs biliaires.

# CHAPITRE II

## MATERIELS ET METHODES

## II.1. Introduction

Dans cette section, nous décrivons les différentes approches analytiques utilisées, ainsi que les outils nécessaires à leur mise en œuvre. Nous aborderons les méthodes d'analyse appliquées au matériau d'étude, les tiges de *Tamarix articulata*, ainsi que les tests effectués avec l'acide clofibrique (AC) en tant que polluant, y compris les expériences de photocatalyse sur les tiges de *Tamarix articulata*. Nous examinerons également l'échantillonnage et la préparation du matériau pour l'analyse, ainsi qu'une caractérisation de sa texture pour évaluer ses propriétés adsorptives. Les propriétés physico-chimiques de l'AC seront présentées, ainsi que la méthodologie utilisée pour son analyse par spectrophotométrie UV. Enfin, nous détaillerons le protocole suivi pour les expériences de photocatalyse du polluant sur les tiges de *Tamarix articulata*.

## II.2. Choix du l'adsorbant

Les tiges de *Tamarix articulata* que nous avons sélectionnées pour notre étude ont été choisies après une recherche exhaustive qui a révélé un manque notable de travaux sur ces espèces végétales. De plus, nous avons pris en compte leur caractère endémique lors de notre sélection.

## II.3. Choix du polluant

Depuis les années 1980, des résidus de médicaments ont été détectés dans les eaux traitées par les stations d'épuration ainsi que dans les écosystèmes aquatiques naturels. Ces substances, créées dans le dessein d'avoir un impact biologique sur les organismes, sont considérées comme des contaminants microscopiques en raison de leur potentiel de nuisance pour l'environnement et la santé humaine. Parmi ces substances, l'acide clofibrique (AC), un produit de décomposition d'un médicament hypolipémiant appelé clofibrate, est fréquemment observé dans les effluents des stations d'épuration. Sa persistance dans l'eau est telle qu'il est présent dans tous les rejets aquatiques. Le tableau (II.1) expose les principaux aspects physico-chimiques de l'acide clofibrique.

Tableau II.1: Certaines propriétés de l'acide clofibrique.

Nom Chimique	Acide Clofibrique
Formule moléculaire	$C_{10}H_{11}ClO_3$
Masse molaire (g/mol)	214,64
Solubilité dans l'eau (mg/cm <sup>3</sup> )	0,573
<i>pka</i>	3,18
Point d'ébullition (°C)	324,1
$\lambda$ (nm)	227
Structure	

### II.4. Caractérisation du catalyseur

Pour examiner les propriétés du catalyseur étudié dans ce projet et approfondir la compréhension des mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, une analyse physico-chimique a été réalisée.

#### II.4.1. Caractérisation texturale par microscopie électronique à balayage

Les surfaces des échantillons avaient été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) en mode d'électrons rétrodiffusés avec un microscope (Zeiss Supra 55), couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (Quorum Q150R ES).

#### II.4.2. Spectrométrie de fluorescence X

La composition élémentaire du catalyseur avait été analysée grâce à la microscopie électronique à balayage combinée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX).

### II.5. Mode opératoire

#### II.4.1. Préparation de solution

Une solution mère de 10 mg/L est préparée par dissolution de la quantité appropriée d'acide clofibrique utilisé dans l'eau distillée et les solutions filles de différentes concentrations sont obtenues par dilution de la solution mère.

#### II.4.2. Préparation du composite ZnO/TA

Nous avons pris 0,5 g de ZnO et l'avons dispersé dans 100 mL d'eau distillée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 15 minutes, obtenant ainsi une suspension homogène de ZnO. Ensuite, cette suspension a été mélangée avec 1 g de *Tamarix articulata* (TA). Le mélange obtenu a été vigoureusement agité pendant 24 heures à température ambiante. Par la suite, le matériau composite a été centrifugé pour séparer le catalyseur solide de la solution. Ce catalyseur solide, essentiel pour les réactions de dégradation, a finalement été soigneusement séché à 80 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toute humidité résiduelle et de stabiliser la structure du composite (figure II.4).



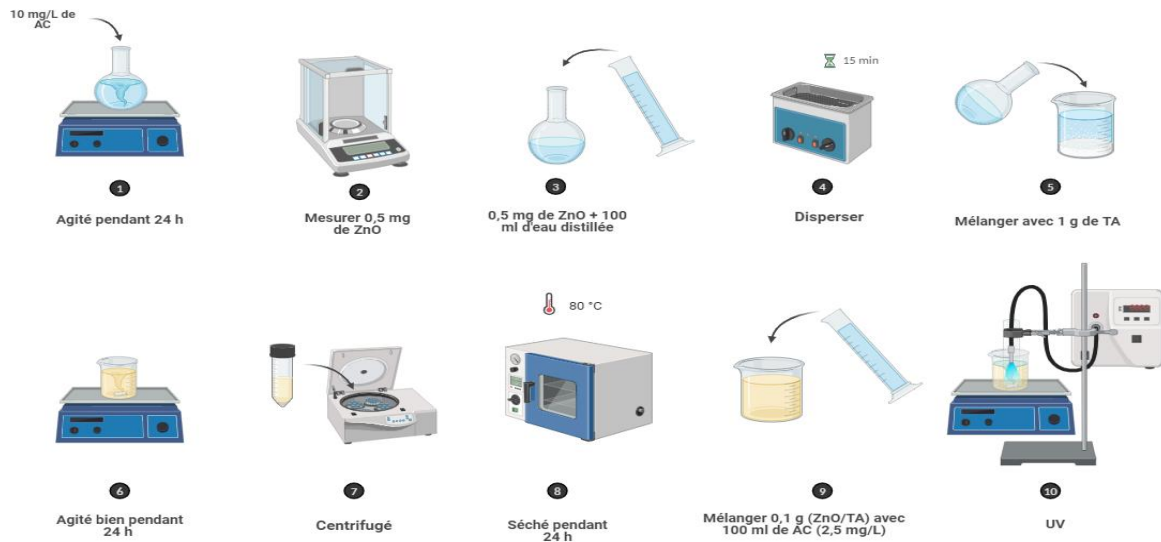


Figure II.4: Représentation schématique des étapes de l'expérience étudiée.

### II.4.3. La dégradation de l'acide clofibrique

0.1 g de ZnO/TA avait été mélangé avec 100 mL d'acide clofibrique (AC) à une concentration spécifique. Après 30 minutes d'agitation pour permettre l'adsorption, la lampe UV avait été allumée pendant 1 heure pour la photodégradation, comme illustré à la figure (II.5). Des échantillons avaient été prélevés à des intervalles de 5, 15, 30, 60 et 120 minutes, puis filtrés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.



