



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : D...../2024

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE
SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

OPTION : Génie Chimique

Par

Mr AMAR Amine

Adsorption compétitive de produits
pharmaceutiques par une organohalloysite obtenue
par intercalation d'un agent organophosphoré

Soutenue le mardi 09 juillet 2024 devant la commission d'examen :

Président :	A. BENTOUAMI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A. BENHAMOU	Professeur	Université USTO
Examineur :	A. HASNAOUI	Professeur	Université Oran 1
Examinatrice :	S. TERKHI	Professeure	Université de Mostaganem
Directeur de thèse :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents

Mes chers frères

Mes chères sœurs

Mes amis et mes collègues

REMERCIEMENTS

Cette recherche a été menée au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), en partenariat avec le Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS (UMR CNRS 7315), situé au Centre Européen de la Céramique à Limoges, ainsi qu'avec l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP-UMR 7285 CNRS – Université de Poitiers), en France.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la rédaction de cette thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur BENTOUAMI Abdelhadi, Professeur à l'Université de Mostaganem, directeur du laboratoire Valorisation des Matériaux (LVM), qui m'a fait le grand honneur de présider le jury.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur BENHAMOU Abdellah, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, pour avoir accepté de donner de son temps pour examiner mon travail et participer au jury, malgré ses activités très prenantes en tant que doyen de faculté.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur HASNAOUI Abdelkrim, Professeur à l'Université Oran 1, qui me fait l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir voulu examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à Madame TERKHI Sabria, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour avoir eu l'amabilité d'accepter d'examiner cette thèse, malgré ses obligations multiples.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Madame NEMCHI Fadela, Professeure à l'université de Mostaganem et directrice du laboratoire SEA2M, pour les moyens qu'elle a mis à ma disposition, lors de la réalisation de cette thèse. Je tiens également à remercier les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, leur convivialité, leur bonne humeur et leur sens de la solidarité.

Je remercie aussi Professeure MAROUF Kheira épouse KHELIFA, pour son soutien scientifique, pour ses connaissances et ses conseils précieux.

Je remercie les ingénieures du laboratoire SEA2M, SADJI Rabiaa et TAHRA Hasnia pour leur disponibilité, convivialité et leur apport scientifique et moral tout au long de ces années.

Mes remerciements vont également à Mr KHELIFA Mounir et Mr BEZZEKHAMI Mohammed Amin, docteurs au laboratoire SEA2M, pour leurs encouragements, pour leur amitié et tout le plaisir que j'ai eu à partager avec eux, ces années. Je remercie aussi tous les collègues doctorants au niveau du laboratoire pour le bon temps partagé et le bon esprit de famille.

Mes remerciements spéciaux vont également à ma famille, en particulier « mes parents », auprès desquels j'ai toujours eu la chance de trouver soutien, encouragements, réconfort et conseils.

Je ne saurais oublier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

LISTE D'ABREVIATIONS

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermique gravimétrique

BET : Brunauer, Emmett et Teller

CEC : Capacité d'échange cationique

CIP : Ciprofloxacin

DD3 : Djebel Debbagh gisement n° 3

DRX : Diffraction des rayons X

Erm : Erreur relative moyenne

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

H : Halloysite

HNTs : Halloysites nanotubes

HPA1 : Halloysite intercalée avec PA dont la concentration est une fois CEC

HPA3 : Halloysite intercalée avec PA dont la concentration est 3 fois CEC

HPA6 : Halloysite intercalée avec PA dont la concentration est 6 fois CEC

IR : Taux d'intercalation

LF : Modèle de Langmuir–Freundlich

MEB : Microscopie électronique à balayage

PA : Acide phénylphosphonique

PSO : Pseudo-second ordre

RP : Modèle de Redlich–Peterson

STEP : Station de traitements des eaux polluées

TC : Tétracycline

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. MINERAUX ARGILEUX.....	4
I.2.1. Généralités.....	4
I.2.2. Classification.....	4
I.2.3. Minéraux argileux.....	5
I.3. HALLOYSITE NANOTUBULAIRE.....	6
I.4. INTERCALATION.....	6
I.4.1. Intercalation de la kaolinite.....	7
I.4.2. Intercalation de l’halloysite.....	8
I.5. MICROPOLLUANTS.....	10
I.5.1. Contamination de l’eau par des composés pharmaceutiques.....	10
I.5.2. Occurrence, effets néfastes et caractéristiques des antibiotiques.....	11
I.6. ADSORPTION DES ANTIBIOTIQUES.....	15
I.6.1. Adsorption ciprofloxacine.....	15
I.6.2. Adsorption tétracycline.....	18
I.7. ADSORPTION COMPETITIVE.....	20
I.7.1. Adsorption compétitive de produits pharmaceutiques.....	20
I.8. CONCLUSION.....	22
CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L’HALLOYSITE INTERCALEE AVEC ACIDE PHÉNYLPHOSPHONIQUE.....	23
II.1. INTRODUCTION.....	23
II.2. ANALYSE CHIMIQUE DE L’HALLOYSITE NON INTERCALEE.....	23
II.3. PREPARATION DES HALLOYSITES INTERCALÉES.....	24
II.3.1. Caractéristiques de l’agent intercalant (acide phénylphosphonique).....	24
II.3.2. Mode opératoire de l’intercalation de l’acide phénylphosphonique.....	25
II.4. CARACTERISATION DES SOLIDES INTERCALÉS.....	26
II.4.1. Analyse par DRX.....	26
II.4.2. Analyse thermique.....	28
II.4.3. Analyse MEB.....	30
II.4.4. Analyse FTIR.....	38

II.4.5. Analyse Raman.....	39
II.4.6. Propriétés électrocinétiques.....	40
II.4.7. Surface spécifique.....	41
II.5. CONCLUSION.....	42
CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OUTÉTRACYCLINE...	44
III.1. INTRODUCTION.....	44
III.2. ADSORPTION DE PRODUITS ANTIBIOTIQUES.....	44
III.2.1. Mode et conditions opératoires.....	44
III.2.2. Caractéristiques de ciprofloxacine et tétracycline.....	46
III.2.3. Balayage.....	47
III.2.4. Courbe d'étalonnage.....	48
III.2.5. Spéciation et effet du pH.....	49
III.2.6. Cinétique d'adsorption.....	53
III.2.7. Modélisation de la cinétique.....	56
III.2.8. Isothermes d'adsorption.....	63
III.2.9. Affinité d'adsorption.....	66
III.2.10. Description des isothermes.....	67
III.2.11. Paramètres thermodynamiques.....	79
III.3. COMPARAISON DE L'ADSORPTION AVEC D'AUTRES MATÉRIAUX.....	83
III.4. DESORPTION ET REGENERATION.....	84
III.4.1. Désorption de ciprofloxacine et tétracycline par divers éluants.....	84
III.4.2. Régénération de ciprofloxacine et tétracycline.....	86
III.5. ANALYSES FTIR ET RAMAN DE L'INTERACTION.....	87
III.5.1. Analyse FTIR.....	87
III.5.2. Analyse Raman.....	89
III.6. MECANISME D'INTERACTION.....	90
III.7. CONCLUSION.....	92
CHAPITRE IV ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE.....	94
IV.1. INTRODUCTION.....	94
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ADSORPTION COMPETITIVE	94
IV.2.1. Choix de longueurs d'onde.....	94
IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	95
IV.2.3. Paramètres pris en considération.....	97

IV.3. INFLUENCE DU pH.....	99
IV.4. ETUDE CINETIQUE.....	100
IV.4.1. Cinétique d'adsorption.....	100
IV.4.2. Adsorptions relative et sélective.....	104
IV.4.3. Modélisation cinétique.....	107
IV.5. EQUILIRE DE COADSORPTION POUR CONDITIONS EQUIMOLAIRES....	111
IV.5.1. Isothermes.....	111
IV.5.2. Affinité.....	113
IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté.....	115
IV.5.4. Description des isothermes de coadsorption.....	117
IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	126
IV.7. CONCLUSION.....	128
REFERENCES.....	130
CONCLUSION GENERALE.....	148

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Comparaison (a) du nombre de publications des quatre minéraux argileux les plus représentatifs ; (b) du nombre de publications scientifiques et de brevets liés aux termes "halloysite", "sépiolites", "montmorillonite" et "laponite"	5
Figure I.2. Structure nanotubulaire de l'halloysite.....	6
Figure I.3. Schéma d'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire.....	8
Figure I.4. Mécanisme d'adsorption du DCF sur l'hybridehalloysite-HDTMA.....	9
Figure II.1. Etapes d'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'halloysite.....	25
Figure II.2. Diagrammes DRX de H, HPA1, HPA3 et HPA6 (H : Halloysite, PA : acide phénylphosphonique, 1 : une fois la CEC, 3 : trois fois la CEC et 6 : six fois la CEC) avec I _h : réflexion de l'halloysite hydratée ; I _h 001 : 1 ^{ère} réflexion basale de H ; I _h 002 : 2 ^{ème} réflexion basale de H ; I _h : réflexion non basale de H ; I _i 001 : 1 ^{ère} réflexion basale de la phase intercalée ; I _i : réflexion non basale de la phase intercalée ; I _k 001 : 1 ^{ère} réflexion basale de la phase résiduelle ; I _k 002 : 2 ^{ème} réflexion basale de la phase résiduelle ; I _k : réflexion non basale de la phase résiduelle.....	26
Figure II.3. Taux d'intercalation en fonction de la concentration solution PA-halloysite....	28
Figure II.4. Courbes ATD et TG de HPA6.....	29
Figure II.5. Images MEB de l'halloysite non traitée : (a) grossissement 50000 fois ; (b) grossissement 60000 fois ; (c) grossissement 80000 fois.....	31
Figure II.6. Images MEB de HPA1 : (a) grossissement 5000 fois ; (b) grossissement 20000 fois ; (c) grossissement 50000 fois.....	32
Figure II.7. Images MEB de HPA6: (a) grossissement 5000 fois ; (b) grossissement 20000 fois ; (c) grossissement 50000 fois.....	33
Figure II.8. Images MEB de l'halloysite non traitée, H et de HPA6.....	34
Figure II.9. Étude statistique de la distribution de fréquence du diamètre extérieur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 450 données.....	35
Figure II.10. Étude statistique de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 300 données.....	37
Figure II.11. Spectres FTIR de H, HPA1, HPA3, HPA6 (H : Halloysite, PA : acide phénylphosphonique, 1 : une fois CEC, 3 : trois fois CEC et 6 : six fois CEC).....	39
Figure II.12. Spectres Raman de HPA6.....	40
Figure II.13. Courbes du potentiel zêta en fonction du pH pour H et HPA6.....	41
Figure II.14. Tracé de la courbe BET pour HPA6.....	42

Figure III.1. Evolution de l'absorbance de CIP en fonction de la longueur d'onde...	47
Figure III.2. Evolution de l'absorbance de TC en fonction de la longueur d'onde.....	48
Figure III.3. Établissement de la courbe d'étalonnage de ciprofloxacine (277 nm).....	49
Figure III.4. Établissement de la courbe d'étalonnage de tétracycline (358 nm).....	49
Figure III.5. Représentation de la structure moléculaire de ciprofloxacine (a) et illustration de la spéciation de ciprofloxacine en relation avec le pH (b).....	50
Figure III.6. Influence du pH sur la capacité d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPAx.....	51
Figure III.7. Représentation de la structure moléculaire de tétracycline (a) et illustration de la spéciation de tétracycline en relation avec le pH (b).....	52
Figure III.8. Influence du pH sur la capacité d'adsorption de tétracycline par H et HPA6...52	
Figure III.9a. Quantité adsorbée en fonction du temps de CIP par H et HPAx à température ambiante.....	53
Figure III.9b. Quantité adsorbée en fonction du temps de CIP par HPA6 à différentes températures.....	54
Figure III.10a. Quantité adsorbée en fonction du temps de TC par H et HPA6 à température ambiante.....	54
Figure III.10b. Quantité adsorbée en fonction du temps de TC par HPA6 à différentes températures.....	55
Figure III.11a. Isothermes d'adsorption de CIP par H, HPA1 et HPA3.....	64
Figure III.11b. Isothermes d'adsorption de CIP par HPA6.....	65
Figure III.12. Isothermes d'adsorption de TC par H et HPA6.....	65
Figure III.13. Affinité d'adsorption de CIP par H, HPA1, HPA3 et HPA6, à 55°C	66
Figure III.14. Affinité d'adsorption de TC par H et HPA6, à 55 °C.....	66
Figure III.15. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de CIP.....	71
Figure III.16. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de TC.....	71
Figure III.17. Isothermes de CIP expérimentales (...) et théoriques d'après le modèle de Redlich–Peterson (—) pour : H, HPA1, HPA3 et HPA6.....	75
Figure III.18. Isothermes de TC expérimentales (...) et théoriques d'après les modèles de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich (—) pour : H et HPA6... ..	76
Figure III.19. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de CIP.....	80
Figure III.20. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de TC.....	82
Figure III.21. Désorption de CIP à partir de HPA6 via divers éluants, à 25 et 55 °C.....	84
Figure III.22. Désorption de TC à partir de HPA6 via divers éluants, à 25 et 55 °C.....	85

Figure III.23. Régénération de HPA6 par NaOH, via une désorption de CIP, à une température de 55°C.....	86
Figure III.24. Régénération de HPA6 par le méthanol, via une désorption de TC, à une température de 55°C.....	87
Figure III.25. Spectres FTIR de H, HPA6, CIP et HPA6 chargé en CIP (CIP-HPA6).....	88
Figure III.26. Spectres Raman de HPA6, CIP et HPA6 chargé en CIP (CIP-HPA6).....	89
Figure III.27. Mécanisme de l'interaction entre ciprofloxacine et HPA6.....	92
Figure IV.1. Variation de l'absorbance de CIP et/ou TC en fonction de longueur d'onde...	95
Figure IV.2a. Courbes d'étalonnage de CIP et TC à 276 nm.....	96
Figure IV.2b. Courbes d'étalonnage de CIP et TC à 358 nm.....	96
Figure IV.3. Variation de la quantité de CIP adsorbée par H et HPA6 en fonction du pH...	99
Figure IV.4. Variation de la quantité de TC adsorbée par H et HPA6 en fonction du pH....	99
Figure IV.5. Variation de la quantité de CIP adsorbée respectivement à 25 °C par H et HPA6, et 25, 40 et 55 °C par HPA6, en fonction du temps.....	100
Figure IV.6. Variation de la quantité de TC adsorbée respectivement à 25 °C par H et HPA6, et 25, 40 et 55 °C par HPA6, en fonction du temps.....	101
Figure IV.7. Cinétiques d'adsorption de CIP et TC par H et HPA6 dans les systèmes monosoluté et binaire, à 25 °C.....	102
Figure IV.8. Cinétiques d'adsorption de CIP et TC par HPA6 dans les systèmes monosoluté et binaire, à 40 et 55 °C.....	103
Figure IV.9. Evolution de l'adsorption relative de CIP et TC par H et HPA6 en fonction du temps, à 25 °C.....	104
Figure IV.10. Evolution de l'adsorption relative de CIP et TC par HPA6 en fonction du temps, à 40 et 55 °C.....	105
Figure IV.11. Variation de l'adsorption sélective de H et HPA6 en fonction du temps, à 25 °C.....	106
Figure IV.12. Variation de l'adsorption sélective de HPA6 en fonction du temps, à 25, 40 et 55 °C.....	106
Figure IV.13. Isothermes d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPA6, dans les systèmes monosoluté et binaire.....	111
Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de tétracycline par H et HPA6, dans les systèmes monosoluté et binaire.....	112

Figure IV.15. Affinité d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPA6, dans le mélange binaire, à 55 °C.....	114
Figure IV.16. Affinité d'adsorption de tétracycline par H et HPA6, dans le mélange binaire, à 55 °C.....	114
Figure IV.17. Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de CIP par H et HPA6.....	121
Figure IV.18. Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de TC par H et HPA6.....	122
Figure IV.19. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par H, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.....	123
Figure IV.20. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par H et HPA6, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 25 °C.....	124
Figure IV.21. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par HPA6, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.....	125
Figure IV.22a. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour CIP en mode binaire.....	126
Figure IV.22b. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour TC en mode binaire.....	127

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Conditions de réaction et espacement basal de quelques composés d'intercalation de la kaolinite.....	7
Tableau I.2. Classification et caractérisation physico-chimique des antibiotiques.....	12
Tableau I.3. Occurrence de ciprofloxacine dans différentes régions et sources.....	13
Tableau I.4. Occurrence de tétracycline dans différentes régions et sources.....	14
Tableau I.5. Adsorption de ciprofloxacine par divers adsorbants.....	16
Tableau I.5 suite. Adsorption de ciprofloxacine par divers adsorbants.....	17
Tableau I.6. Adsorption de tétracycline par différents adsorbants.....	18
Tableau I.6 suite. Adsorption de tétracycline par différents adsorbants.....	19
Tableau I.7. Travaux consacrés à la coadsorption de ciprofloxacine et/ou tétracycline.....	21
Tableau II.1. Analyse chimique de l'halloysite non intercalée en % de masse d'oxyde.....	23
Tableau II.2. Caractéristiques physicochimiques de l'acide phénylphosphonique.....	24
Tableau II.3. Résultat statistique de la distribution de fréquence du diamètre extérieur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 450 données.....	35
Tableau II.4. Résultat statistique de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 300 données.....	37
Tableau III.1. Conditions opératoires prises en compte durant l'adsorption d'antibiotiques.....	45
Tableau III.2. Caractéristiques physicochimiques de ciprofloxacine et tétracycline.....	46
Tableau III.3. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAX, calculés en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre.....	57
Tableau III.4. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, calculés en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre.....	57
Tableau III.5. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAX, obtenus en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.....	59
Tableau III.6. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.....	59
Tableau III.7. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAX, obtenus en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire.....	60
Tableau III.8. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire.....	61

Tableau III.9. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAX, obtenus en utilisant le modèle d'Elovich.....	62
Tableau III.10. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le Modèle d'Elovich.....	63
Tableau III.11. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Langmuir.....	69
Tableau III.12. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Langmuir.....	70
Tableau III.13. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Freundlich	73
Tableau III.14. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Freundlich.....	74
Tableau III.15. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Redlich–Peterson.....	77
Tableau III.16. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich.....	78
Tableau III.17. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de CIP par H et HPAX.....	80
Tableau III.18. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de TC par H et HPA6.....	82
Tableau III.19. Comparaison d'adsorption de CIP et TC par HPA6 avec d'autres matériaux.....	83
Tableau IV.1. Quantités nécessaires de ciprofloxacine et de tétracycline pour chaque mélange équimolaire.....	97
Tableau IV.2. Paramètres opérationnels pris en compte lors de la coadsorption de ciprofloxacine et de tétracycline.....	98
Tableau IV.3. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	107
Tableau IV.4. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	107
Tableau IV.5. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-second ordre.....	108
Tableau IV.6. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-second ordre.....	108
Tableau IV.7. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.....	109
Tableau IV.8. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.....	109

Tableau IV.9. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle d'Elovich.....	110
Tableau IV.10. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle d'Elovich.....	110
Tableau IV.11. Quantités de CIP et TC adsorbées en modes binaire et monosoluté... ..	115
Tableau IV.12. Evolution du rapport Q_{mix}/Q_0 pour H et HPA6.....	116
Tableau IV.13. Résultats associés à la coadsorption de CIP selon le modèle de Langmuir non modifié.....	118
Tableau IV.14. Résultats associés à la coadsorption de TC selon le modèle de Langmuir non modifié.....	118
Tableau IV.15. Résultats associés à la coadsorption de CIP selon le modèle de Langmuir généralisé.....	120
Tableau IV.16. Résultats associés à la coadsorption de TC selon le modèle de Langmuir généralisé.....	120
Tableau IV.17. Paramètres thermodynamiques de CIP en mode binaire.....	127
Tableau IV.18. Paramètres thermodynamiques de TC en mode binaire.....	127

Résumé (Arabe)

تم تحضير ثلاثة مواد نانوية جديدة عن طريق إقحام حمض فينيل فوسفونيك باستخدام الطين (Halloysite algérienne) كمادة خام. ركزت الدراسة على تركيز حمض الفينيلفوسفونيك لفترة اتصال معينة. تمت دراسة ثلاثة تراكيز من حمض فينيل فوسفونيك تعادل 1 و 3 و 6 أضعاف قدرة التبادل الكاتيوني (CEC) للطين خام. تم تمييز المواد النانوية الناتجة (HPA1 و HPA3 و HPA6) بواسطة قياسات DRX و FTIR و ATG-ATD و MEB و قياسات زيتا. أدى إدخال حمض فينيل فوسفونيك بتركيزات مختلفة في الفضاء بين الأوراق إلى توسيع المسافة القاعدية من 7.3 إلى 15.2 Å بمعدل إقحام قدره 60%. تم استخدام المواد النانوية كمواضع امتزازية للمنتجات الصيدلانية (سيبروفلوكساسين والنتراسيكلين)، مما يمثل جزيئات نموذجية موجودة في البيئة. تم إجراء اختبارات الامتزاز في الوضع الأحادي والمتعدد باستخدام المحاليل المائية، وذلك لتقريب الظروف الحقيقية. تمت دراسة تأثير الرقم الهيدروجيني، الدراسة الحركية، الامتزاز متساوي الحرارة، تأثير درجة الحرارة، المعلمات الديناميكية الحرارية، تجديد الامتزاز وآلية التفاعل. تمت نمذجة متساوي حرارة الامتزاز باستخدام نموذج الانحدار غير الخطي، باستخدام نمودجي Langmuir–Freundlich و Redlich–Peterson. تم أيضًا إنشاء تمثيلات ثلاثية الأبعاد (منحنيات ثلاثية الأبعاد) باستخدام MATLAB.