Figure II.5: Image représente la photodégradation.

La quantité de soluté adsorbée est déterminée par l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{II. 1})$$

Le rendement d'élimination de l'acide clofibrique (AC) est exprimé par :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II. 2})$$

Où :

- ✓  $q_e$ : Quantité de polluant par unité de masse (mg/g)
- ✓  $C_0$ : Concentration initiale du polluant (mg/L)
- ✓  $C_e$ : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)
- ✓  $V$ : Volume de l'adsorbat (L)
- ✓  $m$ : Masse de l'adsorbant (g)

### II.6. L'impact du pH

Pour étudier l'effet du pH sur la dégradation de (AC), une solution de 1 g/L de ZnO/TA a été préparée dans des béchers contenant 10 mL d'acide clofibrique (7,5 mg/L). Le pH de la solution a été ajusté à différents niveaux en utilisant HCl et NaOH. Après 1 heure d'agitation, des échantillons ont été prélevés, filtrés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Cette analyse permet de déterminer le pH optimal pour maximiser la dégradation de (AC), fournissant des informations essentielles pour optimiser les conditions opérationnelles du catalyseur dans des applications pratiques.

### II.7. L'impact de la température

Pour étudier l'effet de la température, des solutions contenant 1 g/L de ZnO/TA avaient été préparées dans des béchers avec 10 mL d'acide clofibrique (7,5 mg/L). Les expériences avaient été conduites à différentes températures : 20, 30, 40 et 50 °C, afin d'évaluer l'influence thermique sur la dégradation de l'acide clofibrique. Après une heure, des échantillons avaient été prélevés, filtrés et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Le protocole expérimental avait été suivi sans ajustement du pH.

### II.8. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement utilisé pour décrire les réactions photocatalytiques. Il se base sur l'adsorption selon le modèle de Langmuir, des étapes d'adsorption/désorption rapides par rapport à la transformation chimique, et des réactions impliquant uniquement des espèces adsorbées et des sites libres sur la surface du catalyseur. Ce modèle permet de prédire et d'optimiser les cinétiques des réactions photocatalytiques [49].

Il offre une méthode pour estimer la vitesse à laquelle un polluant organique se dégrade à différentes concentrations, formulée par l'équation :

$$r = \frac{dC}{dt} = k \theta = \frac{k K C}{1 + k C} = \frac{k_{app} C}{1 + k C} \quad (\text{II. 3})$$

$$\theta = \frac{K C}{1 + K C} \quad (\text{II. 4})$$

Où:

- ✓  $(\theta)$  représente le taux de recouvrement de la surface.
- ✓  $(r)$  est la vitesse de dégradation du polluant (M/min).
- ✓  $(k)$  est la constante de vitesse de réaction (M/min).
- ✓  $(K)$  est la constante d'équilibre d'adsorption du réactant (mg/L).
- ✓  $(C)$  désigne la concentration du polluant (M).
- ✓  $(K_{app})$  représente la constante de vitesse apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

Lorsque les concentrations sont faibles :  $K.C \lll 1$

$$r = -\frac{dc}{dt} = k K C = K_{app} C \quad (\text{II. 5})$$

$(K_{app})$  Représente la constante de vitesse apparente pour une réaction pseudo-premier ordre.

L'intégrale de l'équation (II.5) donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} t \quad (\text{II. 6})$$

La constante de vitesse apparente  $(K_{app})$  est obtenue en calculant la pente de la courbe résultant de la représentation de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps ( $t$ ).

# CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous examinons attentivement les résultats de notre recherche sur la dégradation de l'acide clofibrique lorsqu'il est exposé à la lumière UV en présence du semi-conducteur ZnO et de *Tamarix articulata*. Nous analysons en détail les divers facteurs qui influent sur ce processus. En outre, nous évaluons la pertinence du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood pour interpréter nos observations.

### III.2. MEB-EDX

La contribution de la surface et de la morphologie des échantillons aux performances photocatalytiques des catalyseurs est fondamentale. Les observations obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent une dispersion abondante et uniforme de petites particules de ZnO sur la surface du matériau TA, offrant ainsi une surface spécifique accrue pour les réactions photocatalytiques. La structure poreuse et hétérogène de la surface du matériau TA favorise une meilleure imprégnation de la poudre de ZnO, créant ainsi des interfaces réactionnelles plus efficaces