الكلمات المفتاحية: مواد الطين النانوية؛ إقحام؛ حمض الفينيل فوسفونيك؛ الامتزاز التنافسي؛ سيبروفلوكساسين؛ النتراسيكلين؛ آلية التفاعل؛ متساوي الحرارة ثلاثي الأبعاد.

Résumé (français)

Trois nouveaux nanohybrides ont été préparés par intercalation d'acide phénylphosphonique, en utilisant un minéral argileux (halloysite algérienne) comme matière première. L'étude a porté sur la concentration d'acide phénylphosphonique pour un temps de contact donné. Trois concentrations d'acide phénylphosphonique équivalentes à 1, 3 et 6 fois la capacité d'échange cationique (CEC) de l'halloysite ont été considérées. Les nanohybrides obtenus (HPA1, HPA3 et HPA6) ont été caractérisés par DRX, FTIR, ATG/ATD, MEB, adsorption de N₂ et mesures du potentiel Zeta. L'insertion d'acide phénylphosphonique à différentes concentrations dans l'espace interfoliaire a élargi la distance basale, de 7,3 à 15,2 Å avec un taux d'intercalation de 60%, pour HPA6. Les nanohybrides ont été utilisés comme adsorbants pour des produits pharmaceutiques (ciprofloxacine et tétracycline), représentant des molécules modèles présentes dans l'environnement. Les essais d'adsorption ont été conduits en mode monosoluté et multisoluté à partir de solutions aqueuses, afin de se rapprocher des conditions réelles. L'effet du pH, l'étude cinétique, l'isotherme d'adsorption, l'effet de la température, les paramètres thermodynamiques, la désorption-régénération et le mécanisme d'interaction ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide de la régression non linéaire, en utilisant les modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich. Des représentations tridimensionnelles (courbes 3D) ont également été générées par MATLAB.

Mots-clés : Halloysite ; Intercalation ; Acide phénylphosphonique ; Adsorption compétitive ; Ciprofloxacine ; Tétracycline; Mécanisme d'interaction; Isotherme 3D.

Résumé (English)

Three new nanohybrids were prepared by intercalation of phenylphosphonic acid, using a clay mineral (Algerian halloysite) as raw material. The study focused on the concentration of phenylephosphonic acid for a given contact time. Three concentrations of phenylphosphonic acid equivalent to 1, 3 and 6 times the cation exchange capacity (CEC) of halloysite were considered. The resulting nanohybrids (HPA1, HPA3 and HPA6) were characterised by XRD, FTIR, TG-DTA, SEM, N₂ adsorption, and Zeta potential measurements. The insertion of phenylphosphonic acid at different concentrations into the interfoliar space widened the basal distance, from 7.3 to 15.2 Å with an intercalation rate of 60%, for HPA6. nanohybrids have been used as adsorbents for pharmaceutical products (ciprofloxacin and tetracycline), representing model molecules present in the environment. Adsorption tests were carried out in monosolute and multisolute mode using aqueous solutions, in order to approximate real conditions. The effect of pH, the kinetic study, the adsorption isotherm, the effect of temperature, the thermodynamic parameters, the desorption-regeneration and the interaction mechanism were studied. Adsorption isotherms were modeled with nonlinear regression, using the Redlich–Peterson and Langmuir–Freundlich models. Three-dimensional representations (3D curves) were also generated using MATLAB.

Key words: Halloysite; Intercalation; Phenylphosphonic acid; Competitive adsorption; Ciprofloxacin; Tetracycline; Interaction mechanism; 3D isotherm.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les antibiotiques ont récemment été identifiés comme une catégorie importante de polluants émergents. Ils sont largement utilisés en médecine humaine et animale à des fins thérapeutiques et prophylactiques, et comme stimulateurs de croissance dans l'agriculture et l'aquaculture (Sobsey et al., 2014). Les antibiotiques atteignent l'environnement aquatique à la suite d'un métabolisme incomplet, d'un traitement inefficace, d'une mauvaise gestion des déchets et d'une élimination incorrecte des composés inutilisés (Girijan and Pillai, 2021). La prolifération de bactéries résistantes aux antibiotiques est le principal problème lié à la pollution de l'eau par les antibiotiques, et elle est responsable de 700 000 décès par an (Cabrera-Pardo et al., 2019). Les principales sources de contamination par les antibiotiques sont les déchets hospitaliers, des industries pharmaceutiques et des centres vétérinaires, les excréments d'animaux non métabolisés, les exploitations agricoles et les déchets ménagers.

De nombreuses techniques ont été expérimentées pour éliminer les antibiotiques, telles que la biodégradation (Amaro et al., 2023), l'électrocoagulation (Ahmadzadeh et al., 2017), les procédés membranaires (Yadav et al., 2021) et les procédés d'oxydation avancés (Mohammadi et al., 2022), mais ces approches présentent certaines limites, telles qu'une longue durée de traitement, une faible efficacité, des problèmes d'optimisation, une inadaptation aux concentrations élevées et un coût de traitement élevé (Lgwegbe et al., 2021). L'adsorption s'est imposée comme une méthode propre et efficace en termes d'efficacité, de coût et d'impact écologique. La conception de matériaux adsorbants efficaces et facilement réutilisables a toujours été une priorité. Les argiles représentent une fraction majeure des sols et constituent une classe intéressante d'adsorbants en raison de leur disponibilité, de leur faible coût et de leur caractère respectueux de l'environnement. La modification des minéraux argileux avec des composés organiques s'est avérée être un élément clé pour leurs applications industrielles (Gil et al., 2021). Les argiles organiques obtenues ont généralement une composante hydrophobe qui les rend adaptées à l'élimination des contaminants organiques tels que les produits pharmaceutiques (Haciosmanoglu et al., 2022). L'insertion de composants organiques dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux est l'un des moyens de concevoir des adsorbants organo-argileux efficaces. Dans cette optique, des minéraux argileux 1:1 et 2:1 ont été intercalés avec des composés organiques et utilisés dans l'assainissement des eaux polluées par des contaminants émergents (Gil et al., 2021; Durán et al., 2019).

INTRODUCTION GENERALE

Une recherche bibliographique dans différentes bases de données n'a pas permis de trouver d'articles sur l'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans des minéraux argileux et leurs applications dans l'élimination de polluants, bien que l'intercalation de composants organiques dans les minéraux argileux fournisse des adsorbants efficaces, fusionnant les propriétés de matériaux inorganiques phyllitiques avec celles de composés organiques, invités, hydrophobes. Parmi les minéraux argileux, l'halloysite se distingue par sa configuration nanotubulaire creuse attrayante, qui crée une cavité intérieure appelée lumen.

L'objectif de cette thèse était d'élaborer des organoargiles en combinant l'halloysite et des solutions d'acide phénylphosphonique (PA) de différentes concentrations. Les organohalloysites ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique/analyse thermique différentielle (ATG/ATD), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, spectroscopie Raman, adsorption de N₂ et mesures du potentiel Zeta, et appliquées à l'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline, en systèmes monosoluté et bisoluté. La ciprofloxacine est un antibiotique appartenant au groupe des fluoroquinolones. Elle a été utilisée entre autres pour traiter les patients atteints de la COVID-19, en raison de sa capacité à interagir avec la protéase SARS-CoV-2. La tétracycline constitue une famille d'antibiotiques à large spectre, efficaces contre une variété d'infections bactériennes.

Le travail accompli est structuré autour de quatre chapitres. Le premier aborde les minéraux argileux de façon générale et l'halloysite en particulier ainsi que les différents moyens de la modifier. Les produits pharmaceutiques ainsi que leur adsorption par différents matériaux ont aussi été passés en revue. La caractérisation physicochimique des organohalloysites intercalées par l'acide phénylphosphonique est examinée en détail dans le deuxième chapitre. Une étude statistique par microscopie électronique à balayage, portant sur 450 nanotubes halloysitiques, a permis de comprendre l'influence de l'intercalation sur le diamètre externe et la longueur des nanotubes.

Le chapitre trois est dédié à l'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline, en mode monosoluté, à partir de phases aqueuses. Plusieurs paramètres ont été étudiés tels que le pH, le temps, la concentration de la solution, la température, la désorption par divers désorbants et la régénération de meilleur adsorbant en mettant en œuvre des cycles d'adsorption-désorption. En recoupant les résultats de la caractérisation de l'intercalation, de l'adsorption de ciprofloxacine

INTRODUCTION GENERALE

et des spectroscopies FTIR et Raman, un mécanisme d'interaction entre ciprofloxacine et halloysite intercalée a été proposé.

Lors de l'analyse du potentiel d'un adsorbant, il est toujours important de mesurer sa performance dans des conditions plus ou moins réelles. Les effluents réels ne sont, dans cet ordre d'idées, jamais composés d'un seul contaminant, mais en contiennent plusieurs, produits pharmaceutiques et autres composés. Les interactions solide-adsorbat peuvent donc être fortement influencées par la présence, en même temps, d'autres espèces complexes, voire par des interactions adsorbat-adsorbat. Il est ainsi important de comprendre la nature de ces interactions qui peuvent modifier le résultat de l'adsorption de polluants dans les systèmes à plusieurs composants. Dans le cadre de cette problématique, nous avons combiné la ciprofloxacine et la tétracycline pour créer une solution synthétique complexe laquelle a été soumise à l'action de nos matériaux. Cette partie constitue le chapitre quatre qui traite de l'adsorption compétitive de ces deux antibiotiques par nos organohalloysites. En plus des paramètres habituels tels que pH, température ..., une analyse comparative entre les systèmes à un soluté et deux solutés a été réalisée, pour examiner les différences et les similitudes. Les isothermes expérimentales d'adsorption compétitive ont été ajustées moyennant des équations à plusieurs paramètres, offrant ainsi une compréhension accrue du comportement du système. De plus, des surfaces à trois dimensions ont été générées à l'aide du logiciel Matlab, fournissant une visualisation graphique pour une interprétation plus claire des résultats obtenus. Une conclusion générale clôture nos travaux en rapportant les principaux résultats obtenus ainsi que des perspectives.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

L'halloysite est un minéral naturel aux propriétés uniques. Elle peut avoir de multiples morphologies et peut être utilisée dans de multiples domaines de l'industrie. L'objectif de la présente partie est de décrire ses propriétés structurales et les méthodes de sa modification qui ont conduit à l'extension de son application. Les réalisations des scientifiques au cours des vingt dernières années indiquent que ce minéral est un nanomatériau prometteur comme catalyseur et adsorbant pour des applications environnementales telles que l'élimination de contaminants. Notre attention s'est portée sur des organohalloysites. Ces derniers sont d'excellents adsorbants, capables d'être synthétisés par l'intercalation d'agents organiques dans la structure de ce minéral, en raison de la présence de groupes de surface aluminol et siloxane. Ces hybrides ont une capacité d'adsorption élevée et peuvent être utilisés pour purifier efficacement l'eau des polluants inorganiques et organiques.

I.2. MINERAUX ARGILEUX

I.2.1. Généralités

Les minéraux argileux se caractérisent par une structure en feuillets ou en fibres qui influence directement leurs propriétés physico-chimiques. Dans le cas des argiles à structure en feuillets, appelées phyllosilicates, les feuilles sont constituées de couches tétraédriques et octaédriques. Les tétraèdres sont formés par un atome central, dans la majorité des cas du silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont reliés entre eux en partageant des angles. Les octaèdres, en ce qui les concerne, sont formés par un atome central, souvent de l'aluminium, entouré d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle. Les octaèdres sont connectés les uns aux autres en partageant uniquement leurs arêtes.

I.2.2. Classification

Plusieurs classifications des minéraux argileux sont utilisées, en se basant sur divers critères :

- Le type de feuillets, qui peut être 1:1 ou 2:1, fait référence à l'agencement des couches tétraédriques et octaédriques dans la structure de l'argile.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- La charge totale du feuillet se rapporte à la somme des charges positives et négatives disponibles dans le feuillet. Cela peut agir sur les propriétés électrostatiques et l'interaction avec d'autres composés.
- La nature des cations interfeuilletés se rattache aux ions présents entre les feuillets de l'argile, qui peuvent affecter la stabilité de la structure et les propriétés d'échange ionique.

Ces paramètres de classification permettent de mieux appréhender les caractéristiques et les comportements de différentes argiles.

I.2.3. Minéraux argileux

Les minéraux argileux étant disponibles en grande quantité et à bas coût, ils ont été employés comme matières premières pour de nombreuses applications industrielles, à l'instar de l'ingénierie, la construction, l'assainissement de l'environnement, la transformation des aliments et les applications agricoles, comme le montre les nombreux brevets et articles publiés (Figures I.1-a et I.1-b). La figure I.1-b montre aussi que les travaux concernant l'halloysite sont dix fois moins nombreux que ceux de la montmorillonite.

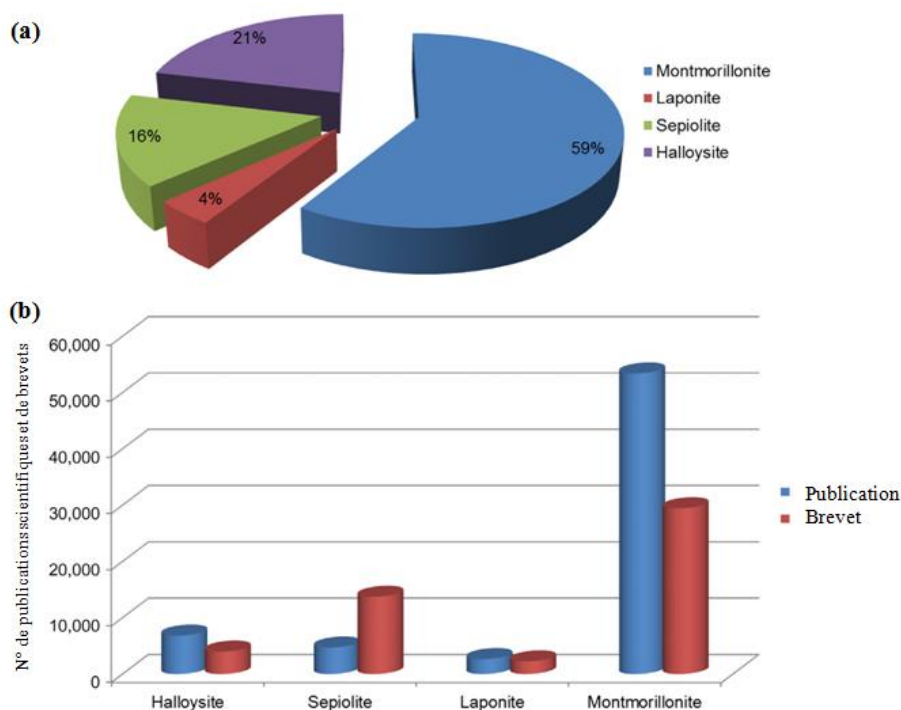


Figure I.1. Comparaison (a) du nombre de publications des quatre minéraux argileux les plus représentatifs ; (b) du nombre de publications scientifiques et de brevets liés aux termes "halloysite", "sépiolites", "montmorillonite" et "laponite" (Massaro et al., 2020).

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3. HALLOYSITE NANOTUBULAIRE

Les halloysites nanotubulaires (HNTs) sont des phyllosilicates naturels de type 1:1 dont la formule unitaire est identique à celle de la kaolinite, soit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, et appartiennent au même groupe d'argiles. Les halloysites nanotubulaires sont composées par la répétition d'une feuille tétraédrique de Si-O-Si chevauchant une feuille octaédrique de Al-OH, dont la structure stratifiée de type kaolinite qui en résulte s'enroule, donnant à l'argile sa morphologie nanotubulaire creuse, distinctive (Figure I.2).

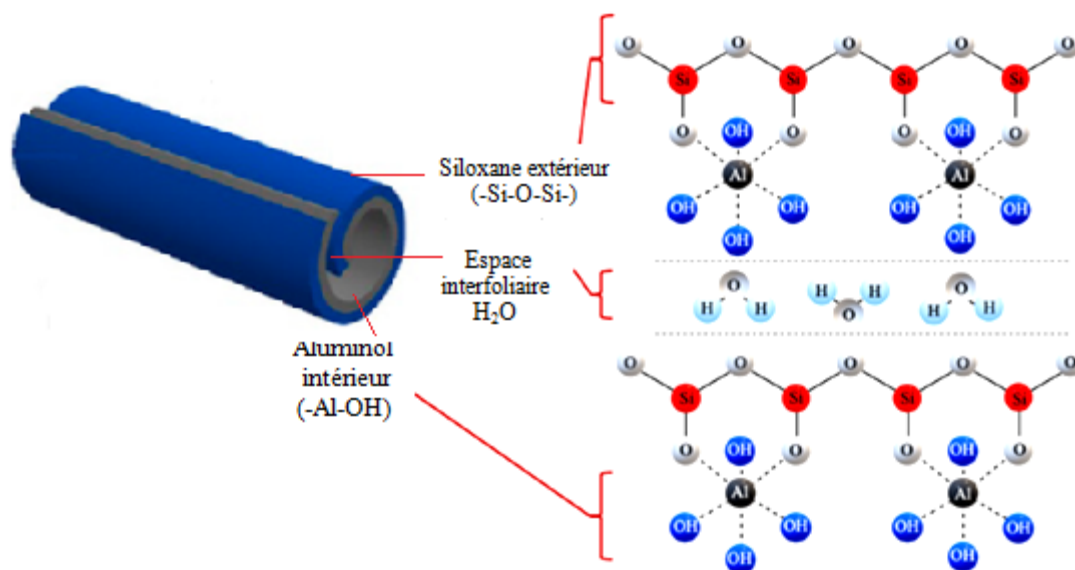


Figure I.2. Structure nanotubulaire de l'halloysite (Wong et al., 2022).

La différence entre l'organisation structurale des halloysites nanotubulaires et de la kaolinite est, selon toute vraisemblance, liée à un certain désordre d'arrangement occasionné par la présence de deux molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le coefficient n dans la formule chimique de l'halloysite révèle, en effet, le nombre d'unités H_2O qui peut être zéro ou deux. En fonction de cela, l'halloysite peut être classifiée comme anhydre ou hydratée et la dimension de chaque feuillet de l'ordre de 7 \AA ou 10 \AA , respectivement. Les dimensions des nanotubes dépendent de leur source naturelle d'extraction et ils peuvent être polydispersés.

I.4. INTERCALATION

L'intercalation est un processus chimique et physique, où des interactions/réactions interviennent entre les substances intercalées et le matériau hôte, contribuant à la formation de nouveaux composés intercalés (Clearfield et al., 1994). Pour exploiter complètement les

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

applications de l'intercalation, il est indispensable de comprendre et de contrôler le processus. Des études approfondies sont ainsi en cours pour examiner les mécanismes d'intercalation propres à chaque matériau, ainsi que les facteurs qui régissent son efficacité, tels que l'espacement entre les couches et sa régularité (Sun et al., 2005; Boo et al., 2007). Cela permettra de mieux comprendre et d'optimiser le processus d'intercalation, rendant ainsi possible une utilisation plus efficace et ciblée.

I.4.1. Intercalation de la kaolinite

Les composés d'intercalation sont préparés en faisant réagir la kaolinite avec des molécules invitées sous forme de liquides, de sels fondus ou de solutions concentrées, souvent à une température de 60–80 °C. L'intercalation est un processus lent qui nécessite souvent plusieurs jours (Tableau I.1). La vitesse de réaction dépend non seulement du type d'agents intercalant, de la température et de la concentration, mais aussi du type de kaolinite et de la taille des particules. Elle peut également dépendre du rapport de concentrations agent intercalant/matériau hôte.

Tableau I.1. Conditions de réaction et espacement basal de quelques composés d'intercalation de la kaolinite (Lagaly et al., 2013).

Composé intercalé	Espacement basal (Å)	Conditions de réaction
Formamide	10,1	4 jours, 60 °C
Hydrazine hydratée	10,4	1 jour, 60 °C
Urée	10,7	8 jours, 60–110 °C
N-méthylformamide	10,8	2 jours, 60 °C
Diméthylsulfoxyde	11,2	30 h, 50 °C
	11,2	20 min, 150 °C
Acétate de potassium	14,0	1 jour, 65 °C, pH 8
Acétate d'ammonium	14,1	20 jours, 20 °C, pH 8–9

I.4.2. Intercalation de l'halloysite

Le principe de l'intercalation est basé sur l'insertion d'espèces chimiques, telles que des molécules et des ions, entre les couches d'un matériau hôte. Le but est de modifier les propriétés du matériau en introduisant de nouvelles espèces chimiques dans sa structure. La majorité des processus d'intercalation impliquent des réactions ou interactions entre une molécule invitée et un matériau hôte, qui peuvent inclure l'échange ionique, réactions acido-basique, liaisons hydrogène, réactions d'oxydo-réduction et réactions électrochimiques (Zhu et al., 2007 ; Zhu et al., 2018).

Mehdi et al. (2019) ont rapporté l'intercalation de HDTMA dans l'halloysite nanotubulaire à différents temps de contact. Ils ont démontré par des analyses de diffraction des rayons X que la fraction d'halloysite intercalée avec du HDTMA augmentait avec le temps de contact et atteignait un taux d'intercalation de 42%, avec un espacement basal constant de 26,0 Å (Figure I.3).

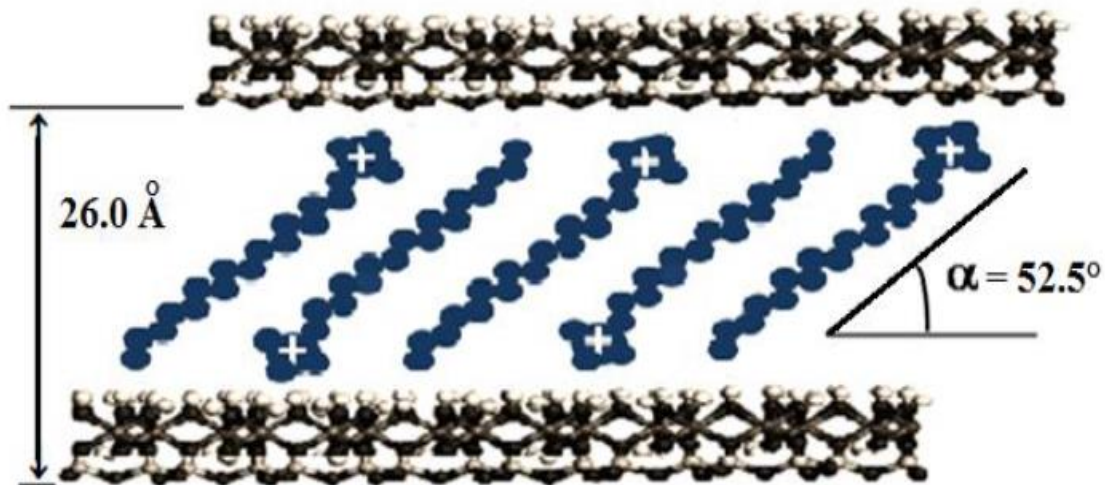


Figure I.3. Schéma d'intercalation des cations HDTMA dans l'espace interfoliaire.

Salaa et al. (2020) se sont intéressés à une nouvelle méthode d'intercalation obtenue par insertion indirecte de HDTMA en passant au préalable par la préintercalation de DMSO. Cette nouvelle organohalloysite a été employée dans l'adsorption de diclofénac (DFC). L'efficacité d'adsorption la plus élevée était de 154,3 mg/g et elle était endothermique entropique et spontanée. L'interaction entre le DFC et l'adsorbant s'est produite par une interaction électrostatique entre les molécules anioniques de DFC, qui étaient aussi attachées de manière

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

hydrophobe à HDTMA, et la cavité chargée positivement contenant le groupe Al-OH, comme le montre la figure I.4.

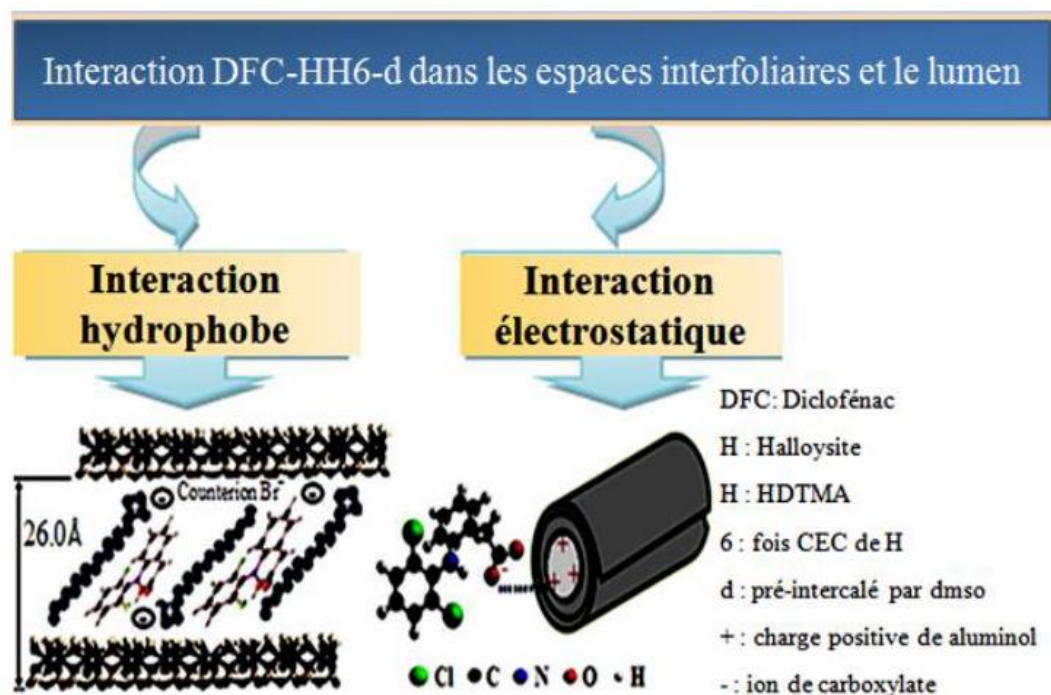


Figure I.4. Mécanisme d'adsorption du DCF sur l'hybride halloysite-HDTMA.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh (DD3) a aussi été réalisée en utilisant le diméthylsulfoxyde (DMSO) et en tenant compte de différentes conditions opératoires. Le taux maximum d'intercalation atteint a été de 95%. Une expansion jusqu'à 11,8 Å a été obtenue. L'adsorption du violet cristal par les halloysites intercalées avec du DMSO a donné des résultats très intéressants, avec une quantité atteignant 94 mg/g (Mahrez et al., 2015).

L'intercalation de DD3 par les acétates $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ ($M = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ou Pb^{2+}) a aussi été réalisée par Mellouk et al. (2009) en variant la nature du cation. Cette modification a entraîné une augmentation considérable de la surface spécifique, passant de 58 m²/g pour le matériau non modifié à 884 m²/g pour l'échantillon intercalé avec l'acétate de sodium. L'intercalation a également modifié la morphologie des cristallites, augmentant significativement le nombre de nanotubes. Les matériaux intercalés ont été utilisés pour l'adsorption du Cu(II) (Mellouk et al., 2011). Les auteurs ont constaté que l'halloysite intercalée avec NaCH₃COO présente une capacité 2,2 fois plus élevée par rapport à l'halloysite non intercalée.

I.5. MICROPOLLUANTS

Les micropolluants sont une préoccupation croissante à l'échelle mondiale, car ils font partie des contaminants qui posent un grave danger à l'écosystème mondial (Ye et al., 2017). Les micropolluants les plus couramment connus, tels que les produits pharmaceutiques, les tensioactifs, les solvants, les pesticides et les produits d'hygiène personnelle, ont souvent été détectés dans diverses sources d'eau, entraînant des maladies chroniques ou aiguës pour les humains et les animaux (Stuart et Lapworth, 2013). Malgré les impacts négatifs et la nocivité, le niveau de micropolluants devrait augmenter à l'avenir en raison de la croissance rapide de la population mondiale, de la dépendance aux produits chimiques et de la non biodégradabilité de la plupart des micropolluants (Wanda et al., 2017). De plus, de nombreux événements anthropiques, tels que les déversements de pétrole, les effluents d'eaux usées municipales, industrielles et non traitées, déversent quotidiennement divers micropolluants dans les plans d'eau (Choi et al., 2013).

I.5.1. Contamination de l'eau par des composés pharmaceutiques

Les composés pharmaceutiques sont essentiels pour le traitement et la prévention des maladies chez les humains et les animaux et, ainsi, sont considérés comme nécessaires à l'échelle mondiale. Leur présence dans l'environnement est de plus en plus fréquente, en raison de leur consommation généralisée. Ces composés ont été retrouvés dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux usées (Aus der Beek et al., 2016). Ces composés utilisés à des fins prophylactique ou thérapeutique sont principalement rejetés dans l'environnement. Il est essentiel de comprendre que les eaux usées municipales, quel que soit leur lieu, contiendront des produits pharmaceutiques, et que chaque zone géographique différera uniquement en termes de types, de quantités et d'abondances (de Jesus Gaffney et al., 2015). Selon des études, plus de 80 types de composés pharmaceutiques, dont des anti-inflammatoires non stéroïdiens, des analgésiques, des tranquillisants, des antidépresseurs, des médicaments hypolipémiants, des hormones, des médicaments de chimiothérapie et des antibiotiques, ont été trouvés dans les cours d'eau (Sharma et al., 2021). Ces substances pharmaceutiques sont des produits chimiques synthétiques qui ont démontré leur capacité à agir dans les organismes via un mécanisme particulier (González-González et al., 2022). Ils peuvent également s'accumuler dans l'environnement aquatique, où ils nuisent fréquemment à divers organismes vivants (Liu et al., 2018). La plupart des études publiées ont conclu que les médicaments psychiatriques, les

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

antihypertenseurs, les anti-inflammatoires et les antibiotiques sont les classes thérapeutiques les plus fréquemment retrouvées dans les milieux aquatiques (Maged et al., 2020a,b ; Abu El-Magd et al., 2022). Les antibiotiques et les anti-inflammatoires suscitent des inquiétudes en raison de leur consommation mondiale croissante (Phoon et al., 2020).

I.5.2. Occurrence, effets néfastes et caractéristiques des antibiotiques

L'introduction des antibiotiques dans l'environnement constitue une menace sérieuse pour les organismes aquatiques et terrestres. Bien que ces médicaments soient présents en faibles concentrations, difficilement détectables, ils ont le potentiel d'influencer négativement l'environnement (Jones et al., 2004) et peuvent entraîner des dommages aigus et chroniques (Quinn et al., 2008), une accumulation dans les tissus (Brooks et al., 2003), des changements de comportement (Stanley et al., 2007), des dommages reproductifs et une inhibition de la croissance cellulaire chez l'homme (Nentwig, 2007). Les antibiotiques sont susceptibles d'influencer directement les micro-organismes (bactéries, champignons et algues) La présence d'antibiotiques dans les systèmes d'assainissement affecte aussi indirectement la vie des humains et des animaux. L'inhibition des bactéries, présentes dans les eaux usées, influence le processus naturel de dégradation de la matière organique. L'effet des antibiotiques sur la population microbienne est ainsi une préoccupation sérieuse (Hamscher et al., 2003 ; Kümmerer et al., 2004 ; Carucci et al., 2006). La présence de substances antibiotiques peut en outre avoir un potentiel allergique, d'où la forte prévalence de l'asthme (Holt et al., 1993). La détection, le suivi et la caractérisation de ces composants dans l'environnement aquatique sont d'une grande importance, pour évaluer leurs effets toxiques, tératogènes et mutagènes sur les écosystèmes. Les menaces potentielles liées au mélange d'antibiotiques et de leurs sous-produits devraient également être prises en compte, en raison de leur cooccurrence dans l'environnement naturel.

Les principales sources de contamination par les antibiotiques sont les déchets hospitaliers, des industries pharmaceutiques et des centres vétérinaires, les excréments d'animaux non métabolisés et les exploitations agricoles. En raison de la contamination des sols et des eaux, les antibiotiques entrent dans la chaîne alimentaire, par le biais des plantes et des cultures, et atteignent aussi les eaux potables et souterraines. La contamination entraîne le développement d'une résistance aux antibiotiques chez les humains, les animaux et les microbes. Elle affecte également la croissance des plantes et l'activité microbienne. La toxicité

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

des antibiotiques entraîne une inhibition de la photosynthèse, de la croissance des racines et des pousses et de la germination des graines, chez les plantes. Elle a aussi un impact sur la reproduction et la croissance normale des animaux (Gaubá et Saxena, 2023). L'élimination des antibiotiques de l'environnement est essentielle, pour préserver le bien-être de l'écosystème des sols et des eaux. Le tableau I.2 présente les principales classes d'antibiotiques avec des exemples pour chaque classe ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Tableau I.2. Classification et caractérisation physico-chimique des antibiotiques (Szymańska et al., 2019).

Groupe	Substance	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Log K _{ow}	Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹)
Sulfonamides	sulfamethoxazole	253,28	0,48	610
	sulfametizole	270,33	0,41	1050
	sulfamerazine	264,31	-0,79	14,9
Macrolides	erythromycin	733,95	2,48	1,437
	roxithromycin	837,07	2,75	0,019
Fluoroquinolones	ciprofloxacine	331,35	0,28	30000
	sparfloxacine	385,36	1,07	1139
	ofloxacine	361,38	-0,2	28260
Tétracyclines	oxytétracycline	460,44	-2,8	0,31
	tétracycline	444,45	-1,3	231
	doxycycline	444,45	-1,36	630

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.5.2.1. Occurrence et effets néfastes de la ciprofloxacine (CIP)

La ciprofloxacine appartient au groupe des fluoroquinolones. Elle constitue un antibiotique de deuxième génération, à large spectre, qui donne des résultats prometteurs en raison de son activité pharmacocinétique améliorée et de son traitement efficace contre diverses infections nocives, telles que les infections des voies urinaires, des voies respiratoires inférieures, des os et des articulations, ainsi que des sinusites aiguës et des diarrhées infectieuses (Gauba et Saxena, 2023). Son utilisation excessive et son élimination inappropriée entraînent toutefois une contamination des sols et de l'environnement aquatique (Sodhi et Singh, 2021, Tableau I.3).

Tableau I.3. Occurrence de ciprofloxacine dans différentes régions et sources.

Région	Pays	Source	Concentration moyenne
Asie	Inde	Aquifères, surface	5,90 ± 4,40 µg/L, 4,88 ± 2,94 µg/L
	Chine	Sol	0,57-84,4 mg/kg
Afrique	Afrique du Sud	Eaux de surface, sédiments	15 µg/L, 187 µg/L
Amérique du Nord	États-Unis	Eaux de surface	0,037 µg/L
	Canada	Effluent de STEP*	0,05-0,118 µg/L
Antarctique	Antarctique	Eaux usées traitées	0,89 µg/L
Europe	Italie	Eaux usées non traitées STEP*	0,26 µg/L
	France	STEP*	0,06 µg/L
	Pays-Bas	Eau de rivière	0,36 µg/L
	Pologne	Eaux usées des hôpitaux	0,041-2,7 µg/L
	Suisse	Eaux usées	3,7-31 µg/L
	Suède		0,03 µg/L
Australie	Queensland	Eau de rivière	1,3 µg/L

* STEP : Station de traitements des eaux polluées.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.5.2.2. Occurrence et effets néfastes de la tétracycline (TC)

La tétracycline est un antibiotique largement utilisé pour la thérapie humaine et animale, en raison de son activité à large spectre, de son efficacité élevée et de son coût raisonnable. La tétracycline est, cependant, devenue une menace sérieuse pour l'environnement à cause de sa surconsommation par les humains et les vétérinaires et de sa faible capacité à se dégrader. Elle est aussi capable de s'accumuler le long de la chaîne alimentaire, d'être toxique pour la communauté microbienne, de créer des menaces pour l'eau potable et l'eau d'irrigation et d'encourager le développement et la propagation de la résistance aux antibiotiques (Amangelsin et al., 2023). Il est essentiel donc de s'attaquer à l'impact négatif de la tétracycline sur l'environnement, car elle provoque un déséquilibre écologique. La présence de TC dans différentes régions et sources environnementales est indiquée dans le tableau I.4 (Scaria et al., 2021).

Tableau I.4. Occurrence de tétracycline dans différentes régions et sources.

Pays	Source	Concentration
Chine	Eau de rivière urbaine	37,0 ng/L
	Eau de rivière	2,4 ng/L
	Sol	20,9-105 µg/kg
	Eaux usées	8,58 µg/L
Hong Kong	Eau de rivière	1,1 ng/L
Iran	Eau de mer	20,37 ng/L
	Eau de source	8,1 ng/L
Espagne	Sol et sédiments	0,6 mg/kg
	Sol agricole	18,8-64,3 µg/kg
Norvège	Effluents hospitaliers	1,385 µg /L

I.6. ADSORPTION DES ANTIBIOTIQUES

Les antibiotiques ont récemment été identifiés comme une catégorie importante de polluants émergents. Ils sont largement utilisés en médecine humaine et animale à des fins thérapeutiques et prophylactiques, et comme stimulateurs de croissance en agriculture et en aquaculture (Sobsey et al., 2014). Les antibiotiques se retrouvent dans l'environnement aquatique à la suite d'un métabolisme incomplet, d'un traitement inefficace, d'une mauvaise gestion des déchets et d'une élimination incorrecte des composés inutilisés (Girijan et Pillai, 2021). La prolifération de bactéries résistantes aux antibiotiques est le principal problème lié à la pollution de l'eau par ces produits pharmaceutiques, et est responsable de 700 000 décès par an (Cabrera-Pardo et al., 2019).

A cet effet, notre étude vise à utiliser l'adsorption comme méthode d'élimination de deux antibiotiques : la ciprofloxacine et la tétracycline.

1.6.1. Adsorption de ciprofloxacine

La ciprofloxacine est largement utilisée pour traiter diverses infections bactériennes, d'origines humaine et animale, voire aquatique dans le cas de la culture d'organismes tels que les poissons et les crustacés, en raison de son large spectre d'activité qui cible les infections générées par différents types de bactéries (Chang et al., 2016). Les patients atteints de Covid-19 ont également été traités avec de la ciprofloxacine (Karampela et Dalamaga, 2020). 70% de cette substance prise par voie orale ne peut pas être digérée et est éliminée par les fèces et l'urine, avant d'être rejetée dans l'environnement sous forme de substance chimique mère (Rashid et al., 2016). La présence de ciprofloxacine dans les eaux et même dans les sols peut entraîner une résistance bactérienne chez les agents pathogènes, tuer les micro-organismes, perturber les communautés microbiennes et même affecter la santé des humains et des animaux, par le biais des chaînes alimentaires. Il est donc essentiel d'étudier le devenir environnemental de la ciprofloxacine (Chang et al., 2016).

De nombreuses techniques ont été expérimentées pour éliminer la ciprofloxacine, telles que la biodégradation (Amaro et al., 2023), l'électrocoagulation (Ahmadzadeh et al., 2017), les procédés membranaires (Yadav et al., 2021) et les procédés d'oxydation avancés (Mohammadi et al., 2022). Ces approches présentent, toutefois, certaines limites, telles que la longue durée de traitement, la faible efficacité, les problèmes d'optimisation, l'inadaptation aux concentrations élevées et le coût de traitement élevé (Igwegbe et al., 2021). L'adsorption est

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

apparue comme une méthode propre et efficace en termes d'efficacité, de coût et d'impact écologique. Des études récentes sur l'adsorption de ciprofloxacine sont reportées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Adsorption de ciprofloxacine par divers adsorbants.

Matériaux	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	T(°C)	Cinétique	Isotherme	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.
Nanoparticules de SiO ₂ à partir de balle de riz	8,5	10-120	30-50	PSO	Langmuir	25,4	(Nassar et al., 2019)
Biosorbants magnétiques	5-6,5	100-300	25,1-45,1	PSO	Langmuir	527,9	(Zheng et al., 2020)
Carbones poreux dérivés de lignine via oxyde de graphène	7	100-280	25-45	PSO	Langmuir	980,4	(Ge et al., 2018)
MgO, chitosane et oxyde de graphène	7	30-1500		PSO	Langmuir	1111	(Nazraz et al., 2019)
Metal-Organic Frameworks	6,8	30-100	20-50	PSO	Langmuir	99,2	(Dehghan et al., 2019)
Layered chalcogenides ou K _{2x} Mn _x Sn _{3-x} S ₆ (x = 0,5-0,95)	4-6	10-250	10-40	PSO	Langmuir	199,6-269,5	(Li et al., 2015)
Biochar magnétique à base de plantes	6	5-300	-	PSO	Langmuir	68,9 ± 3,2	(Kong et al., 2017)
Billes de gel d'alginate de sodium/κ-carrageenan	5	20-300	20,1-30,1	PSO	Langmuir et Freundlich	245,1	(Li et al., 2019)
Charbon actif de Corylus avellana (noisette)	6	25-200	25-50	PSO	Langmuir	61,2-73,6	(Balarak et al., 2016)

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.5 suite. Adsorption de ciprofloxacine par divers adsorbants.