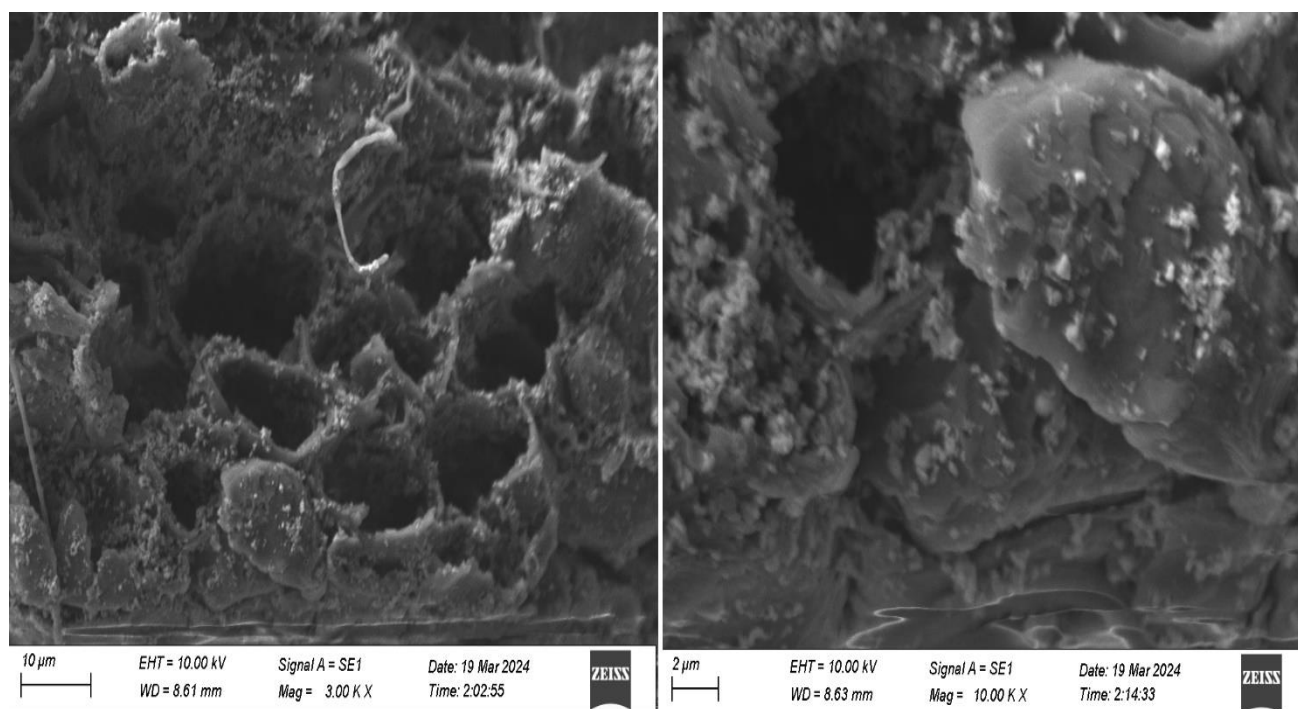


Figure III.6: Image MEB de ZnO/TA.

Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX) confirme de manière quantitative la présence dominante de l'élément Zn dans le matériau, avec une proportion en poids significative de 58% figure (III.7). Cette caractérisation détaillée de la surface et de la composition du matériau TA met en lumière l'impact crucial de ces caractéristiques sur les performances

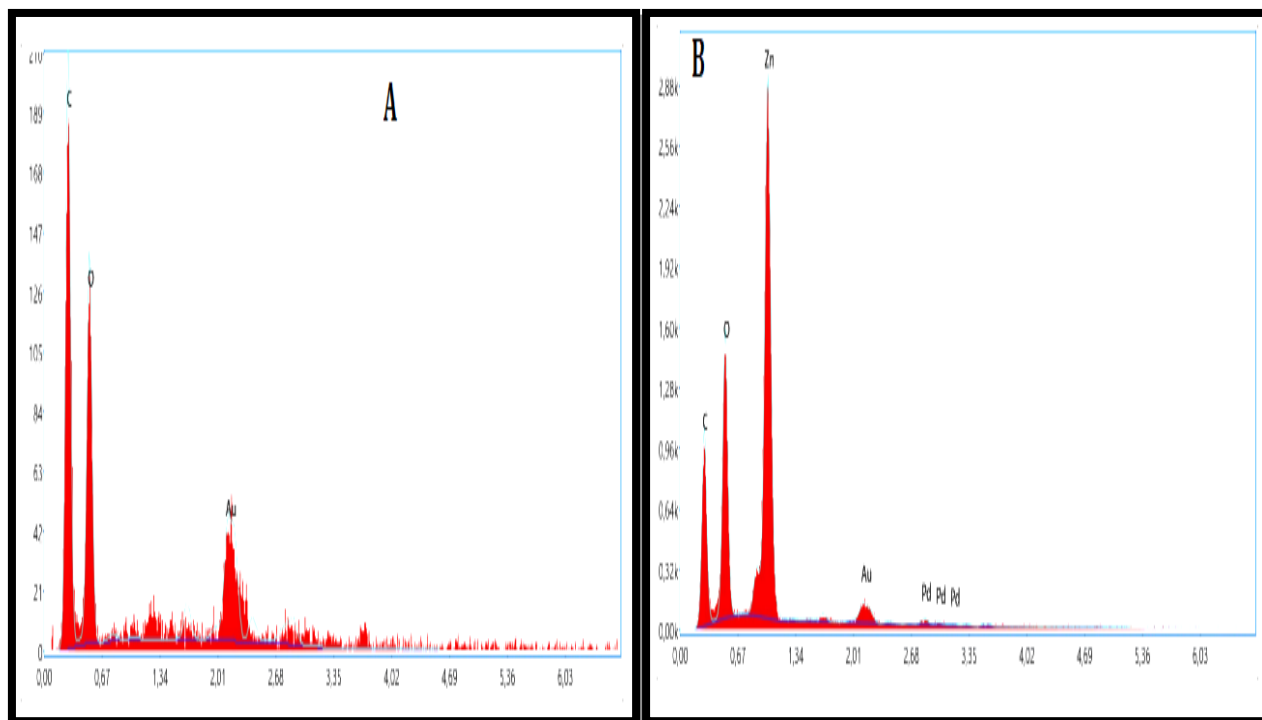


Figure III.7: Analyse élémentaire EDX de (A) TA, (B) ZnO/TA.

### III.3. Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique

Nous avons réalisé des tests pour étalonner le polluant en utilisant des solutions diluées à une longueur d'onde spécifique (224 nm). Ces tests ont montré une corrélation linéaire satisfaisante, confirmant ainsi que cette méthode peut être utilisée pour analyser le polluant. Les absorbances des solutions ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis.

Le tableau (III.2) illustre les résultats de cette mesure qui permettent de tracer la courbe d'étalonnage montrée dans la figure (III.8).

Tableau III.2: Les absorbances de l'analyse spectrophotométrique de la courbe d'étalonnage.

C(mg/l)	0	2.5	5	7.5	10
A	0	0.157	0.305	0.491	0.574

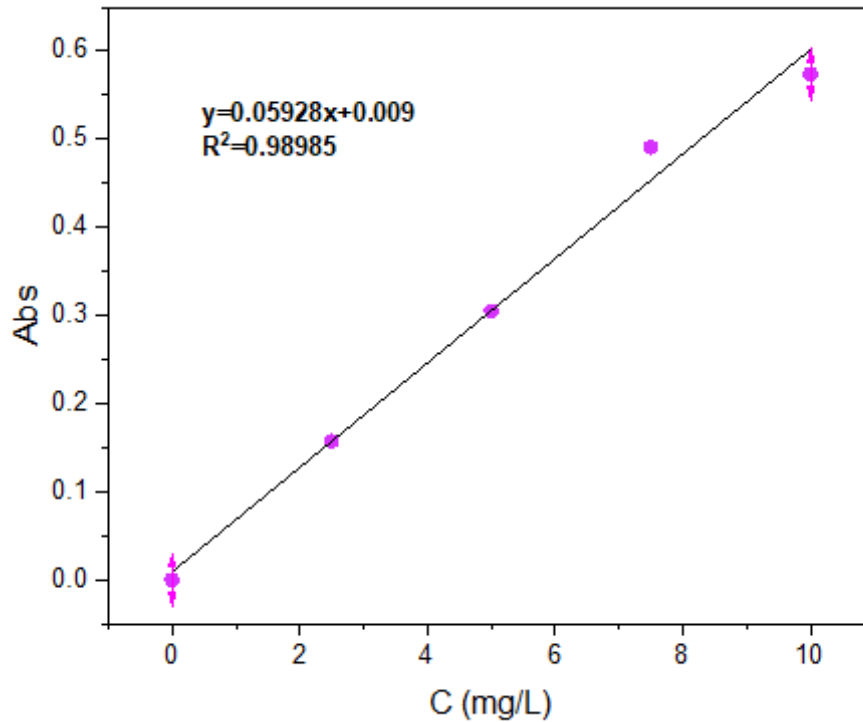


Figure III.8: Courbe d'étalonnage de l'acide clofibrique.

On remarque que la courbe génère une équation linéaire  $A=0,0593*C$ , qui représente l'absorbance en fonction de la concentration du AC, avec un coefficient de régression  $R^2=0,9898$ , indiquant un ajustement linéaire satisfaisant. Cette équation est employée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

#### III.4. Effet de la concentration initiale

Les résultats de la variation du taux de dégradation en fonction du temps sont représentés graphiquement dans la figure (III.9).

Ce graphe met en évidence la relative inefficacité de l'adsorption dans l'élimination de l'acide clofibrique, avec seulement 8,94 % retenu à une concentration de 2,5 mg/L et 23,27 % à une concentration de 10 mg/L. En revanche, la photodégradation montre une nette amélioration de l'efficacité, passant de 66,27 % à 82,97 % sur une période de 60 minutes. Cette observation suggère une meilleure capacité à dégrader cet acide dans le processus de photodégradation. Cette différence d'efficacité entre l'adsorption et la photodégradation peut être attribuée aux mécanismes distincts impliqués dans chaque processus. L'adsorption repose principalement sur des interactions physiques entre le polluant et le support adsorbant, tandis que la photodégradation implique des réactions chimiques induites par la lumière UV.

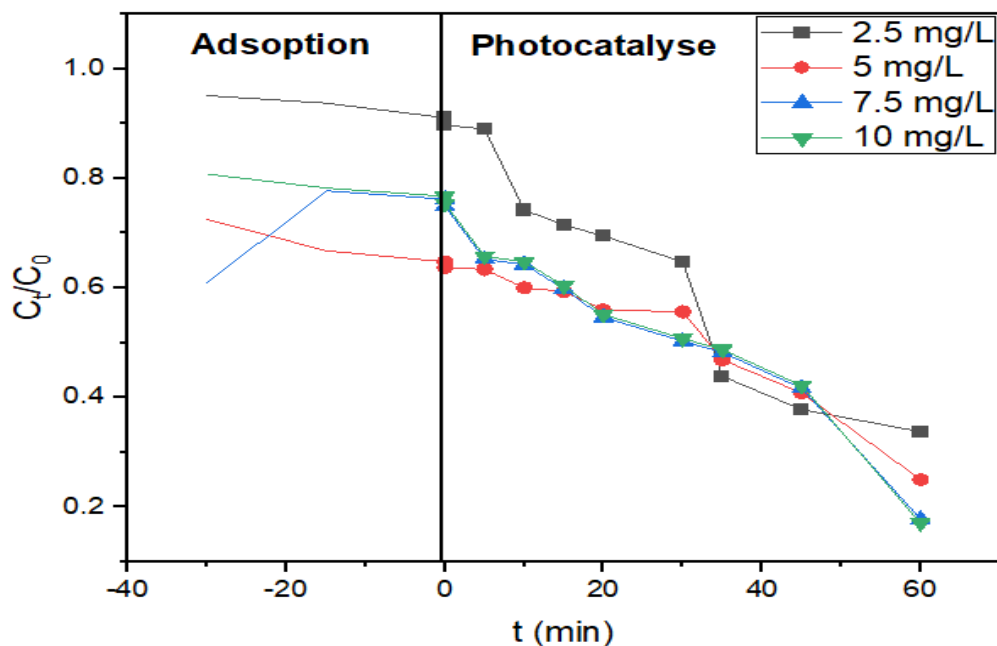


Figure III.9: Variation de la concentration initiale de l'acide clofibrique en fonction du temps (pH=5, T = 25 °C).

En conclusion, la photodégradation semble être une méthode plus efficace que l'adsorption pour éliminer l'acide clofibrique. Le choix du processus de traitement dépendra des conditions spécifiques et des objectifs de dépollution. Il est crucial de tenir compte de ces mécanismes pour concevoir des stratégies de décontamination appropriées.

### III.5. Cinétique de la dégradation

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé pour expliquer la cinétique des réactions d'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Nous avons appliqué ce modèle pour décrire le mécanisme de réaction impliqué dans la dégradation de l'acide clofibrique. La Figure (III.10) illustre le tracé de  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration d'acide, et le tableau (III.3) présente les constantes cinétiques du modèle Langmuir-Hinshelwood.