Matériaux	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	T(°C)	Cinétique	Isotherme	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.
Sorbants magnétiques à base de Metal-Organic Frameworks	6	50-250	25-55	Elovitch et PSO	Langmuir	322,5	(Moradi et al., 2016)
Metal-Organic Frameworks	6	5-250	-	PSO	Langmuir	88,9	(Gadipelly et al., 2018)
Carbone préparé à partir de feuilles de palmier dattier	6	50-300	25-45	PSO	Langmuir	104,2-133,3	(El-Shafey et al., 2012)
Nanocristaux de cellulose imprégnés de polymères imprimés moléculairement avec oxyde de graphène	6-8	0-1000	-	PSO	Freundlich	3,7-5,2	(Wang et al., 2017)
MIL-101(Cr)-HSO ₃	8	120	-	PSO	Redlich-Peterson	564,9	(Li et al., 2019)
Micro-structures de tourmaline, halloysite et biotite	6	0-50	-	PSO	Redlich-Peterson	21,7	(Duan et al., 2018)
Nanocomposite magnétique à base de fullerène obtenu à partir de déchets de bouteilles PET	6	500	30-40	PSO	Freundlich	356-373	(Elessawy et al., 2020)
Biochar obtenu à partir de feuilles de thé usagées	6	100-500	-	PSO	Langmuir	238.1	(Li et al., 2018)
Aérogels KGM/ZIF-8 synthétisés à partir de glucomannane de konjac	7	100-500	40-50	PSO	Langmuir	811,0	(Yuan et al., 2018)

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.6.2. Adsorption tétracycline

Les antibiotiques de type tétracycline (TC) étaient massivement prescrits dans le monde (Zheng et al., 2012). Les TCs sont une famille d'antibiotiques à large spectre, efficaces contre une variété d'infections bactériennes (Deboyser et al., 1989). Elles sont difficilement absorbées par le métabolisme animal, la plus grande partie étant sous forme de composés rejetés dans l'environnement par les excréments. Elles peuvent être à caractère résiduel dans l'eau pendant une longue période (Zhang et al., 2015). L'utilisation incontrôlée de la TC et ses rejets arbitraires dans l'environnement constituent une menace certaine pour l'environnement écologique (Yao et al., 2017). La TC affecte le développement des dents et des os et présente également une certaine hépatotoxicité (Yao et al., 2017). A cet effet, les chercheurs ont utilisé divers adsorbants pour traiter les TCs dans les cours d'eaux (Tableau I.6) et ainsi remédier aux problèmes qu'elles causent

Tableau I.6. Adsorption de tétracycline par différents adsorbants.

Matériaux	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	T (°C)	Temps (min)	Cinétique	Isotherme	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.
Charbon actif dérivé de coquilles de noix	5	1000	20	-	PSO	Langmuir	321,5	(Fan et al., 2016)
Biochar au stade graphène issu des plumes de poulet	4	100	30	-	Elovich	Langmuir	388,33	(Li et al., 2017)
CLDHs/BC Charbon actif	4	-	45	-	PSO	Freundlich	1118,12	(Tan et al., 2016)
CoFe ₂ O ₄ /MMT	2	120	25	-	PSO	Langmuir	240,91	(Zhang et al., 2019)
Biochar magnétique modifié à l'oxyde de ferromanganèse	6	100	45	1440	PSO	Freundlich	101	(Liang et al., 2019)

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.6 suite. Adsorption de tétracycline par différents adsorbants.

Matériaux	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	T (°C)	Temps (min)	Cinétique	Isotherme	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.
Nanoparticules magnétiques de polyoxométalate modifiées par Fe ₃ O ₄	6,8	150	25	1440	PSO	Temkin	133	(Ou et al., 2016)
Polyuréthane d'amidon magnétisé Fe ₃ O ₄	6	20	25	240	PSO	Freundlich et Redlich–Peterson	16,4	(Okoli et al., 2019)
Biochar magnétique modifié par des acides alcalins	7	200	45	1440	PSO	Langmuir–Freundlich	172,0	(Zhouetal., 2019)
Composites de carbone magnétisés Fe ₃ O ₄	6,8	80	30	1560	PSO	Freundlich	48,4	(Rattanachueskul et al., 2017)
Microsphère de polystyrène EDTA magnétisée au Fe ₃ O ₄	6,3	40	30	720	PSO	Temkin	166	(Li et al., 2017)
Nanocomposites magnétiques d'oxyde de graphène/ZnO (MZ)	6	500	-	2400	PSO	Freundlich	1590	(Qiao et al., 2020)
Nanocomposite magnétique à base de chitosan	7	60	25	180	PSO	Langmuir	215	(Feng et al., 2021)
Hybride Fe magnétique/carbone poreux (MagFePC)	7	140	25	1440	PSO	Langmuir	1301	(Gu et al., 2021)
Biosorbant magnétique nanométrique	6	10	30	-	PSO	Langmuir	56	(Pi et al., 2017)
Chitosane-Fe (III) modifié par le disulfure de carbone et imprégné d'ions magnétiques	8	100	25	-	PSO	Langmuir	516	(Chen et al., 2017)

I.7. ADSORPTION COMPETITIVE

Les systèmes d'eaux usées sont des systèmes complexes à composition multiple (Park and Shore, 1984). Il est donc important d'étudier le potentiel d'adsorption et la sélectivité d'un adsorbant pour l'élimination des substances pharmaceutiques dans un système multicomposants. Il peut en effet exister des interférences mutuelles et une concurrence entre deux ou plusieurs composants pour les sites d'adsorption (Mansour et al., 2018).

I.7.1. Adsorption compétitive de produits pharmaceutiques

Un système aqueux réel contient généralement de nombreuses espèces différentes qui peuvent interagir et entrer en compétition les unes avec les autres afin d'occuper les sites d'adsorption du solide. Au cours de l'adsorption compétitive, les interactions solide-adsorbant peuvent être fortement influencées par la présence, en même temps, d'autres espèces complexes et/ou par des interactions adsorbant-adsorbant. Il est donc très important de comprendre la nature de ces interactions qui peuvent modifier le résultat de l'adsorption de polluants dans les systèmes à plusieurs composants. En général, différents facteurs peuvent influencer l'adsorption de substances liquides ou gazeuses sur une surface solide. Le principal facteur régissant l'adsorption est la nature de l'interaction entre le solide et l'adsorbant. Dans un processus multicomposants, deux espèces concurrentes peuvent réagir l'une avec l'autre de trois manières différentes : elles peuvent coopérer, entrer en compétition ou ne pas interagir entre elles. Dans le premier cas, la somme des deux espèces adsorbées sera plus élevée que dans le système individuel, dans le second, la concurrence diminuera la somme des espèces adsorbées. Enfin, la troisième possibilité décrit l'adsorption indépendante entre les espèces, où leur coprésence n'a aucun effet sur l'adsorption de chaque adsorbant du mélange. Le tableau I.7 reprend les travaux consacrés à l'adsorption compétitive de produits pharmaceutiques mettant à contribution ciprofloxacine et/ou tétracycline.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.7. Travaux consacrés à la coadsorption de ciprofloxacine et/ou tétracycline.

Adsorbant	Conditions d'adsorption	Système multiple	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Isotherme	Réf.
Silice magnétique	0,2 g/L, 2 h, 25 °C, pH=3, 0,005–0,06 mmol/L	Tétracycline Sulfaméthazine	35,11 9,46	Langmuir	(Xu et al., 2011)
Acide humique	4 g/L, 24 h, 25 °C, pH 4–6, 10–100 mg/L	Sulfaméthoxazole Ciprofloxacine	4,05 12,38	Freundlich	(Lu et al., 2017)
Charbon activé par l'acide à partir de Prosopis juliflora	100-500 mg/L, pH = 6, 24 h	ciprofloxacine amoxicilline	370,37 482,14	Langmuir	(Chandrasekaran et al., 2020)
Charbon activé par KOH Prosopis juliflora	1-50 mg/L	Sulfadiazine Métronidazole Tétracycline	3,95 10,07 7,50	Langmuir	(Baghel et al., 2020)
Cendres de cosces d'Oryza sativa	pH=8, rapports de concentration 1:0, 1:0,5, 1:1, 1:1,5 et 1:2.	Ofloxacin Ciprofloxacine	3,11 2,70	Langmuir	(Dhiman, 2022)
Cendres d'Oryzasativa	10 g L ⁻¹ , 2 h, pH= 8, 10-40 mg L ⁻¹ , ratio 1:0, 1:0, 5, 1:1, 1:1,5, 1:2	Ciprofloxacine Ofloxacin	2,89 2,09	Langmuir	(Wu et al., 2019)
Lignine greffée	0,17 g L ⁻¹ , 25°C, pH=6, 0,02 mmol L ⁻¹	Ciprofloxacine Ofloxacin	345,55 306,70	Langmuir	(Brereton, 2000)
Montmorillonite	5g L ⁻¹ , 480 min, pH 3-10, 1-12 mmol L ⁻¹	Ciprofloxacine Tétracycline	184,37 213,33	Langmuir	(Wu et al., 2019)

I.8. CONCLUSION

Dans cette section dédiée à une étude bibliographique, nous avons présenté un aperçu des minéraux argileux dans leur ensemble, avec les diverses possibilités de les classer. Nous avons mis l'accent sur la structure, les propriétés et les possibilités d'intercalation de la kaolinite et de l'halloysite, notamment, deux minéraux argileux de type 1:1. Nous avons abordé, dans une seconde partie, une catégorie importante de contaminants émergents, les antibiotiques, à travers leur classification, caractéristiques physico-chimiques, occurrence et effets néfastes. Dans cet ordre d'idées, l'adsorption a été ciblée comme méthode de choix d'élimination de deux antibiotiques : la ciprofloxacine et la tétracycline. A cet effet, une étude assez exhaustive a été faite concernant l'adsorption des deux produits pharmaceutiques ci-dessus par différentes classes de matériaux. Un système aqueux réel contient généralement de nombreuses espèces différentes qui peuvent interagir et entrer en compétition les unes avec les autres afin d'occuper les sites d'adsorption de l'adsorbant. Nous avons ainsi recensé les travaux consacrés à l'adsorption compétitive de produits pharmaceutiques mettant à contribution ciprofloxacine et/ou tétracycline.

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE AVEC ACIDE PHÉNYLPHOSPHONIQUE

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre se concentre sur la caractérisation physicochimique de l'halloysite du Djebel Debbagh, intercalée avec de l'acide phénylphosphonique de concentrations diverses. L'acide phénylphosphonique fait partie de la classification des composants organiques connus sous le nom de dérivés benzéniques. Il s'agit d'un composé aromatique renfermant un ensemble benzénique monocyclique et doté d'un encombrement assez important. D'après une étude bibliographique, très peu d'études ont porté sur son intercalation dans un minéral argileux. Trois matériaux intercalés ont été préparés et soumis à différentes caractérisations physico-chimiques. Le processus d'intercalation a été vérifié en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'évaluer les dimensions des nanotubes halloysitiques. Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle ont favorisé la compréhension du comportement des nanohybrides obtenus, suite à une élévation de température. Les groupements d'acide phénylphosphonique responsables de l'interaction avec le minéral halloysite ont été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (FTIR). L'adsorption d'azote à 77 K a permis de déterminer la surface spécifique.

II.2. ANALYSE CHIMIQUE DE L'HALLOYSITE NON INTERCALEE

L'Analyse chimique de l'halloysite non intercalée a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X. Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Analyse chimique de l'halloysite non intercalée en % de masse d'oxyde.

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	Perte au feu
Proportions (%)	46,34	37,96	0,05	0,83	0,08	0,02	0,02	1,25	13,45

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

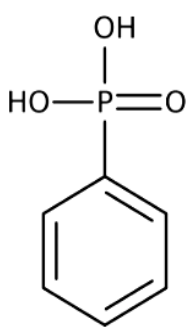
La composition de notre halloysite est principalement constituée de deux oxydes majeurs: la silice (SiO_2) et l'alumine (Al_2O_3). Leur présence prédominante est un élément clé de la composition de ce matériau. Il est important de noter, en particulier, que le rapport massique entre silice et alumine est de 1,22. De plus, la perte au feu observée dans ce matériau est la conséquence de divers facteurs, dont l'élimination de l'eau de constitution.

II.3. PREPARATION DES HALLOYSITES INTERCALÉES

II.3.1. Caractéristiques de l'agent intercalant (acide phénylphosphonique)

Pour cette recherche, nous avons utilisé l'acide phénylphosphonique (PA) comme agent intercalant, pour intercaler l'halloysite. Le tableau II.2 présente les caractéristiques physico-chimiques de PA.

Tableau II.2. Caractéristiques physicochimiques de l'acide phénylphosphonique.

No.-CAS	1571-33-1
Nom chimique	Acide phénylphosphonique
Formule moléculaire	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{P}$
Poids moléculaire (g/mol)	158,09
Structure chimique	

II.3.2. Mode opératoire de l'intercalation de l'acide phénylphosphonique

Trois solutions de l'acide phénylphosphonique équivalentes à une concentration d'une fois, trois fois et six fois la capacité d'échange cationique de l'halloysite, ont été préparées et combinées avec une quantité appropriée d'halloysite. Chaque suspension résultante a été agitée magnétiquement pendant 14 jours à température ambiante avant d'être séparée par filtration sous vide. L'organohalloysite récupérée a été lavée abondamment, séchée pendant une nuit à 70 °C, puis stockée pour une utilisation ultérieure. Les échantillons ont été désignés HPA1, HPA3 et HPA6, soit de façon générale HPA x (H : Halloysite ; PA : acide phénylphosphonique ; x : concentration d'acide phénylphosphonique équivalente à x fois la CEC de l'halloysite)

L'organigramme ci-dessous (Figure II.1) résume les étapes d'intercalation de l'acide phénylphosphonique.

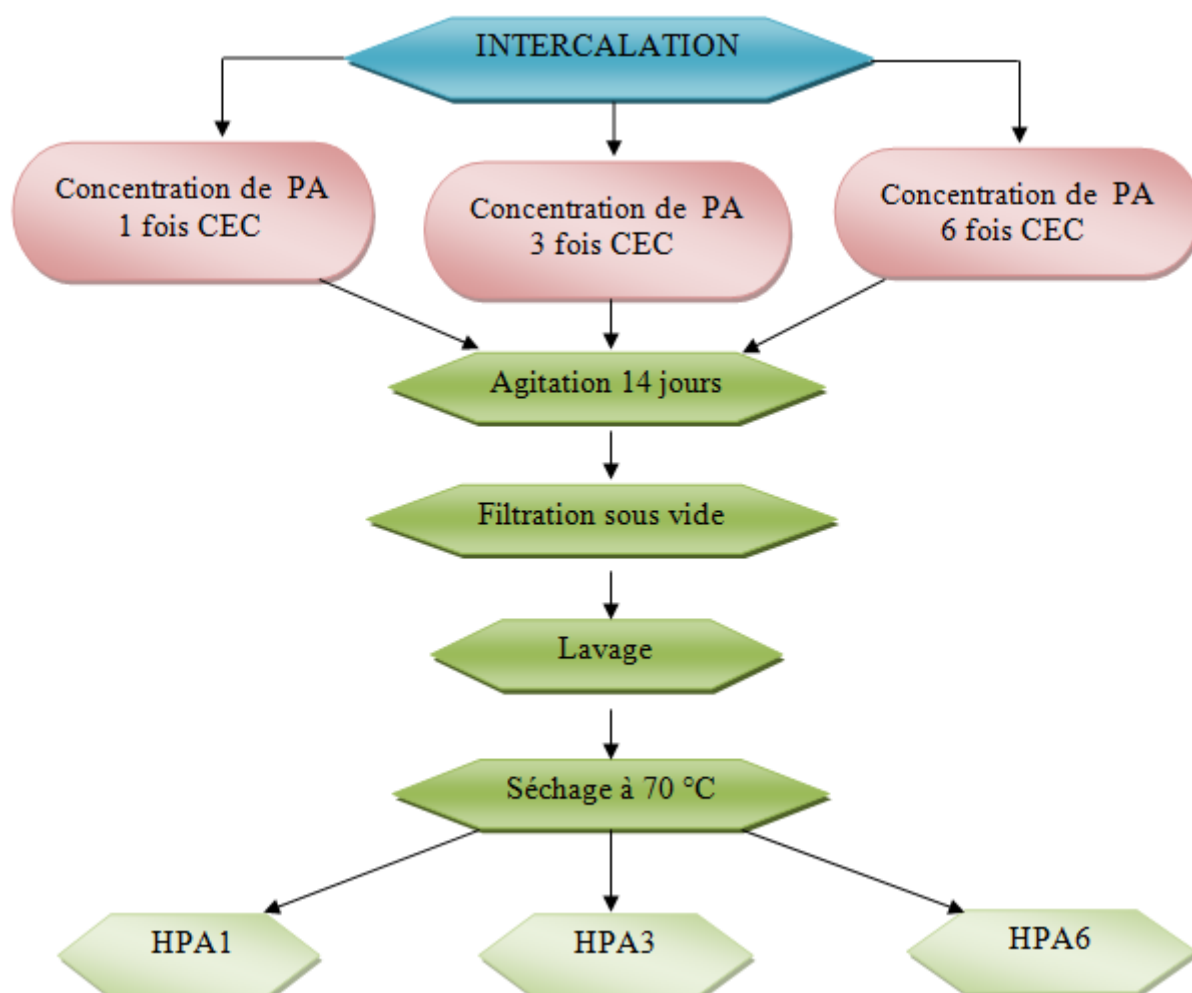


Figure II.1. Etapes d'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'halloysite.

II.4. CARACTERISATION DES SOLIDES INTERCALÉS

II.4.1. Analyse par DRX

L'analyse DRX a été réalisée sur les matériaux en poudre à l'aide d'un diffractomètre de type Advance D8 Bruker utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha 1$. Les diagrammes de diffraction ont été collectés sur une plage de 4° à 60° . Les diffractogrammes de l'halloysite non traitée et de l'halloysite intercalée par PA sont présentés dans la figure II.2.

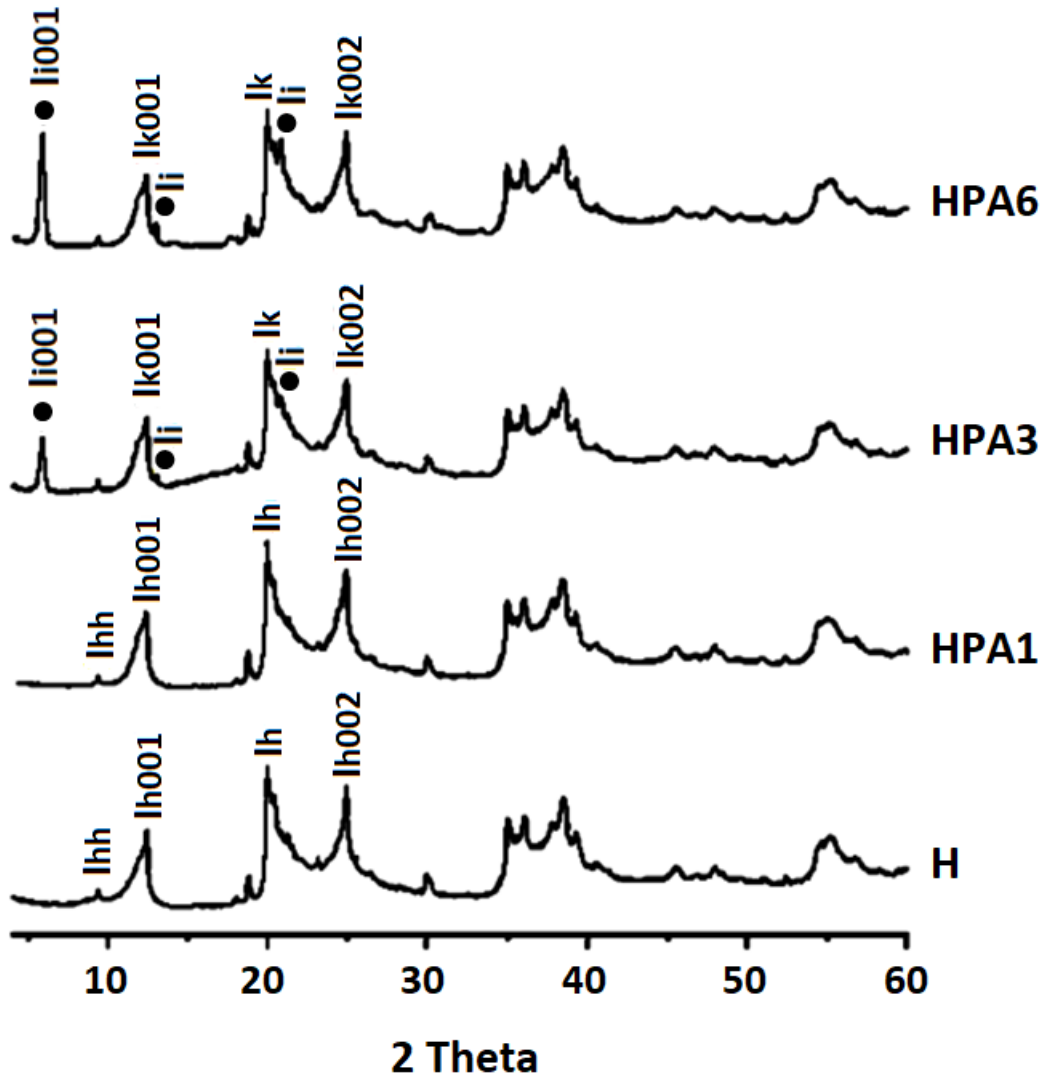


Figure II.2. Diagrammes DRX de H, HPA1, HPA3 et HPA6 (H : Halloysite, PA : acide phénylphosphonique, 1 : une fois la CEC, 3 : trois fois la CEC et 6 : six fois la CEC) avec lh : réflexion de l'halloysite hydratée ; lh001 : 1^{ère} réflexion basale de H ; lh002 : 2^{ème} réflexion basale de H ; lh : réflexion non basale de H ; li001 : 1^{ère} réflexion basale de la phase intercalée ; li : réflexion non basale de la phase intercalée ; lk001 : 1^{ère} réflexion basale de la phase résiduelle ; lk002 : 2^{ème} réflexion basale de la phase résiduelle ; lk : réflexion non basale de la phase résiduelle.