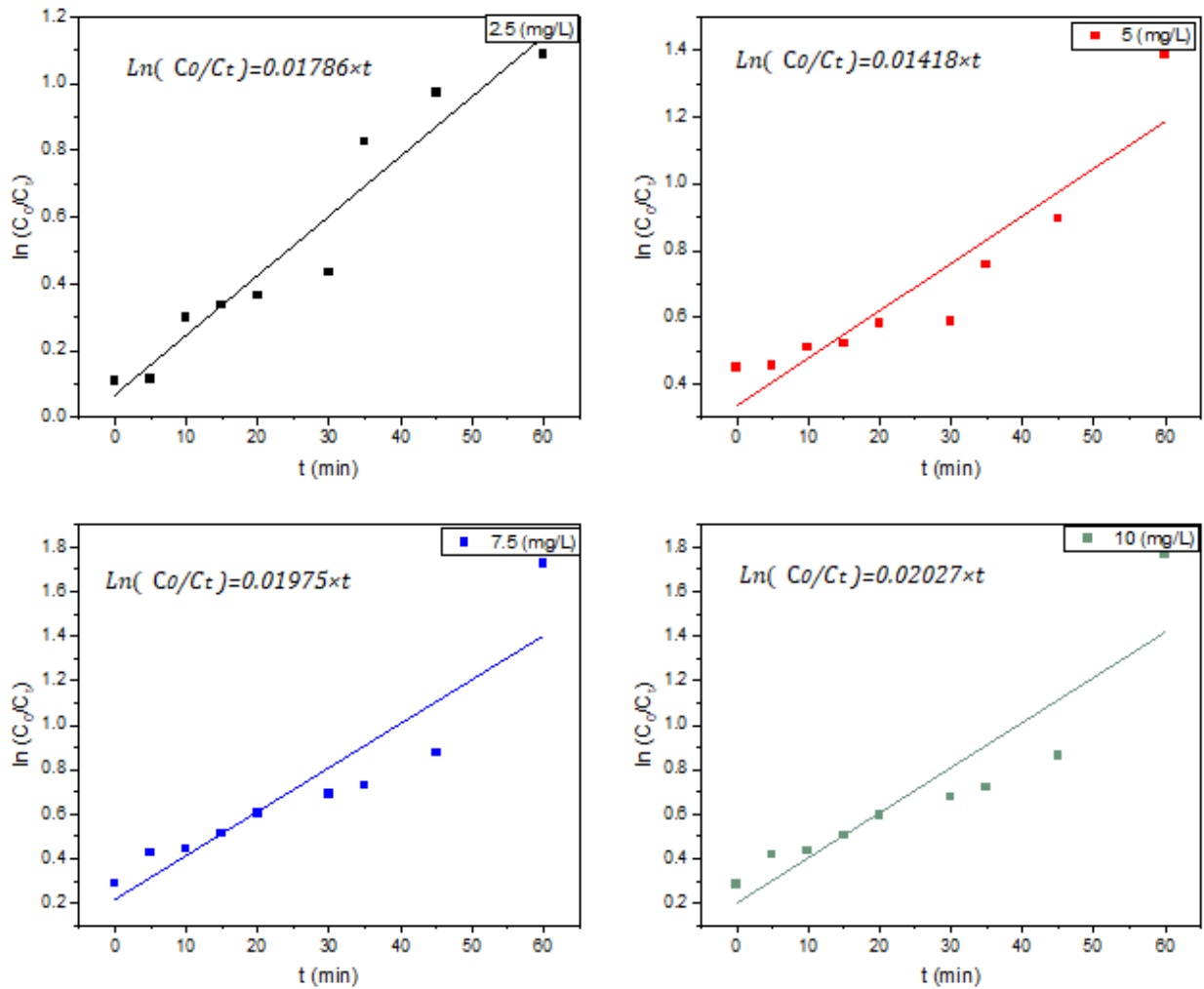


Figure III.10: Les traces de modèle cinétique du Langmuir-Hinshelwood.

Tableau III.3: Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Concentration (mg/L)	$R^2$	$K_{app}$
2,5	0,935	0,01786
5	0,860	0,01418
7,5	0,844	0,01975
10	0,830	0,02027

Les courbes de  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps se présentent sous forme de droites linéaires, avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0,83, ce qui démontre l'adéquation du modèle à nos résultats expérimentaux. Cette observation suggère que le modèle de Langmuir-

Hinshelwood est approprié pour décrire le mécanisme de dégradation de l'acide clofibrique dans notre étude.

De plus, nous constatons que la constante de vitesse ( $K_{app}$ ) augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration de l'acide. Cette observation suggère une corrélation positive entre la concentration initiale de l'acide clofibrique et la vitesse de dégradation, ce qui indique que des concentrations plus élevées de l'acide entraînent une dégradation plus rapide. Cela peut être attribué à une augmentation du nombre de molécules d'acide disponibles pour interagir avec les sites actifs du catalyseur photocatalytique, ce qui accélère le processus de dégradation.

### III.6. Effet de Temperature

La température joue un rôle significatif dans la dégradation de l'acide clofibrique. La Figure (III.11) montre la photodégradation de l'acide clofibrique sur le matériau à 20, 30 et 40 °C. À des températures modérées, telles que 20 °C et 30 °C, la vitesse de dégradation est plus élevée, ce qui suggère une augmentation de l'activité des réactions chimiques impliquées dans le processus de dégradation. Cependant, à une température plus élevée, comme 50 °C, la vitesse de dégradation diminue considérablement. Cette observation peut être attribuée à une éventuelle dénaturation des enzymes ou à une perte de stabilité des composés réactifs à des températures plus élevées [50].

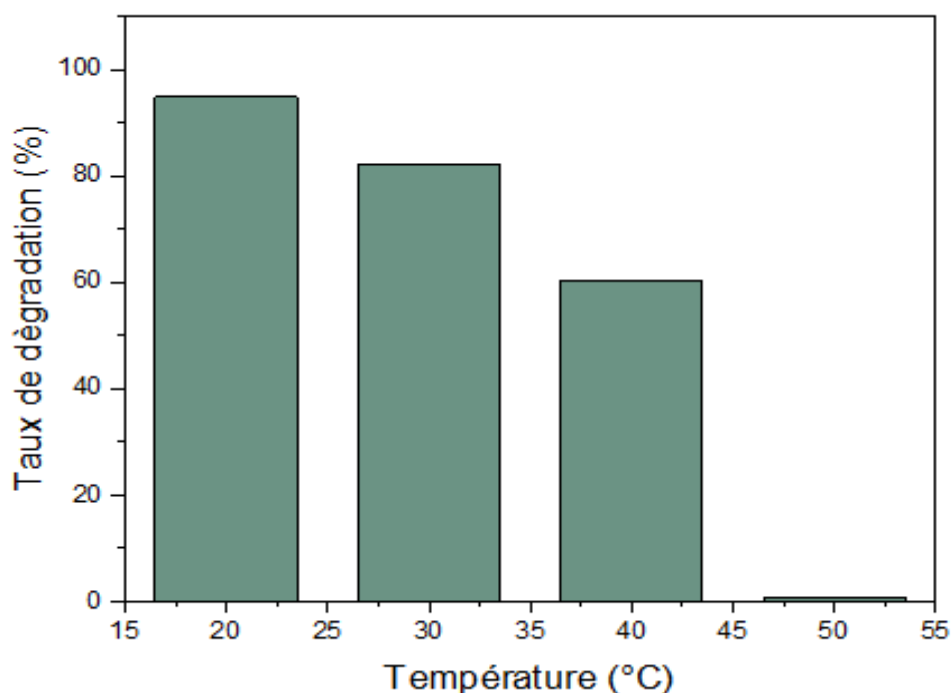


Figure III.11: Effet de température sur la dégradation de l'acide clofibrique ( $C_0=7,5$  mg/L, pH =5,  $t = 60$  min).

De plus, la diminution de la vitesse de dégradation à 50 °C suggère également une réaction exothermique, où la chaleur générée par la réaction elle-même pourrait entraîner une réduction de la vitesse de la réaction. Ces résultats soulignent l'importance de contrôler et de maintenir la

température dans les processus de dégradation, car des températures excessivement élevées peuvent compromettre l'efficacité du traitement. En conclusion, une température modérée semble être favorable à une dégradation efficace de l'acide clofibrique, tandis que des températures extrêmes peuvent avoir un impact négatif sur le processus de dégradation.

### III.7. Effet de pH

Les résultats de la variation du taux de dégradation en fonction du pH sont représentés graphiquement dans la figure (III.12).

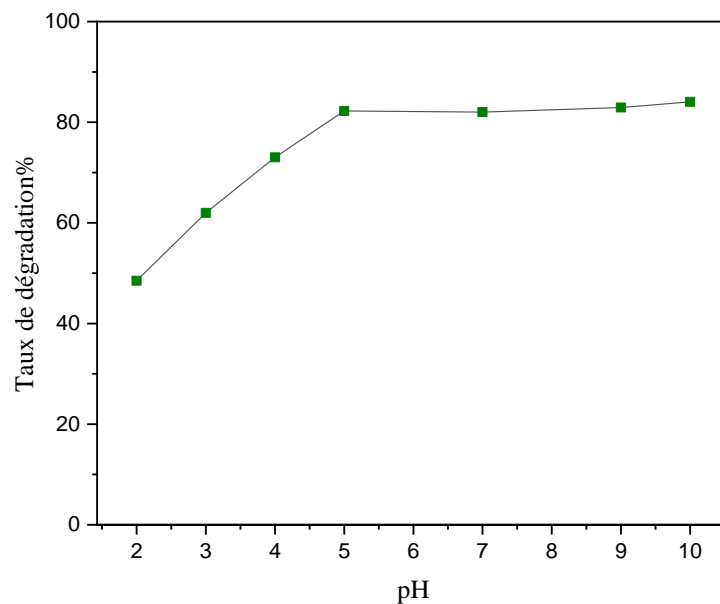


Figure III.12: Effet de pH sur la dégradation de l'acide clofibrique ( $C_0=7,5$  mg/L,  $T = 25$  °C,  $t = 60$  min).

L'augmentation du pH entraîne généralement une augmentation du taux de dégradation de l'acide clofibrique, indiquant que des pH plus élevés favorisent une dégradation plus rapide, tandis que des pH plus bas peuvent la ralentir. Cette corrélation suggère que la surface de l'adsorbant est acide, car à des pH plus élevés, les surfaces des matériaux adsorbants deviennent moins acides ou légèrement basiques. Cela favorise une interaction plus efficace entre l'adsorbant et les molécules d'acide clofibrique, généralement chargées négativement à des pH plus élevés [51, 52]. Cette interaction accrue peut conduire à une photodégradation plus efficace ou à une réaction catalytique plus rapide, accélérant ainsi la dégradation de l'acide clofibrique.

Ces résultats soulignent l'importance du pH dans le processus de dégradation de l'acide clofibrique. Bien que des valeurs de pH plus élevées favorisent généralement un taux de dégradation plus élevé, il est essentiel de maintenir des conditions de pH appropriées pour optimiser l'efficacité du traitement.

### III.8. Conclusion

En conclusion, notre étude a exploré la dégradation de l'acide clofibrique en utilisant le semi-conducteur ZnO et le matériau *Tamarix articulata* (TA) sous exposition à la lumière UV. Nous avons observé que la photodégradation était plus efficace que l'adsorption, avec des taux de dégradation plus élevés. De plus, le pH de la solution et la concentration initiale de l'acide ont été identifiés comme des facteurs influençant la vitesse de dégradation. Les analyses au microscope électronique ont révélé une dispersion efficace des particules de ZnO sur la surface du TA, ce qui favorise les réactions photocatalytiques. Ces résultats soulignent l'importance de comprendre les interactions entre les catalyseurs et les polluants organiques pour concevoir des stratégies de dépollution efficaces.

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Cette étude visait à déterminer les conditions optimales pour la dégradation de l'acide clofibrique en utilisant le semi-conducteur ZnO combinant avec les tiges de *Tamarix articulata* (TA) comme matériau adsorbant.

Les résultats montrent que l'absence de rayonnement UV pour l'adsorption, le taux de dégradation était d'environ 8% à 23% après 30 minutes d'irradiation, tandis que la photodégradation atteignait environ 66% à 82%. L'analyse des paramètres opérationnels a conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ Les observations microscopiques, telles que la dispersion uniforme du ZnO sur la surface du TA, fournissent des informations supplémentaires sur les mécanismes sous-jacents de la dégradation et sur l'importance de la morphologie et de la surface des échantillons dans leur efficacité catalytique.
- ✓ L'adsorption de l'acide clofibrique s'est révélée peu efficace, mais la photodégradation a considérablement augmenté son taux de dégradation, passant de 66,27% à 82,97% en 60 minutes.
- ✓ Une dégradation plus efficace du polluant a été observée à un pH élevé (de 7 à 10).
- ✓ L'effet de la température sur la dégradation de l'acide clofibrique a révélé une relation complexe, où des températures modérées favorisent la dégradation tandis qu'une augmentation excessive peut diminuer l'efficacité de dégradation. Cela suggère une réaction exothermique, qui peut être altérée par des conditions thermiques extrêmes.
- ✓ Pour compléter notre travail, nous avons vérifié que le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood décrivait bien notre étude.

Ces découvertes ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de technologies avancées de traitement des eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques. En tirant parti des interactions synergiques entre les matériaux semi-conducteurs et les adsorbants naturels, nous pourrions envisager des systèmes de purification de l'eau plus efficaces et respectueux de l'environnement. Cette approche offre également des avantages potentiels en termes de durabilité et de coût, ce qui en fait une solution attrayante pour répondre aux défis croissants liés à la pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques. En fin de compte, cette étude ouvre la voie à des innovations significatives dans le domaine du traitement des eaux contaminées, avec des implications positives pour la santé publique et la préservation de l'environnement.