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

Le diagramme des rayons X de l'halloysite non traitée montre une réflexion basale, à 2θ de $12,1^\circ$, associée à un espacement basal de $7,3 \text{ \AA}$, qui correspond au plan (001), noté Ih001. Une forte réflexion à 2θ de $19,9^\circ$ a aussi été relevée, qui correspond à une distance interréticulaire de $4,4 \text{ \AA}$ et à des réflexions (020/110), et qui caractérise les halloysites nanotubulaires. Un autre pic nettement plus faible a été observé à $8,8^\circ$ avec une distance interréticulaire de 10 \AA (Ihh), révélant une halloysite insuffisamment hydratée.

Le déplacement de la première réflexion vers des valeurs faibles montre que l'acide phénylphosphonique a été intercalé dans l'espace interfoliaire avec la formation d'une organohalloysite (Mehdi et al., 2018). Le diagramme de HPA6 présente un espacement basal de $15,2 \text{ \AA}$ à un angle de $5,82^\circ$ qui correspond à la réflexion basale de premier ordre, Ii001. Son intensité augmente avec la concentration de l'agent intercalant, acide phénylphosphonique. Des réflexions non basales, Ii, ont été identifiées et augmentent également avec la concentration en acide phénylphosphonique. Ik001, Ik002 et Ik sont respectivement la première réflexion basale, la seconde réflexion basale et la réflexion non basale de la phase résiduelle, non concernée par l'intercalation. Le diagramme HPA1 ne montre pas de pics discernables synonymes de la formation d'une phase intercalée. Une concentration en PA d'une fois la CEC de l'halloysite n'est donc pas suffisante pour provoquer une intercalation perceptible par DRX, même si elle a été mise en évidence à travers les data obtenues.

La formule ci-dessous a été utilisée pour quantifier la fraction intercalée par l'acide phénylphosphonique :

$$IR = I_{i001}/(I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Avec, IR : taux d'intercalation ; Ii001 : intensité de la réflexion du premier ordre de la phase intercalée ; Ik001 : intensité de la réflexion du premier ordre de la phase non intercalée.

Les fractions d'acide phénylphosphonique insérées dans l'espace interfoliaire de HPA1, HPA3 et HPA6 sont respectivement de 10, 42 et 60%, avec une distance basale de $15,2 \text{ \AA}$.

L'influence de la concentration sur le taux d'intercalation est montrée sur la figure II.3. Lorsque la concentration de PA entre HPA3/HPA1 et HPA6/HPA3 est multipliée par trois fois et par deux fois, la différence du taux d'intercalation est multipliée respectivement par plus de trois et seulement par 0,4. L'influence de la concentration sur le taux d'intercalation tend ainsi

vers une limite. Par conséquent, nous avons restreint la concentration de l'acide phénylphosphonique à six fois la CEC, pendant la préparation des organohalloysites.

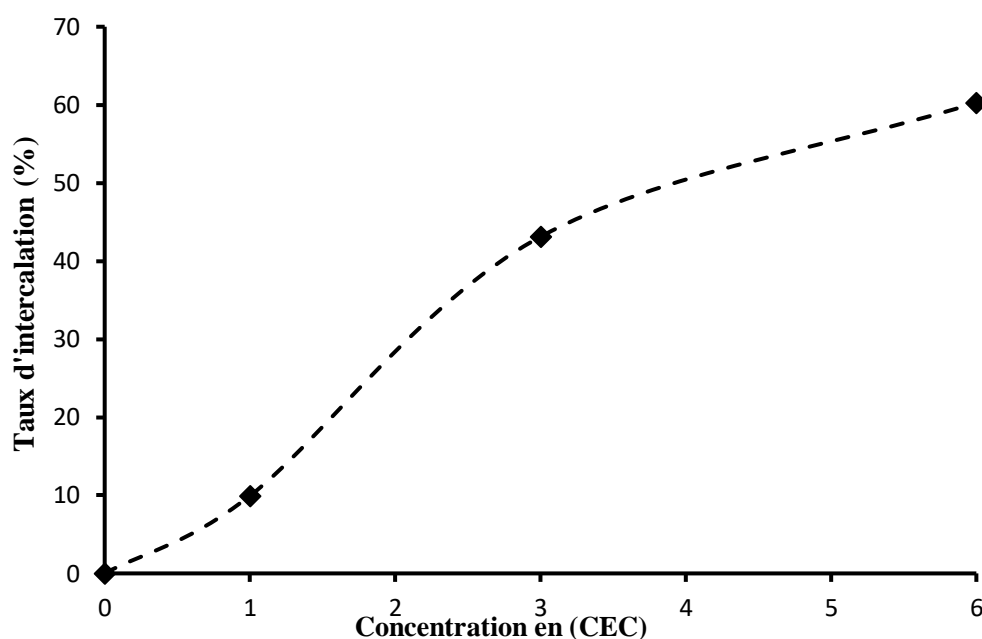


Figure II.3. Taux d'intercalation en fonction de la concentration solution PA-halloysite.

II.4.2. Analyse thermique

L'analyse thermique (ATD-TG) a été réalisée sur un dispositif de type Netzsch STA 449 Jupiter. Une quantité de HPA6 a été chauffée à 5 °C min^{-1} avec un flux d'air sec de 40 mL min^{-1} . Les courbes TG et ATD de HPA6 sont présentées sur la figure II.4. La courbe ATG montre plusieurs pics endothermiques dans la gamme $40\text{--}550\text{ °C}$, centrés sur 48 °C , 130 °C , 208 °C et 483 °C , correspondant respectivement aux pertes de masse de 1%, 0,8%, 2,4% et 8,2%. Le premier pic correspond à l'élimination de l'eau adsorbée sur la surface extérieure. Le second correspond à l'élimination des molécules d'eau physiquement adsorbées. Le troisième pic, à 208 °C , est attribué à la libération de l'acide phénylphosphonique (Marney et al., 2012). Le dernier, à 483 °C est associé à la déshydroxylation de HPA6, à savoir le départ des groupes hydroxyles du feuillet octaédrique. Dans un article précédent (Mahrez et al., 2020), nous avons obtenu une déshydroxylation à 492 °C , pour l'halloysite intercalée avec du DMSO. Le pic à 483 °C observé, dans notre cas, ne peut être exclusivement dû à une déshydroxylation, car la chaleur absorbée tout au long du processus est nettement supérieure à celle d'une réaction de

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

déshydroxylation basique, à savoir $-8,04$ contre $-0,06 \text{ Wg}^{-1}$ pour l'organohalloysite, à base de DMSO, déshydroxylée (Mahrez et al., 2020). Le flux de chaleur excédentaire a également servi à la fragmentation des molécules d'acide phénylphosphonique, de manière similaire à ce qui s'est produit avec des molécules de tensioactifs (Sternik et al., 2017). Après que le système atteint une énergie suffisante, une réaction exothermique se produit, caractérisée par un pic exothermique aigu, à 573 °C , qui est dû à la combustion des fragments organiques provenant de la décomposition de l'acide phénylphosphonique (Marney et al., 2012). La libération de fragments volatils résiduels entraîne une baisse progressive de la ligne de base de la courbe TG, jusqu'à 800 °C . La déshydroxylation, la fragmentation et la combustion ultérieure de la matière organique entraînent une perte de masse de $14,3\%$. Les pics exothermiques à 976 °C et 1166 °C résultent respectivement de la création de structures cristallines à base de spinelle ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) et de mullite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$).

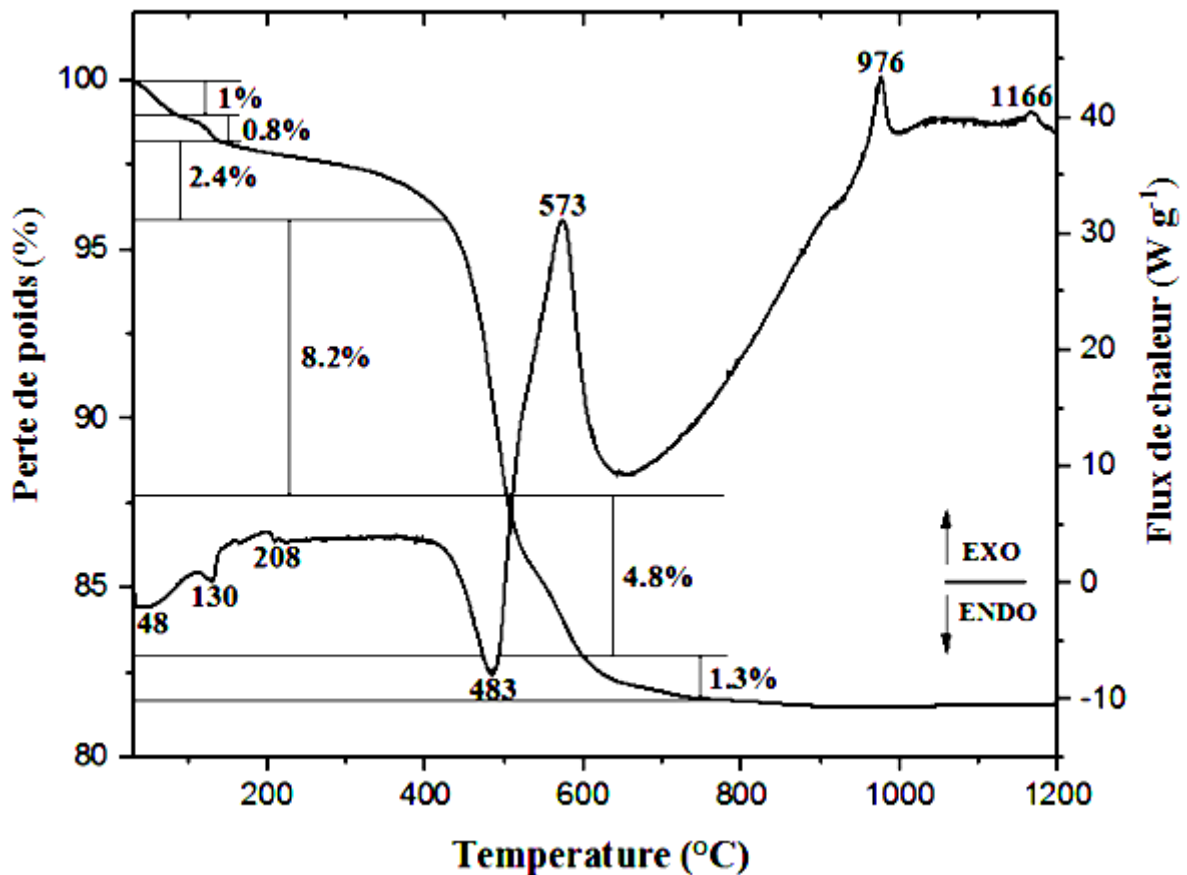


Figure II.4. Courbes ATD et TG de HPA6.

II.4.3. Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour identifier la morphologie des halloysites non traité et intercalées par l'acide phénylphosphonique (Figures II.5–II.8), en mettant en œuvre un appareil de type Quanta 450, sous une tension de 5 kV. Les nanotubes d'halloysite non traitée, H, (Figure II.5) sont orientés de manière aléatoire avec des diamètres allant de quelques dizaines de nm à 250 nm. Chaque nanotube enroulé, composé de feuillets d'aluminosilicate, a des surfaces interne et externe revêtues respectivement d'aluminol et de siloxane. Après intercalation, la morphologie nanotubulaire a été maintenue (Figures II.6 et II.7). Les clichés de HPA6 (Figure II.7) montre des nanotubes dispersés de manière aléatoire avec différents diamètres et une certaine irrégularité dans la longueur, étant donné qu'une partie des nanotubes est impliquée dans le processus d'intercalation, ce qui confirme les résultats de la DRX. Le diamètre externe des nanotubes intercalés (HPA6) se situe majoritairement entre 40 et 80 nm.

La figure. II.8 montre, à titre d'illustration, les dimensions du diamètre extérieur des nanotubes de H et de HPA6. Une étude statistique a été menée pour évaluer l'impact de l'intercalation de l'acide phénylphosphonique sur le diamètre extérieur et la longueur des nanotubes. La figure II.9 représente un histogramme illustrant la distribution du diamètre extérieur des nanotubes de H et HPA6, sur la base de l'examen d'un échantillon de 450 nanotubes. Nous remarquons que la fraction de nanotubes de diamètre extérieur inférieur ou égal à 40 nm est beaucoup plus importante pour HPA6, en comparaison avec H. Ces nanotubes représentent pour H et HPA6 respectivement 22% et 38% du nombre total de nanotubes examinés. L'intercalation a entraîné ainsi une augmentation de 73 % des nanotubes de moins de 40 nm, par rapport à H. Le tableau II.3 présente les résultats statistiques de la distribution de fréquence du diamètre extérieur des nanotubes. Nous constatons que le diamètre moyen des nanotubes de H et HPA6 est respectivement de 57,4 nm et 48,4 nm, ce qui représente, sur l'ensemble des nanotubes examinés, une réduction de près de 20 % après le processus d'intercalation.

Une explication plausible peut être trouvée dans l'expansion de l'espacement basal, conséquence du processus d'intercalation. Une augmentation de la distance basale de 7,3 Å à 15,2 Å entraînerait un affaiblissement de la liaison entre les feuillets et ainsi une réduction du nombre de feuillets enroulés, laquelle s'accompagne d'une réduction du diamètre extérieur des nanotubes intercalés.

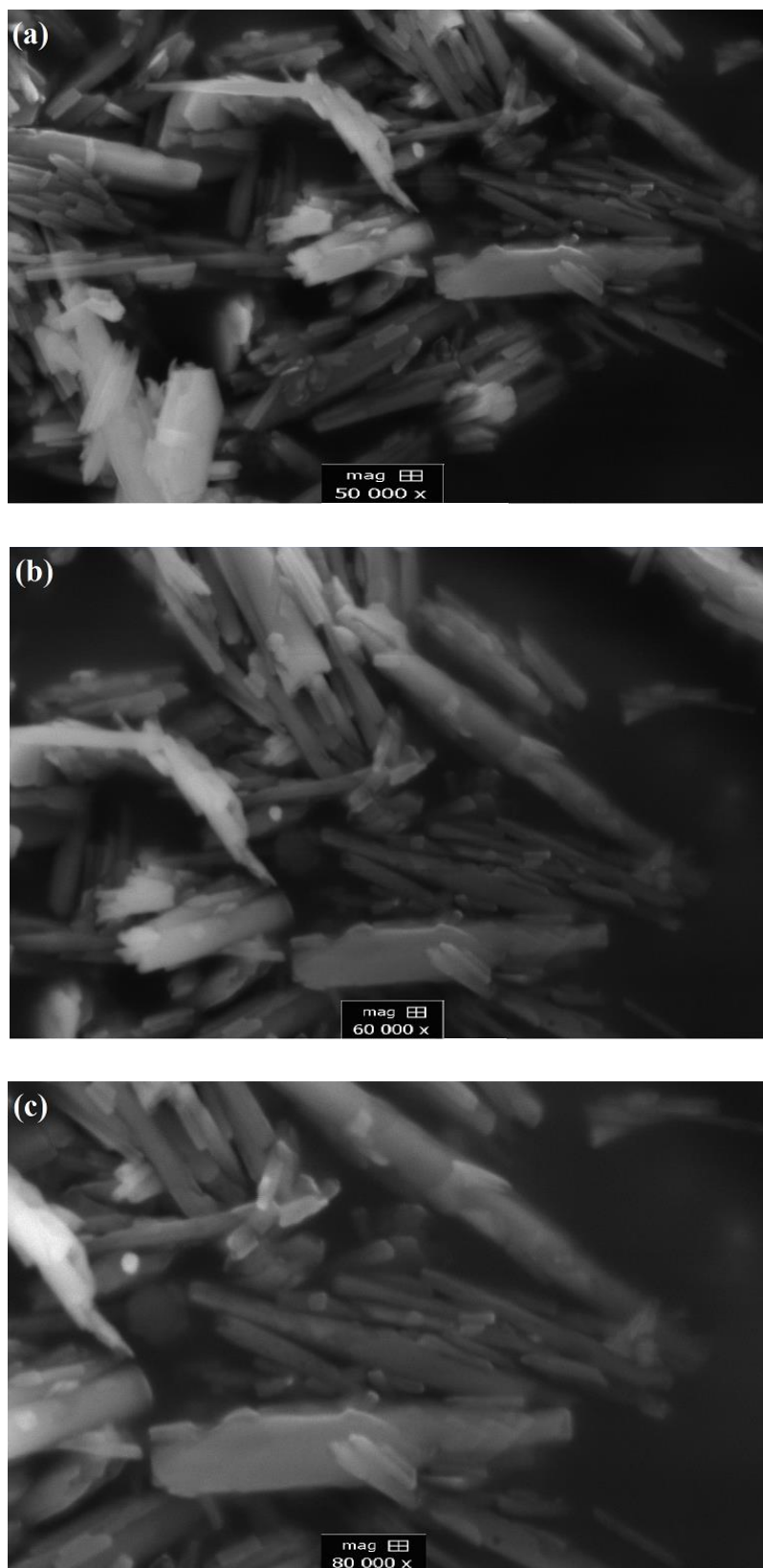


Figure II.5. Images MEB de l'halloysite non traitée : (a) grossissement 50000 fois ; (b) grossissement 60000 fois ; (c) grossissement 80000 fois.

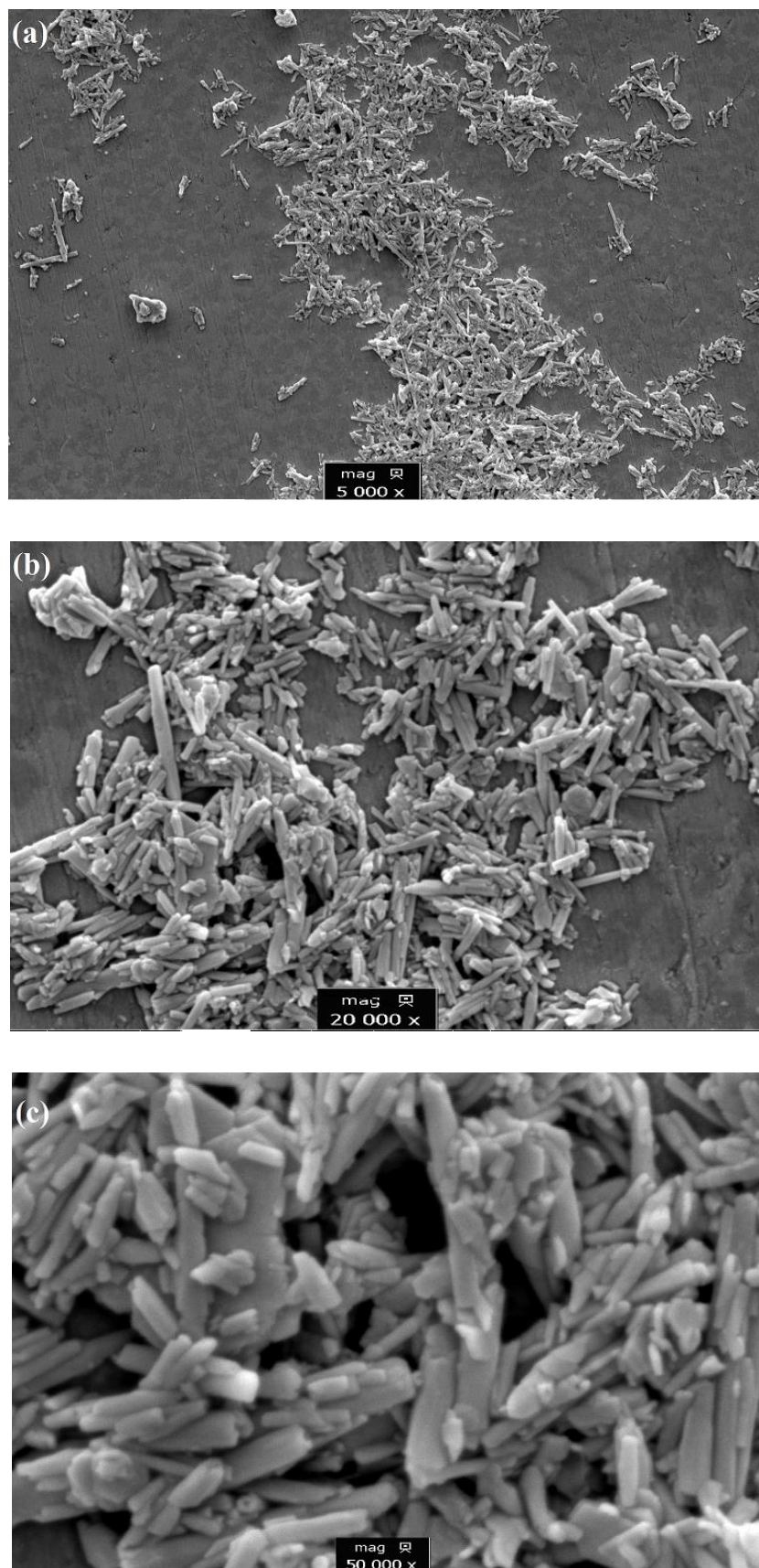


Figure II.6. Images MEB de HPA1 : (a) grossissement 5000 fois ; (b) grossissement 20000 fois ; (c) grossissement 50000 fois.