## Références Bibliographiques

- [1] Mohsentabar, A. *et al.* (2023) 'Enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from aqueous solution using AG/zno nanoparticles', *Results in Chemistry*, 6, p. 101200.
- [2] Praveen Kumar, C.S. *et al.* (2021) 'Acetaminophen removal using green synthesized iron nanoparticles with a fresh water microalga, *Planktochlorella Nurekis*', *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26, p. 100700.
- [3] Zhang, X. *et al.* (2018) 'Aquatic photodegradation of clofibric acid under simulated sunlight irradiation: Kinetics and mechanism analysis', *RSC Advances*, 8(49), pp. 27796–27804.
- [4] Ighalo, J.O. *et al.* (2020) 'Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), p. 104264.
- [5] Guo, Y., Qi, P.S. and Liu, Y.Z. (2017) 'A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater', *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 63, p. 012025.
- [6] Favier, L. *et al.* (2019) 'Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous photocatalytic oxidation process', *Environmental Engineering and Management Journal*, 18(8), pp. 1683–1692.
- [7] Mestre, A.S. *et al.* (2016) 'Enhanced clofibric acid removal by activated carbons: Water hardness as a key parameter', *Chemical Engineering Journal*, 286, pp. 538–548.
- [8] Suppan, P. (1994) 'Chemistry and light', *Royal Society of Chemistry*, 5. doi:10.1039/9781847550439.
- [9] Matatov-Meytal, Y.I. and Sheintuch, M. (1998) 'Catalytic abatement of water pollutants', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(2), pp. 309–326. doi:10.1021/ie9702439.
- [10] Serpone, N., & Pelizzetti, E. (1989). *Photolysis: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, pp. 603–637.
- [11] Dozzi, M.V., Saccomanni, A. and Selli, E. (2012) 'Cr (VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on  $\text{TiO}_2$ ', *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, pp. 188–195. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.038.
- [12] S. Guenais. (2000) 'Contribution de la catalyse hétérogène dénitrations d'effluents radioactifs par l'acide formique (aspects mécanistiques)', thèse de doctorat – Université de France.
- [13] Yasmina mokhbi. (2011) 'Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution', these de doctorat, Université kasdi merbah-Ouargla, pp. 41–44.
- [14] Herrmann, J.-M. (1999) 'Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants', *Catalysis Today*, 53(1), pp. 115–129. doi:10.1016/s0920-5861(99)00107-8.
- [15] Herrmann, J.M. *et al.* (1999) 'Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl', *Catalysis Today*, 54(2–3), pp. 353–367. doi:10.1016/s0920-5861(99)00196-0.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES|

- [16] Dionysiou, D. (2000) 'Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water', *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), pp. 153–171. doi:10.1016/s0926-3373(00)00124-7.
- [17] Zouaghi, R. (2006). 'Étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse - Couplage du procédé avec les ultrasons'. Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [18] Jamaludin, N. (2012) 'Effects of ph on ethanol photocatalytic oxidation using tio<sub>2</sub> and zeolite 13X as Catalyst', *Jurnal Teknologi*. doi:10.11113/jt.v43.769.
- [19] A. Piscopo. (2002). 'Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau'. Thèse de doctorat, Université de Metz.
- [20] Fernández, A. *et al.* (1995) 'Preparation and characterization of TIO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). comparative studies of photocatalytic activity in water purification', *Applied Catalysis B: Environmental*, 7(1–2), pp. 49–63. doi:10.1016/0926-3373(95)00026-7.
- [21] D.A. Cazoir. (2011). 'Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales'. Thèse de doctorat, Université de Lyon.
- [22] Hannane Benelmadjat. (2011). 'Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins *ou* amorphes purs et dopés'. Thèse de doctorat, Université de Lyon.
- [23] Schneider, J. *et al.* (2014) 'Understanding tio<sub>2</sub> photocatalysis: Mechanisms and materials', *Chemical Reviews*, 114(19), pp. 9919–9986. doi:10.1021/cr5001892.
- [24] Hickman, J. C. (éd.). (1993). 'The Jepson Manual: Higher Plants of California'. University of California Press.
- [25] Crins, W.J. (1989) 'The Tamaricaceae in the Southeastern United States', *Journal of the Arnold Arboretum.*, 70, pp. 403–425. doi:10.5962/bhl.part.19790.
- [26] Ozenda, P. (1992) 'Flore et végétation du Sahara', *Geobios*, 25(2), p. 305. doi:10.1016/s0016-6995(06)80408-0.
- [27] Pilon-Smits, E. (2005) 'Phytoremediation', *Annual Review of Plant Biology*, 56(1), pp. 15–39. doi:10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214.
- [28] Battandier, M.A. (1907) 'Revision destamarixalgériens et description de deux espèces nouvelles', *Bulletin de la Société Botanique de France*, 54(5), pp. 252–257. doi:10.1080/00378941.1907.10831266.
- [29] Elamin, M. M. (2017). Phytochemical and Ethnobotanical Study about Tamarisk Gallica in a North Africa South-West of Algeria. *Global Journal of Medical Research*, 2(BD), Volume XVII, Issue 1, Version I, Year 2017.
- [30] Belloumi, M., Teixidor-Toneu, I., Casas, J., Dakhli, N., & Benítez, G. (2019). A review on *Tamarix articulata* Vahl.: From phytochemistry to pharmacology. *Phytochemistry Reviews*, 18(4), 859-881.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES|

- [31] <https://www.flickr.com/photos/23745054@N02/2617103878/in/photostream/>
- [32] Adeniyi, A.G. and Ighalo, J.O. (2019) 'Biosorption of pollutants by plant leaves: An empirical review', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), p. 103100. doi:10.1016/j.jece.2019.103100.
- [33] Babatunde, E. O., Akolo, S. A., Ighalo, J. O., & Kovo, A. S. (2019). Response surface optimization of the adsorption of Cu (II) from aqueous solution by crab shell chitosan. In *3rd International Engineering Conference*, Minna, Nigeria.
- [34] Ighalo, J.O. and Adeniyi, A.G. (2020) 'Adsorption of pollutants by plant bark derived adsorbents: An empirical review', *Journal of Water Process Engineering*, 35, p. 101228. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101228.
- [35] Ighalo, J.O. *et al.* (2020) 'Competitive adsorption of pb(ii), cu(ii), fe(ii) and zn(ii) from Aqueous Media using biochar from oil palm (*elaeis guineensis*) fibers: A kinetic and equilibrium study', *Indian Chemical Engineer*, 63(5), pp. 501–511. doi:10.1080/00194506.2020.1787870.
- [36] Ighalo, J.O. and Eletta, O.A. (2020) 'Recent advances in the biosorption of pollutants by fish scales: A mini-review', *Chemical Engineering Communications*, 208(9), pp. 1301–1312. doi:10.1080/00986445.2020.1771322.
- [37] Eletta, O.A., Ayandele, F.O. and Ighalo, J.O. (2021) 'Adsorption of pb(ii) and fe(ii) by mesoporous composite activated carbon from Tithonia diversifolia stalk and Theobroma cacao pod', *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(11), pp. 9831–9840. doi:10.1007/s13399-021-01699-0.
- [38] Snyder, S., Lue-Hing, C., Cotruvo, J., Jörg, E. D., Eaton, A., Richard, C. P., & Schlenk, D. (2010). *Pharmaceuticals in the Water Environment*. National Association of Clean Water Agencies (NACWA)
- [39] Salgado, R., Noronha, J. P., Oehmen, A., Carvalho, G., & Reis, M. A. (2010). Analysis of 65 pharmaceuticals and personal care products in 5 wastewater treatment plants in Portugal using a simplified analytical methodology. *Water Science and Technology*, 62(12), pp. 2862–2871.
- [40] Guo, Y., Qi, P.S. and Liu, Y.Z. (2017) 'A review on advanced treatment of pharmaceutical wastewater', *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 63, p. 012025. doi:10.1088/1755-1315/63/1/012025.
- [41] Evangelista, S., Yargeau, V. and Cooper, D.G. (2008) 'The recalcitrance of clofibric acid to microbial degradation', *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. doi:10.2495/wp080271.
- [42] Buser, H.-R., Müller, M.D. and Theobald, N. (1998) 'Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide Mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea', *Environmental Science & Technology*, 32(1), pp. 188–192. doi:10.1021/es9705811.
- [43] Muerhoff, A.S., Griffin, K.J. and Johnson, E.F. (1992) 'The peroxisome proliferator-activated receptor mediates the induction of CYP4A6, a cytochrome P450 fatty acid omega-hydroxylase, by clofibric acid.', *Journal of Biological Chemistry*, 267(27), pp. 19051–19053. doi:10.1016/s0021-9258(18)41738-3.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES|


- [44] Corcoran, J. *et al.* (2015) 'Effects of the lipid regulating drug clofibrac acid on PPARA-regulated gene transcript levels in common carp (*Cyprinus carpio*) at pharmacological and environmental exposure levels', *Aquatic Toxicology*, 161, pp. 127–137. doi:10.1016/j.aquatox.2015.01.033.
- [45] Mestre, A.S. *et al.* (2010) 'Effect of solution pH on the removal of clofibrac acid by cork-based activated carbons', *Carbon*, 48(4), pp. 972–980. doi:10.1016/j.carbon.2009.11.013.
- [46] Nentwig, G., Oetken, M. and Oehlmann, J. (2004) 'Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates — the example of carbamazepine and clofibrac acid', *Pharmaceuticals in the Environment*, pp. 195–208. doi:10.1007/978-3-662-09259-0\_16.
- [47] Liu, Z. *et al.* (2013) 'Biosorption of clofibrac acid and carbamazepine in aqueous solution by Agricultural Waste Rice Straw', *Journal of Environmental Sciences*, 25(12), pp. 2384–2395. doi:10.1016/s1001-0742(12)60324-6.
- [48] Ighalo, J.O. *et al.* (2020) 'Mitigation of clofibrac acid pollution by adsorption: A review of recent developments', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), p. 104264. doi:10.1016/j.jece.2020.104264.
- [49] Vasanthkumar, K., Porkodi, K. and Selvaganapathi, A. (2007) 'Constrain in solving langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst', *Dyes and Pigments*, 75 (1), pp. 246–249.
- [50] Li, W. *et al.* (2010) 'Clofibrac acid degradation in UV254/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Effect of temperature', *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), pp. 1051–1057. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.147.
- [51] Favier, L. *et al.* (2019) 'Efficient degradation of clofibrac acid by heterogeneous photocatalytic oxidation process', *Environmental Engineering and Management Journal*, 18(8), pp. 1683–1692. doi:10.30638/eemj.2019.158.
- [52] Thanasawasdi, H., Leckie, J. and Mill, T. (2007) 'Photocatalytic oxidation of pharmaceutical compounds: Kinetics and pathways for Ibuprofen, clofibrac acid, diclofenac and naproxen', *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 10(2). doi:10.1515/jaots-2007-0218.

# Annexes

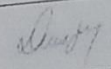
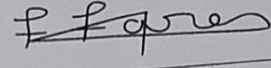
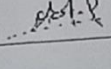
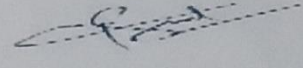
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
 République Algérienne Démocratique et Populaire  
 وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
 Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique  
 جامعة غرداية  
 Université de Ghardaïa

كلية العلوم و التكنولوجيا  
 قسم هندسة الطرائق

Faculté des sciences et  
 Technologie  
 Département génie  
 Des procédés  
 Années universitaire  
 2023/2024

  
 Université de Ghardaïa

### Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	Dr. DAOUD Mounir	
Examineur 1	Dr. FENNICHE Fares	
Examineur 2	Dr. AOUF Mohammed	
Encadrant	BOURAS Hadj Daoud	

Soussigne Dr : DAOUD Mounir  
 Président de jury des étudiante (s)


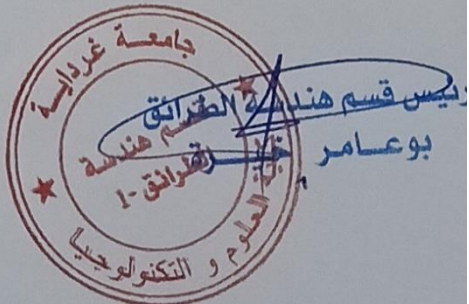
- BELHADJ AISSA Intisar  
 - BEN KOUMAR Souhila  
 Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème : Elimination d'un polluant pharmaceutique Acide clofibrique par photocatalyse hétérogène sur les tiges de *Tamarix articulata*.

Autorise-le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaia le: 02/07/2024  
 Le chef de département

Le président de jury  
 DAOUD Mounir





## Autorisation d'impression finale d'un mémoire de master

	Nom et prénom	Signature
Le président de jury	Dr. DAOUD Mounir	
Examineur 1	Dr. FENNICHE Fares	
Examineur 2	Dr. AOUF Mohammed	
Encadrant	BOURAS Hadj Daoud	

Soussigne Dr : DAOUD Mounir  
Président de jury des étudiante (s)

- BELHADJ AISSA Intisar
- BEN KOUMAR Souhila

Filière : Génie des procédés ; Spécialité : Génie chimique

Thème : Elimination d'un polluant pharmaceutique Acide clofibrique par photocatalyse hétérogène sur les tiges de *Tamarix articulata*.

Autorise-le (s) étudiant (s) mentionné (s) ci-dessus à imprimer et déposer leur (s) manuscrit final au niveau du département.

Ghardaia le: 02/07/2024

Le président de jury  
DAOUD Mounir

Le chef de département