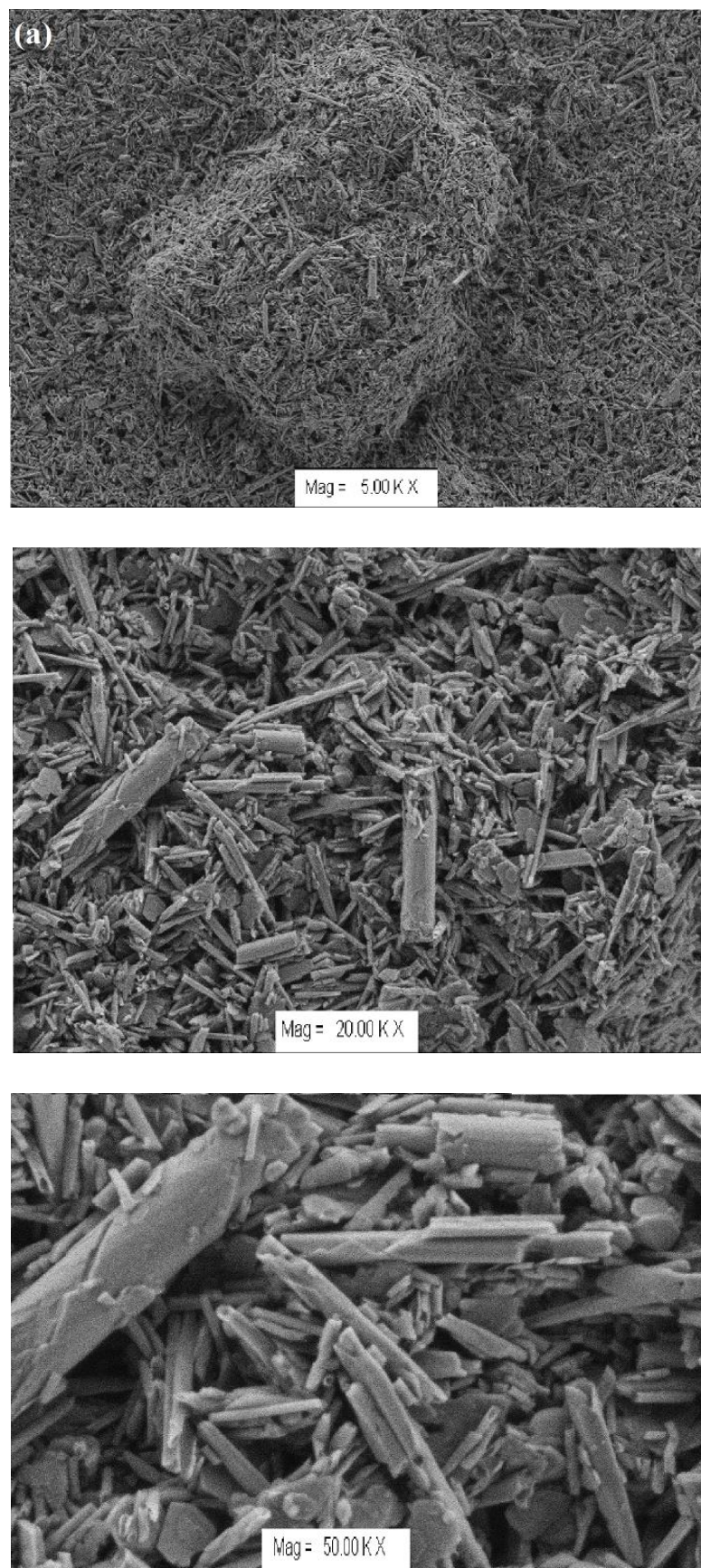


Figure II.7. Images MEB de HPA6 : (a) grossissement 5000 fois ; (b) grossissement 20000 fois ; (c) grossissement 50000 fois.

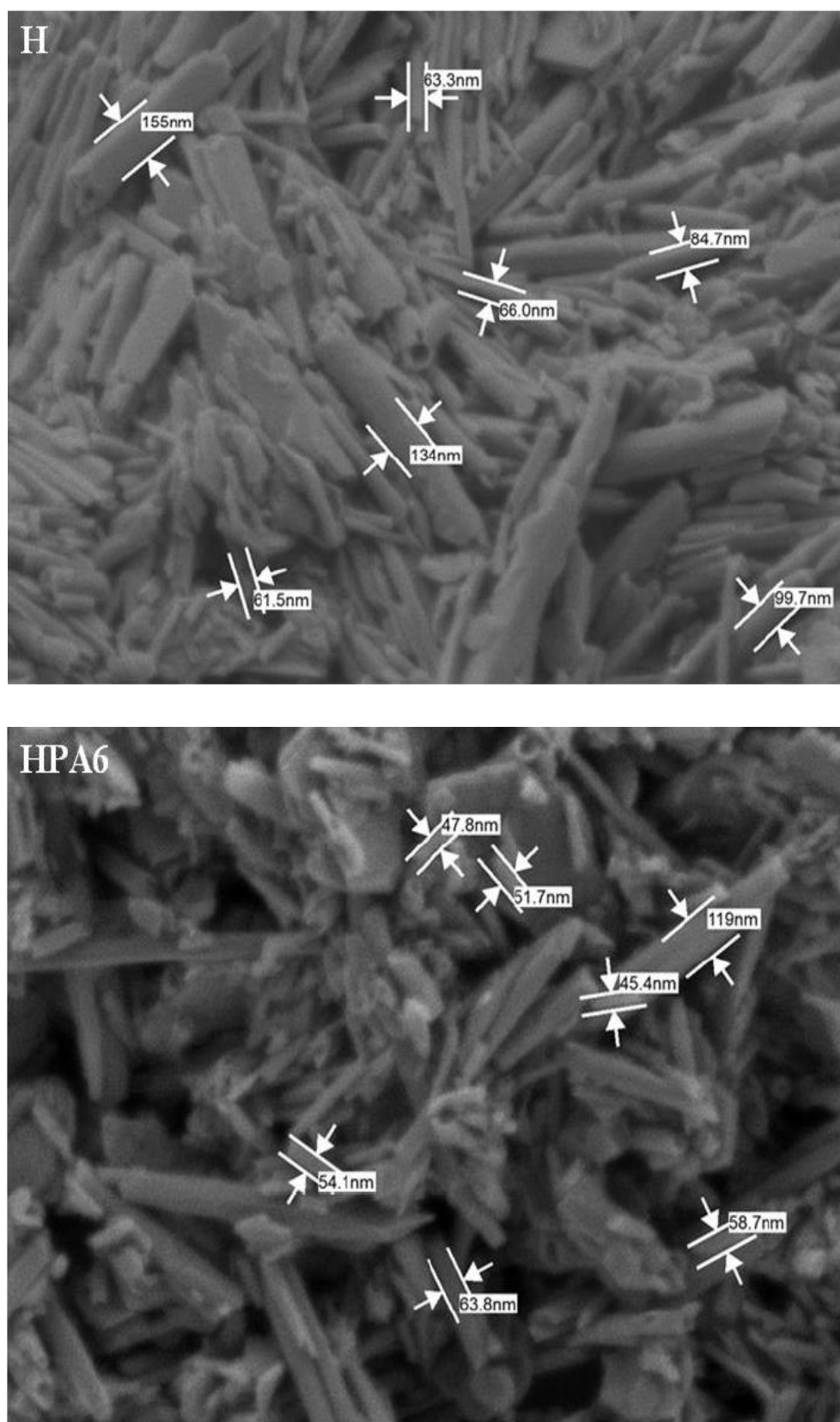


Figure II.8. Images MEB de l'halloysite non traitée, H et de HPA6.

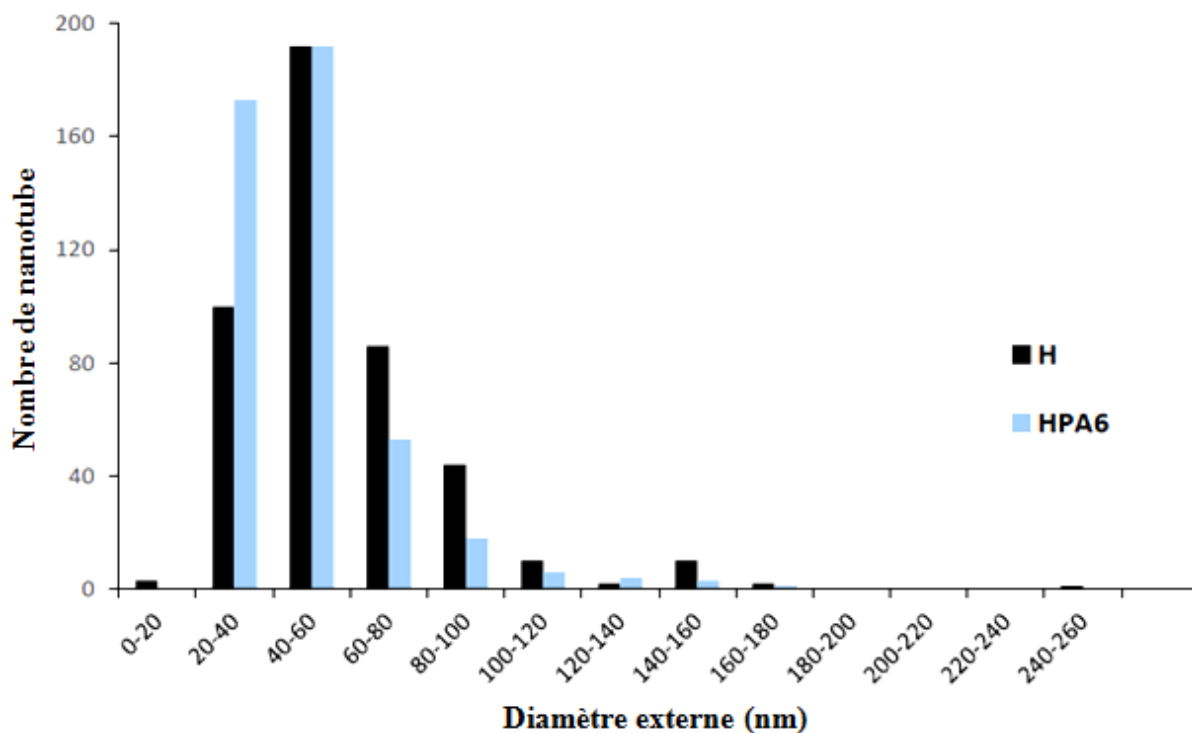


Figure II.9. Étude statistique de la distribution de fréquence du diamètre extérieur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 450 données.

Tableau II.3. Résultat statistique de la distribution de fréquence du diamètre extérieur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 450 données.

Echantillon	H	HPA6
Nombre de particules	450	450
Taille minimum	18,000	20,000
Taille maximum	251,000	173,000
Moyenne	57,449	48,367
Ecart-type	26,781	20,766
Unité	nm	nm

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

Tang et al (2011) ont montré que l'intercalation d'acide phénylphosphonique dans l'halloysite modifie sa morphologie de nanotubes à nanoplaquettes avec déroulement des nanotubes. Dans notre cas, l'insertion de l'acide phénylphosphonique a provoqué une diminution du diamètre des nanotubes sans déroulement.

La figure II.10 met en évidence une étude statistique de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes obtenue sur un échantillon de 300 données. L'examen de l'histogramme montre que le processus d'intercalation conduit à une diminution drastique de l'intervalle 0–100 nm (155 nanotubes pour H contre 71 nanotubes pour HPA6) au profit de la gamme 100–200 nm (34 nanotubes pour H contre 131 nanotubes pour HPA6). Sachant que le nombre total de nanotubes dans l'intervalle 0–200 nm est sensiblement identique pour H et HPA6, il semblerait que le déroulement des nanotubes (diminution du diamètre extérieur), au cours du processus d'intercalation, provoque aussi le raccordement de ceux de faibles longueurs, conduisant ainsi à des nanotubes de longueurs plus grandes, principalement dans l'intervalle 100–200 nm.

Le tableau II.4 présente les résultats statistiques de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes. Nous observons que la longueur moyenne des nanotubes de H et HPA6 est respectivement de 179,3 nm et 184,6 nm, c'est-à-dire que la différence n'est pas significative. L'intercalation influence essentiellement la gamme 0 nm à 200 nm sans que la distribution moyenne de la longueur, sur la totalité des nanotubes examinés, ne soit modifiée significativement.

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

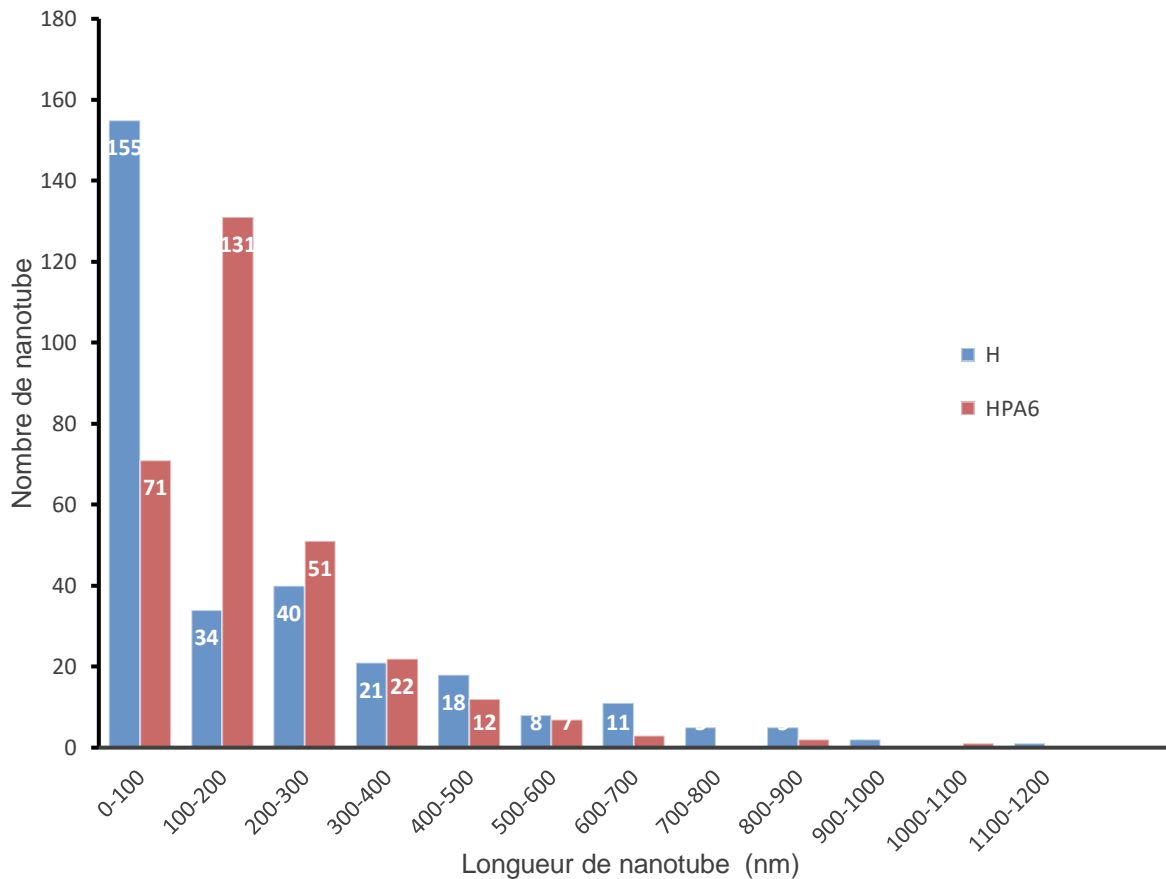


Figure II.10. Étude statistique de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 300 données.

Tableau II.4. Résultat statistique de la distribution de fréquence de la longueur des nanotubes obtenue par analyse MEB sur un échantillon de 300 données.

Echantillon	H	HPA6
Nombre de particules	300	300
Taille minimum	0,085	0,058
Taille maximum	1146,000	1069,000
Moyenne	179,287	184,643
Ecart-type	236,087	150,782
Unité	nm	nm

II.4.4. Analyse FTIR

Les spectres infrarouges ont été collectés sur un spectromètre de type Shimadzu Prestige 21, en tenant compte d'une résolution de 4 cm^{-1} et en utilisant une technique de disques pressés. Le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ a été exploré en utilisant des pastilles de KBr contenant 0,5% d'échantillon.

La figure II.11 montre les spectres infrarouges obtenus pour H, HPA1, HPA3 et HPA6. L'halloysite non traitée (H) présente des bandes à 3693 et 3620 cm^{-1} , conséquence respectivement des vibrations de valence des hydroxyles de la surface interne et des hydroxyles internes (Frost et al., 2000). La bande de déformation à 1646 cm^{-1} est due aux molécules d'eau adsorbées. Les autres bandes dans la plage $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation de Si-O-Si (Szczepanik et al., 2015). Les bandes à 693 cm^{-1} , 536 cm^{-1} et 468 cm^{-1} représentent respectivement Si-O (élongation perpendiculaire), Al-O-Si (déformation) et Si-O-Si (déformation) (Abou-el-sheer et al., 2017).

Après modification par intercalation, des changements importants sont apparus dans les courbes spectrales. La large bande dans la région $3560\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$, centrée à 3465 cm^{-1} , pourrait être due à la création d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'acide phénylphosphonique et les hydroxyles sur la surface interne de la couche octaédrique (Breen et al., 2002). La non-présence de la bande 3465 cm^{-1} , dans le spectre de l'halloysite non intercalée (Figure. II.11–H), montre que son apparition dans ceux de HPA3 et HPA6 est le signe d'une intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'espace interfoliaire de l'argile halloysitique. Ce constat a aussi été mis en évidence par la diffraction des rayons X où un décalage de la première réflexion basale vers les faibles valeurs de 2θ a été observé, avec augmentation de l'espacement basal de $7,3\text{ \AA}$ à $15,2\text{ \AA}$. Il est intéressant de relever que plus le taux d'intercalation augmente (de HPA3 à HPA6), plus la bande à 3465 cm^{-1} devient saillante. D'autres bandes associées à l'acide phénylphosphonique ont également été révélées. L'élongation P-C_{aromatique} a été ainsi mise en évidence à 1436 cm^{-1} . Les bandes de 1203 et 1166 cm^{-1} sont le résultat, respectivement, des vibrations d'élongation de P=O et P–O (Breen et al., 2002). Une comparaison entre HPA3 et HPA6 montre que les bandes à 1436 cm^{-1} , 1203 cm^{-1} et 1166 cm^{-1} augmentent progressivement en intensité au fur et à mesure que la concentration de l'agent intercalant augmente. Pour HPA1, une bande en relation avec l'acide phénylphosphonique a été mise en évidence. Il s'agit de la bande à 1203 cm^{-1} due à l'élongation de la liaison P=O. Il a été impossible d'observer d'autres bandes à cause du faible taux d'intercalation obtenu pour HPA1. Tandis qu'aucun pic,

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

synonyme d'intercalation, n'a été mis en évidence par DRX pour HPA1; la technique FTIR semble être une méthode plus sensible. Pour HPA3 et HPA6, les résultats de FTIR ont aussi été confortés par la DRX.

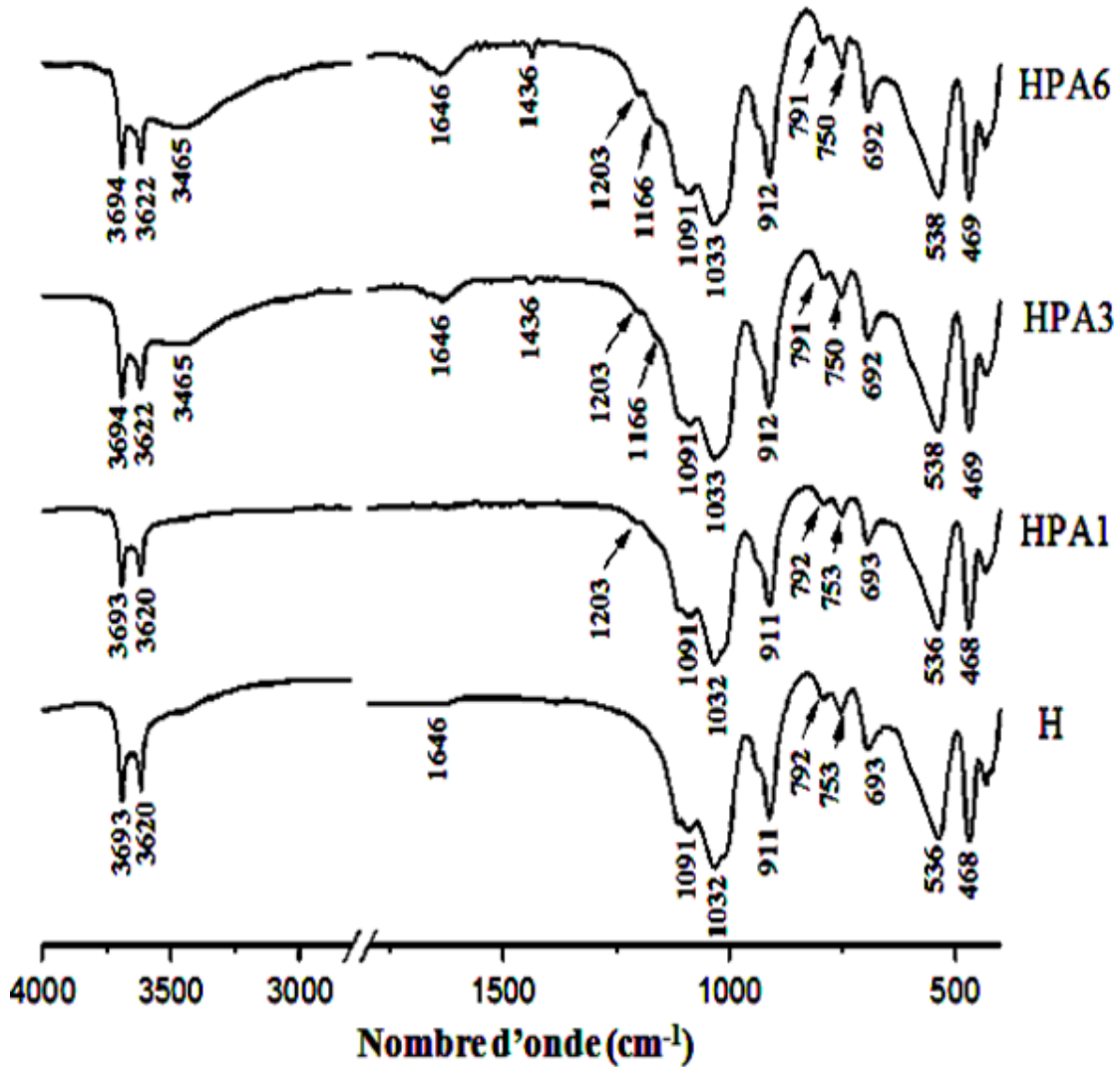


Figure II.11. Spectres FTIR de H, HPA1, HPA3, HPA6 (H : Halloysite, PA : acide phénylphosphonique, 1 : une fois CEC, 3 : trois fois CEC et 6 : six fois CEC).

II.4.5. Analyse Raman

La spectroscopie de vibration Raman fournit des informations complémentaires à la spectroscopie FTIR. Le spectre Raman de HPA6 a été enregistré à l'aide du spectromètre de type Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, utilisant un faisceau laser He-Ne de 632,8 nm.

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

Le spectre Raman de HPA6 (Figure II.12) met en évidence deux pics à 1030 cm^{-1} et 1001 cm^{-1} dus respectivement à la déformation dans le plan de l'anneau phényle (Vongsivut et al., 2010), c'est-à-dire les vibrations de déformation $\delta(\text{CCC})$ de l'acide phénylphosphonique, et la vibration de déformation de POH (Podstawka-Proniewicz et al., 2011). Ces pics sont dus à l'acide phénylphosphonique intercalé et non aux espèces de SiO_2 , puisque SiO_2 n'est pas actif dans la spectroscopie Raman (Kuschel and Polarz, 2008).

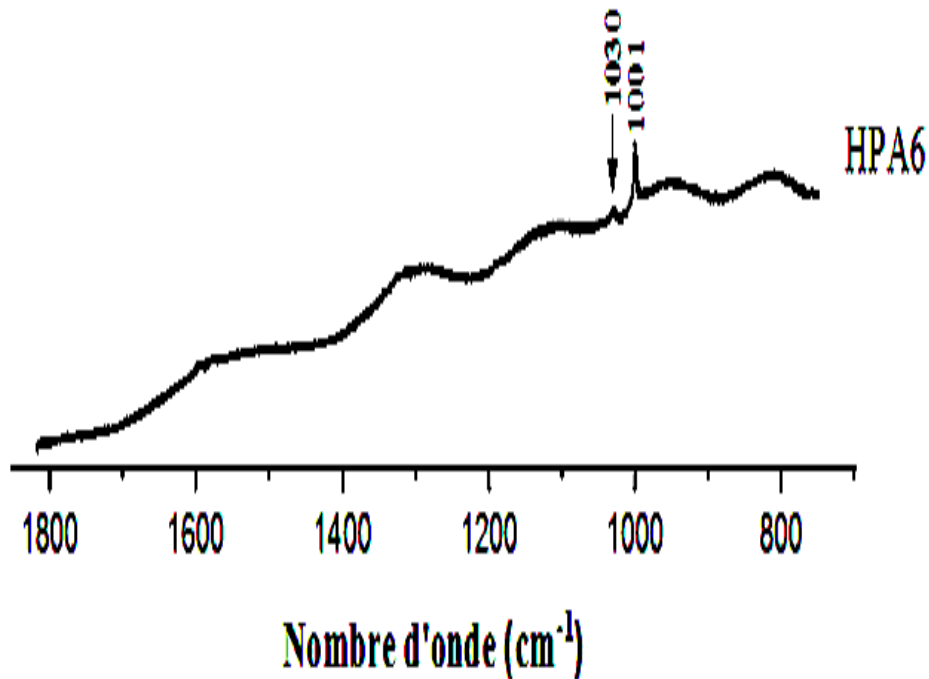


Figure II.12. Spectres Raman de HPA6.

II.4.6. Propriétés électrocinétiques

Dans la plupart des solutions contenant des particules solides dispersées, ces dernières portent une charge de surface. Cette charge de surface doit être équilibrée par la présence d'ions de signe opposé dans la solution. Le potentiel zêta, un concept crucial en science des colloïdes, permet de mesurer l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre des particules dispersées. Il offre une description détaillée du mécanisme de la dispersion, en déterminant la stabilité des suspensions grâce à la dispersion électrostatique. L'instabilité peut se matérialiser par leur agglomération. Les potentiels zêta de H et HPA6 à différents pH ont été mesurés à l'aide d'un analyseur de nanoparticules SZ-100V2 (Horiba) et sont présentés dans la figure II.13.

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

L'halloysite non traitée a un point isoélectrique autour de 2, indiquant une charge de surface neutralisée. Cela implique que la charge de surface est positive à un $\text{pH} < 2$ et négative à un $\text{pH} > 2$. Les valeurs du potentiel zêta ont diminué après intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'halloysite, par conséquent, le potentiel de HPA6 est toujours inférieur à celui de H, quel que soit le pH . Dans cet ordre d'idées, le point isoélectrique de HPA6 est inférieur à $\text{pH} 2$. Les valeurs du potentiel zêta ont également diminué après l'adsorption d'espèces organophosphorées, telles que l'acide phénylphosphonique, sur de la cellulose fonctionnalisée (Gong et al., 2022).

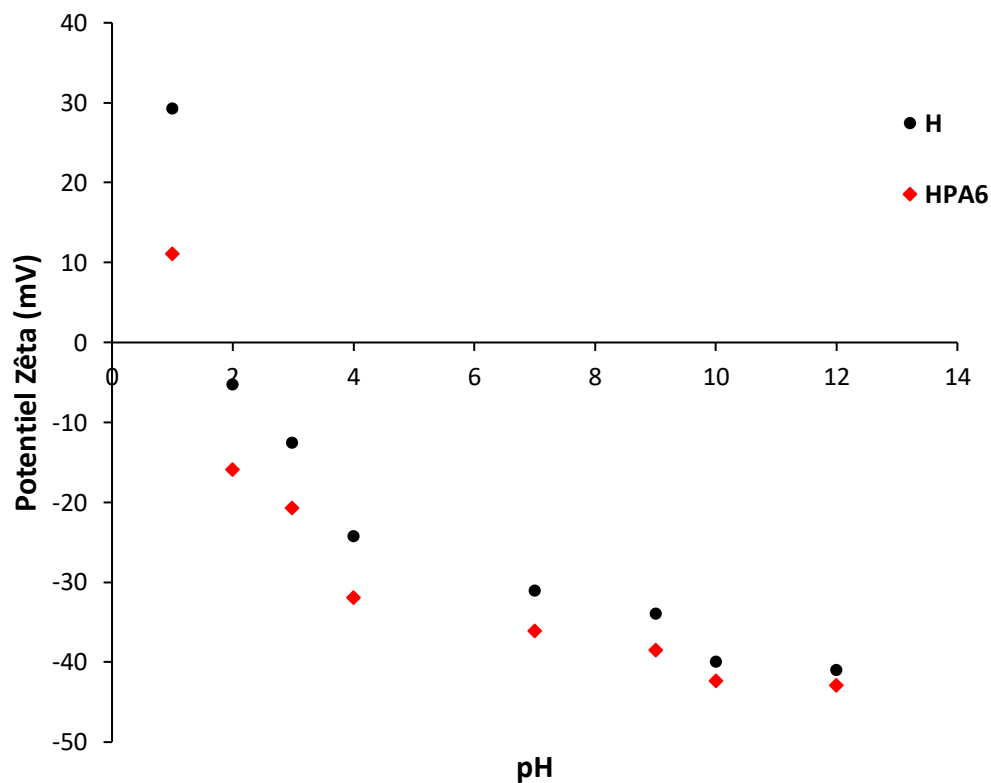


Figure II.13. Courbes du potentiel zêta en fonction du pH pour H et HPA6.

II.4.7. Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique a été réalisée par adsorption d'azote à 77 K, en utilisant le dispositif Micromeritics ASAP 2020. La Figure II.14 montre l'isotherme linéarisée de HPA6 selon le modèle de BET. Le tracé a été considéré dans l'intervalle de pressions relatives 0,08– 0,27. La surface BET de HPA6 est égale à $66,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, celle de l'halloysite non traitée étant de $63,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

Il est bien établi que le processus d'intercalation d'une argile quelconque n'entraîne pas de variation significative de la surface spécifique. Parfois, nous obtenons même une diminution. Dans une étude précédente, l'intercalation de HDTMA dans l'halloysite a mené à une diminution de la surface spécifique de $63,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ à $36,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Mehdi et al., 2018). L'agent intercalant occupait non seulement l'espace interfeuillet mais aussi les mésopores, entravant la diffusion des molécules de N_2 vers les sites d'adsorption.

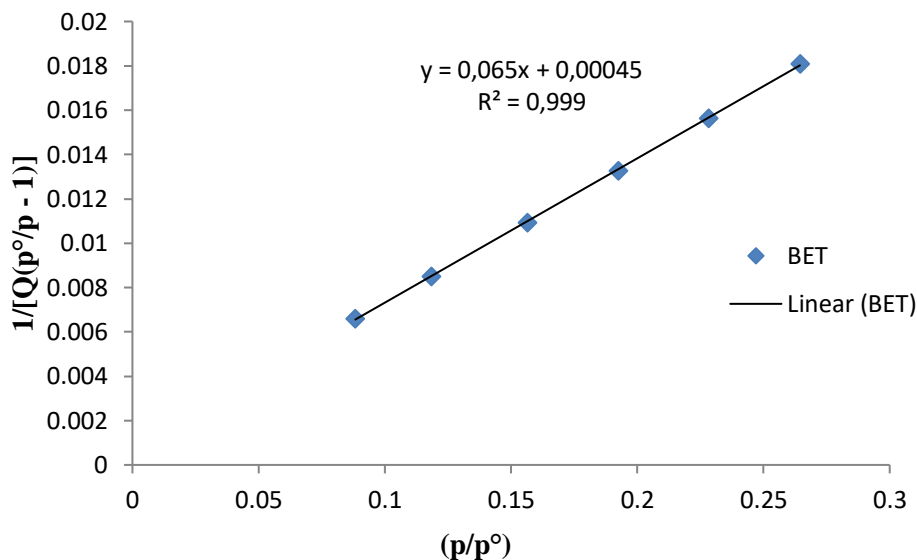


Figure II.14. Tracé de la courbe BET pour HPA6.

II.5. CONCLUSION

Nous avons synthétisé des organohalloysites en considérant trois solutions d'acide phénylphosphonique équivalentes à une concentration d'une fois, trois fois et six fois la capacité d'échange cationique de l'halloysite. L'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans le réseau de l'halloysite a été démontrée par DRX avec une augmentation de la distance basale de $7,3 \text{ \AA}$ à $15,2 \text{ \AA}$. Le taux d'intercalation a augmenté avec la concentration d'acide phénylphosphonique, ce qui a donné des fractions intercalées de 10%, 42% et 60% pour, respectivement, HPA1, HPA3 et HPA6. Le diffractogramme de HPA1 n'a pas montré de pics discernables synonymes de formation d'une phase intercalée, même si elle a été mise en évidence à travers les data obtenues. Par contre, l'interaction des molécules d'acide phénylphosphonique avec le réseau halloysitique a été vérifiée par spectroscopie FTIR pour

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

HPA1, HPA3 et HPA6, et aussi par spectroscopie Raman pour ce dernier. L'analyse thermique a révélé deux régions distinctes : 40–550 °C, pour les réactions endothermiques, et 550–1200 °C, pour les réactions exothermiques. Elle a aussi montré les étapes par lesquelles passent les molécules d'acide phénylphosphonique intercalées : libération, fragmentation et combustion. L'analyse MEB a montré, à travers une étude statistique, que l'intercalation entraîne une augmentation de 73% de la fraction des nanotubes de diamètre inférieur à 40 nm, par rapport à H, et cause une réduction de près de 20% du diamètre moyen des nanotubes examinés. Le déroulement des nanotubes (diminution du diamètre extérieur et donc du nombre de feuillets enroulés) s'expliquerait par le processus d'intercalation. Une augmentation de la distance basale de 7,3 Å à 15,2 Å entraînerait un affaiblissement de la liaison entre les feuillets et une réduction du nombre de feuillets enroulés, lesquels s'accompagnent d'une réduction du diamètre extérieur des nanotubes intercalés. Par contre, l'intercalation n'influence pas significativement la distribution moyenne de la longueur des nanotubes, même si une prolifération de ceux de longueur 100–200 nm a été observée. Les valeurs du potentiel zêta ont diminué après intercalation avec un point isoélectrique pour HPA6 inférieur à celui de l'halloysite non traitée pour lequel il est égal à 2. L'adsorption de N₂ à 77 K a montré que l'intercalation d'acide phénylphosphonique n'entraîne pas une variation significative de la surface spécifique avec des valeurs de 63,0 m² g⁻¹, pour H, et 66,1 m² g⁻¹, pour HPA6.

CHAPITRE III

ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

III.1. INTRODUCTION

L'objectif de cette section est d'étudier la possibilité d'utiliser des halloysites intercalées par l'acide phénylphosphonique dans l'adsorption de chlorhydrate de ciprofloxacine et chlorhydrate de tétracycline à partir de phases aqueuses. Dans la suite des chapitres (Chp. III et Chp. IV), nous allons les nommer ciprofloxacine et tétracycline. Plusieurs facteurs ont été envisagés, tels que le pH, le temps, la concentration de la solution, la température, la désorption par divers désorbants et la régénération de meilleur adsorbant en mettant en œuvre des cycles d'adsorption-désorption. Les travaux comprennent une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption obtenues à l'équilibre, une évaluation des propriétés thermodynamiques et une caractérisation par spectroscopie infrarouge, avant et après adsorption, afin de proposer un mécanisme d'adsorption.

III.2. ADSORPTION DE PRODUITS ANTIBIOTIQUES

III.2.1. Mode et conditions opératoires

Dans chaque expérience d'adsorption, nous utilisons 20 mg de matériau qui sont mélangés avec 20 mL de solution contenant l'antibiotique à la concentration souhaitée. Le processus se déroule dans un bain thermostaté vibrant pour garder une température stable. Une fois qu'on a l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est calculée en tenant compte de la différence entre les concentrations initiale et finale.

La relation suivante permet de déterminer la quantité adsorbée à l'équilibre (milligrammes) par unité de masse d'adsorbant (grammes) :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad \text{(III.1)}$$

Dans cette équation, C_i est la concentration initiale d'antibiotique (mg/L), C_e est la concentration à l'équilibre (mg/L), V est le volume de la solution (L) et M la quantité d'adsorbant (g).

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Dans le contexte de l'étude cinétique, nous avons substitué Q_e par Q_t et C_e par C_t , avec Q_t quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) et C_t concentration à l'instant t (mg/L).

Les détails relatifs aux conditions expérimentales sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Conditions opératoires prises en compte durant l'adsorption d'antibiotiques

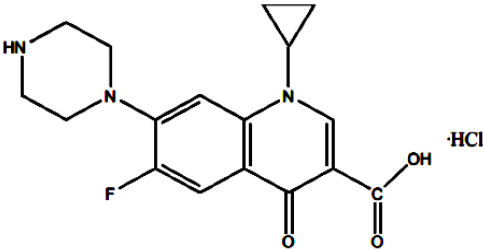
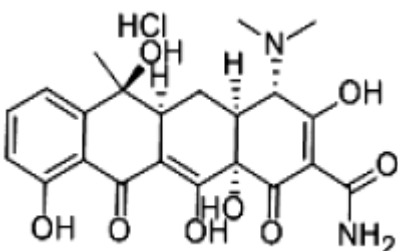
1/ pH						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)
	CIP	TC		CIP	TC	
120	150	200	1	2,2	2,2	25
				4,3	4,3	
				6,1	6,1	
				7,1	8	
				9,9	9,9	
				11,8	11,8	
2/ Cinétique						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)
	CIP	TC		CIP	TC	
3	150	200	1	6,1	6,1	25 40 55
5						
10						
15						
30						
45						
60						
120						
240						
3/ Isotherme						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)
	CIP	TC		CIP	TC	
120	25	30	1	6,1	6,1	25 40 55
	50	60				
	75	100				
	100	150				
	150	200				
	200	300				
	300	400				
Les adsorbants sont : Halloysite brute : H Halloysites intercalées par acide phénylphosphonique : HPA1, HPA3 et HPA6.						

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

III.2.2. Caractéristiques de ciprofloxacine et tétracycline

Les caractéristiques physicochimiques de la ciprofloxacine et de la tétracycline ont été compilées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Caractéristiques physicochimiques de ciprofloxacine et tétracycline.

	Chlorhydrate de ciprofloxacine (Ciprofloxacine hydrochloride)	Chlorhydrate de tétracycline (Tétracycline hydrochloride)
Abréviation	CIP	TC
N°- CAS	86393-32-0	64-75-5
Classe d'antibiotique	Fluoroquinolones	Cyclines
Forme moléculaire	$C_{17}H_{21}ClFN_3O_4$	$C_{22}H_{25}ClN_2O_8$
Masse molaire (g/mol)	385,82	480,9
pKa	$pK_{a1} = 6,1, pK_{a2} = 8,7$	$pK_{a1} = 3,26, pK_{a2} = 9,25$
Solubilité	30 g/L	50 g/L
Log Kow	0,28	-1,37
Surface polaire topologique	-	182 Å ²
Forme structurale		

III.2.3. Balayage

Le balayage implique le suivi de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Cette procédure consiste à identifier la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) associée à une absorption maximale. Pour atteindre cet objectif, nous avons fait un balayage dans la plage de 200 nm à 400 nm en employant le spectrophotomètre Specord 120 Plus d'Analytik Jena. Les résultats sont illustrés sur les figures III.1 et III.2.

Les figures III.1 et III.2 montrent que les spectres de ciprofloxacine et de tétracycline présentent plusieurs bandes d'absorption avec des pics caractéristiques, respectivement, à 277 nm et 358 nm. La présence de plusieurs bandes indique que nous sommes confrontés à des molécules complexes contenant plusieurs groupes chromophores.

Les valeurs 277 nm et 358 nm vont être exploitées, afin de générer des courbes d'étalonnage, pour chacun des antibiotiques, et serviront de référence tout au long de nos travaux.

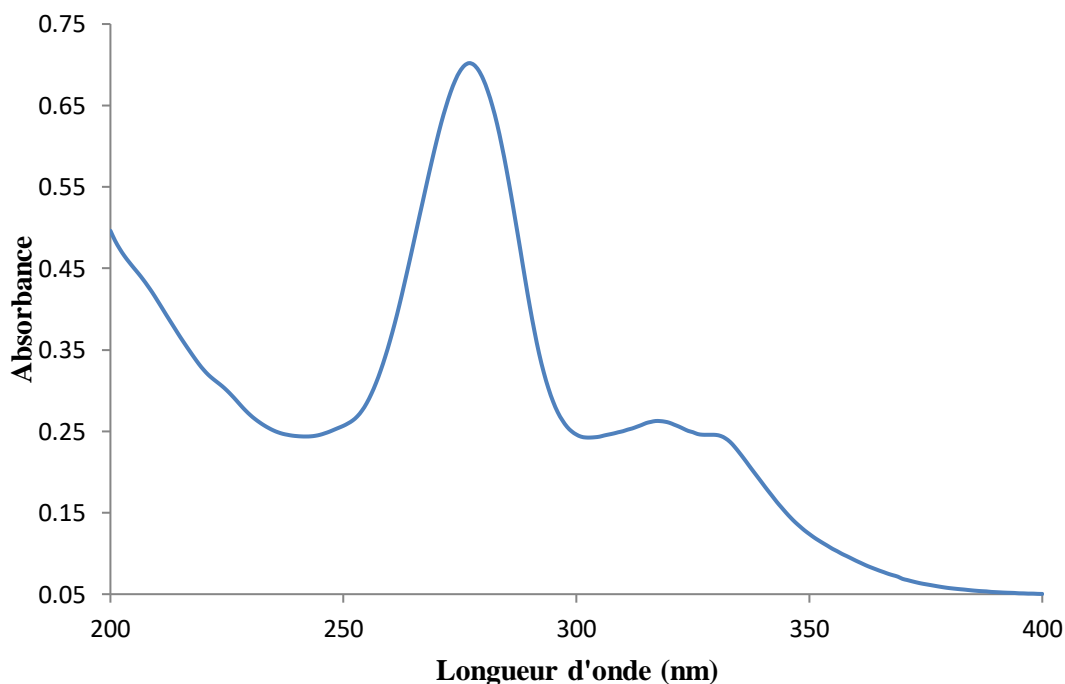


Figure III.1. Evolution de l'absorbance de CIP en fonction de la longueur d'onde.

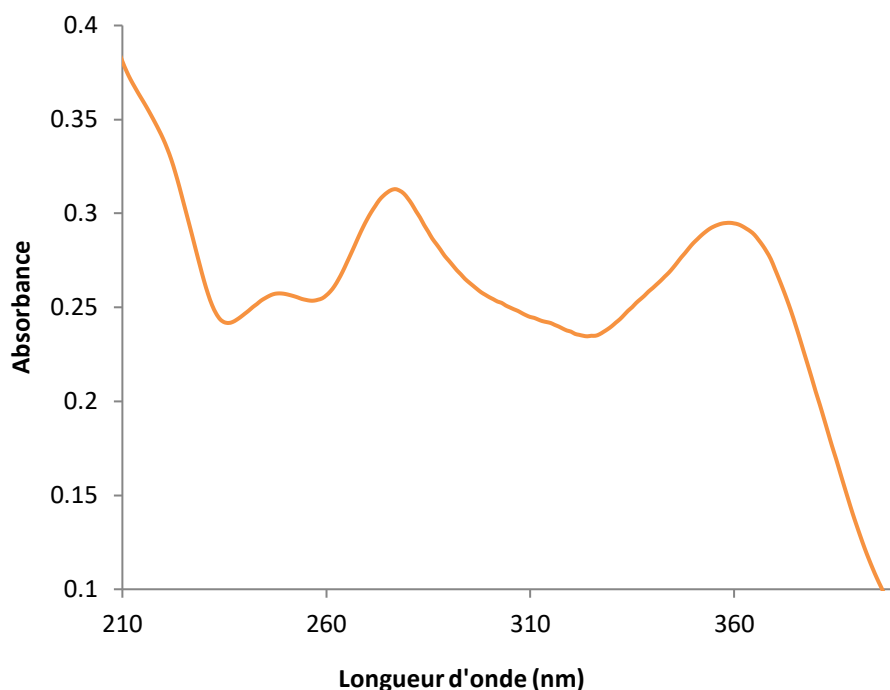


Figure III.2. Evolution de l'absorbance de TC en fonction de la longueur d'onde.

III.2.4. Courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère à une concentration bien déterminée, puis procédé à des dilutions successives pour obtenir des solutions de travail. Nous avons employé des solutions de 1 mg/L à 10 mg/L, pour ciprofloxacine, et de 5 mg/L à 30 mg/L, pour tétracycline. Ces différentes solutions ont été soumises, par la suite, à une analyse à l'aide du spectrophotomètre. Les courbes d'étalonnage correspondantes sont illustrées sur les figures III.3 et III.4.

La variation de l'absorbance se présente de manière linéaire pour les deux antibiotiques, et des coefficients de détermination (R^2) égaux à 0,999 et 0,998 ont été obtenus, respectivement, pour ciprofloxacine et tétracycline.

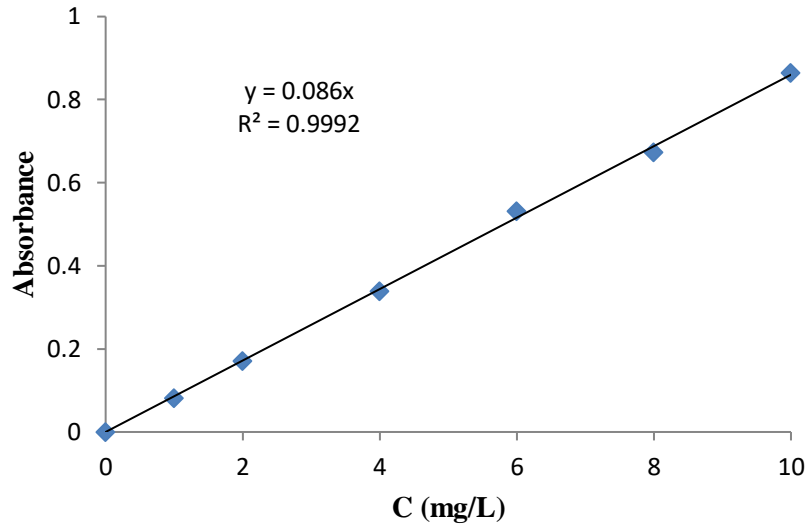


Figure III.3. Établissement de la courbe d'étalonnage de ciprofloxacin (277 nm).

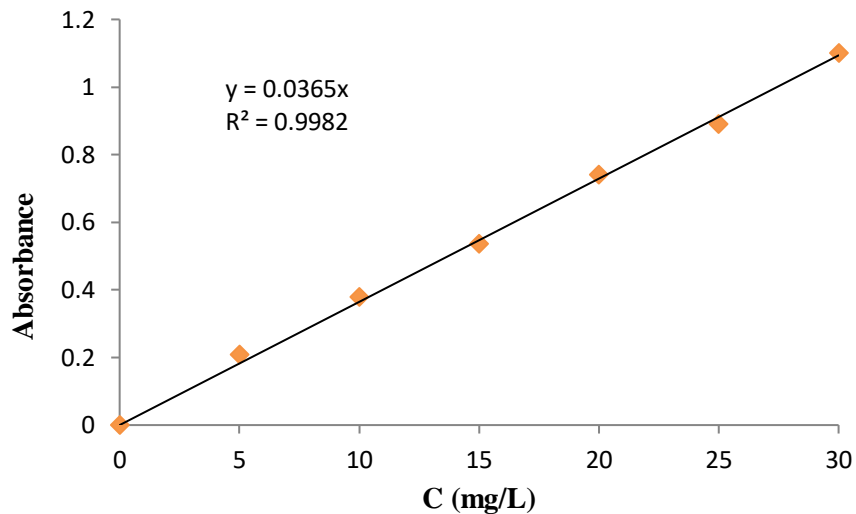


Figure III.4. Établissement de la courbe d'étalonnage de tétracycline (358 nm).

III.2.5. Spéciation et effet du pH

III.2.5.1. Ciprofloxacin

Comme le présente la figure III.5, la molécule de CIP est amphotère et contient un groupe carboxylique, acide, et un groupe pipérazine, basique, correspondant respectivement à des valeurs de pKa de 6,1 et 8,7. CIP peut se présenter sous forme cationique ($\text{pH} < 6,1$, CIP^+), zwitterionique (pH entre 6,1 et 8,7, CIP^\pm) et anionique ($\text{pH} > 8,7$, CIP^-), en fonction du pH de la solution (Ji et al., 2021).

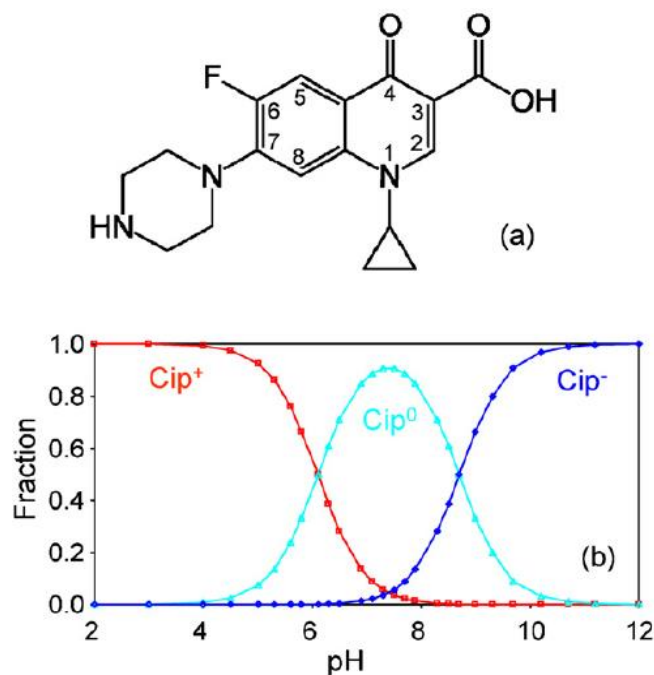


Figure III.5. Représentation de la structure moléculaire de ciprofloxacine (a) et illustration de la spéciation de ciprofloxacine en relation avec le pH (b).

L'influence du pH a été prise en compte dans la plage 2–12, pour les matériaux H et HPAX. L'adsorption augmente jusqu'au pH 6 et diminue ensuite progressivement (Figure III.6). Pour HPA6, elle passe de 18 mg g⁻¹ à 52 mg g⁻¹. L'adsorption significative à pH 6,1 serait due à la contribution de la composante hydrophobe dans l'interaction entre CIP et HPAX. L'interaction hydrophobe a souvent été impliquée dans l'adsorption de CIP (Hongswat et al., 2014 ; Hu et al., 2023). L'adsorption assez importante, en dehors de la gamme zwitterionique, montre que la fixation de CIP pourrait être gouvernée par d'autres mécanismes. Des recherches antérieures ont montré que le mécanisme de rétention de CIP est aussi régi par des liaisons hydrogène entre le groupe carboxyle de ciprofloxacine et le groupe hydroxyle d'un nanocomposite (Li et al., 2018). L'adsorption de CIP par HPA6 est minimale à un pH de 2,2 (Figure III.6) alors que sa charge de surface est négative avec un potentiel zêta d'environ -17 mV (§. II.4.6.), et que la fraction positive de CIP est de 100 % (CIP⁺), sur la base de sa spéciation (Figure III.5b). La combinaison de la capacité d'adsorption, de la charge de surface de HPA6 et de la spéciation de CIP, à un pH de 2,2, démontre que l'interaction électrostatique ne peut pas jouer un rôle significatif dans l'adsorption de CIP par HPA6. Dans cet ordre d'idées, l'interaction entre CIP et les halloysites intercalées pourrait être régie, à la fois, par la composante hydrophobe et la liaison hydrogène.

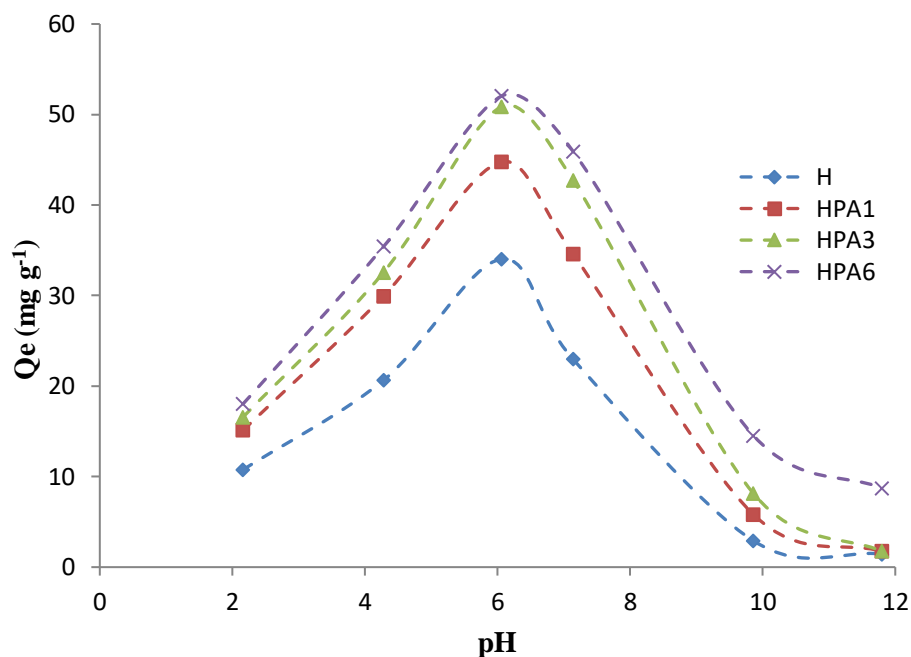


Figure III.6. Influence du pH sur la capacité d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPAX.

III.2.5.2. Tétracycline

D'après la figure III.7, la tétracycline est aussi une molécule amphotère ayant trois valeurs de pka et plusieurs groupes fonctionnels ionisables à différentes valeurs de pH. Les espèces de TC sont TCH_3^+ à $pH < 3,3$, TCH_2 à $3,3 < pH < 7,7$, TCH^- à $7,7 < pH < 9,7$ et TC^{2-} à $pH > 9,7$ (Chang et al., 2015). La complexité de la molécule de tétracycline fait en sorte que plusieurs groupes fonctionnels pourraient être impliqués dans un processus d'adsorption.

Le pH de la solution est un paramètre important qui influence la capacité d'adsorption de HPA6. Pour cette étude particulière, le pH initial a été fixé entre 2,2 et 11,8. La figure III.8 montre l'effet du pH sur l'adsorption de tétracycline par H et HPA6. La capacité d'adsorption de TC par HPA6 a augmenté de 40 mg g^{-1} à $66,1 \text{ mg g}^{-1}$, entre un pH de 2,2 à 6,1, et a diminué de $66,1 \text{ mg g}^{-1}$ à $29,2 \text{ mg g}^{-1}$, entre un pH de 6,1 à 11,8. La figure III.8 montre également que la capacité d'adsorption de tétracycline par HPA6, la plus élevée, se situe entre pH 4 et pH 7, ce qui signifie qu'il existe une interaction entre HPA6 et la tétracycline zwitterionique. Ces résultats suggèrent qu'une interaction hydrophobe régit, entre autres, les propriétés adsorptives de HPA6 vis-à-vis de tétracycline (Kim et al., 2020).

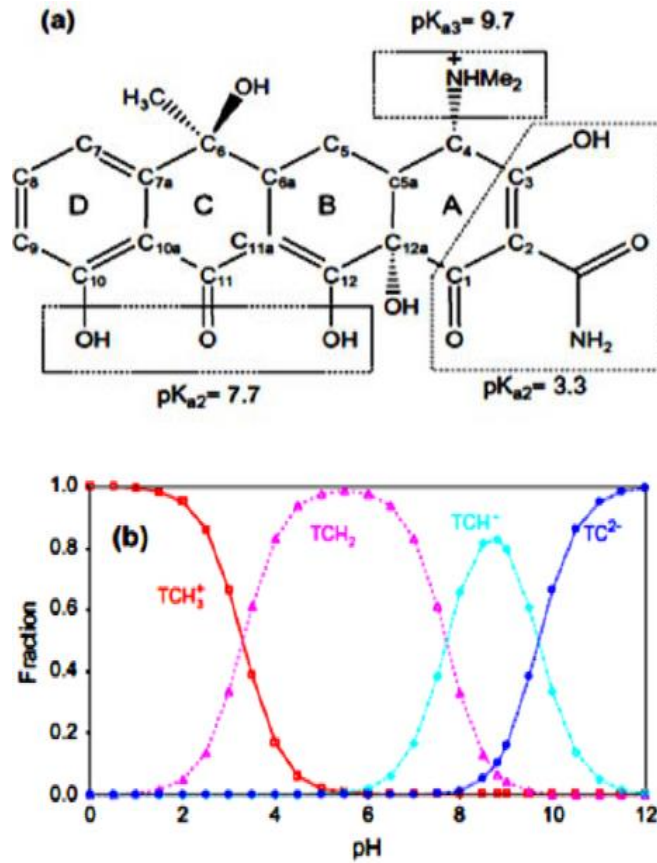


Figure III.7. Représentation de la structure moléculaire de tétracycline (a) et illustration de la spéciation de tétracycline en relation avec le pH (b).

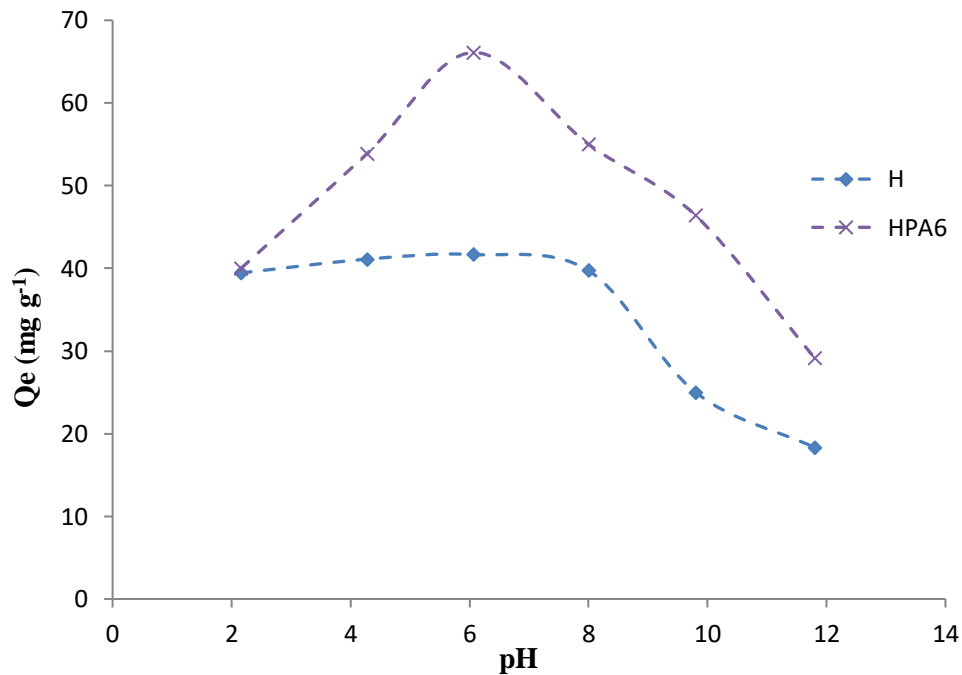


Figure III.8. Influence du pH sur la capacité d'adsorption de tétracycline par H et HPA6.

Dans le cas de l'halloysite non traitée, H, l'adsorption reste pratiquement constante sur un intervalle de pH, à savoir entre 2 et 8, par la suite, elle diminue. Ce palier entre les pH 2 et 8 indiquerait que la spéciation de TC influence peu son adsorption par l'halloysite non modifiée. La diminution ultérieure, entre pH 8 et 12, s'explique par l'inversion de la charge de lumen qui passe de positive à négative, la charge de TC étant aussi négative.

III.2.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption concerne l'analyse de la vitesse à laquelle des molécules d'une substance se fixent à la surface d'un matériau donné. Plusieurs facteurs influent sur cette cinétique, notamment la nature du matériau adsorbant, la concentration des espèces à être adsorbées, la température et les interactions moléculaires. Une compréhension approfondie de la cinétique est essentielle pour optimiser la conception des systèmes d'adsorption, garantissant ainsi leur efficacité et leur durabilité (Alrefaee et al., 2023).

Les figures III.9a,b et III.10a,b illustrent la variation de la quantité adsorbée de CIP et de TC en relation avec la durée d'agitation et la température.

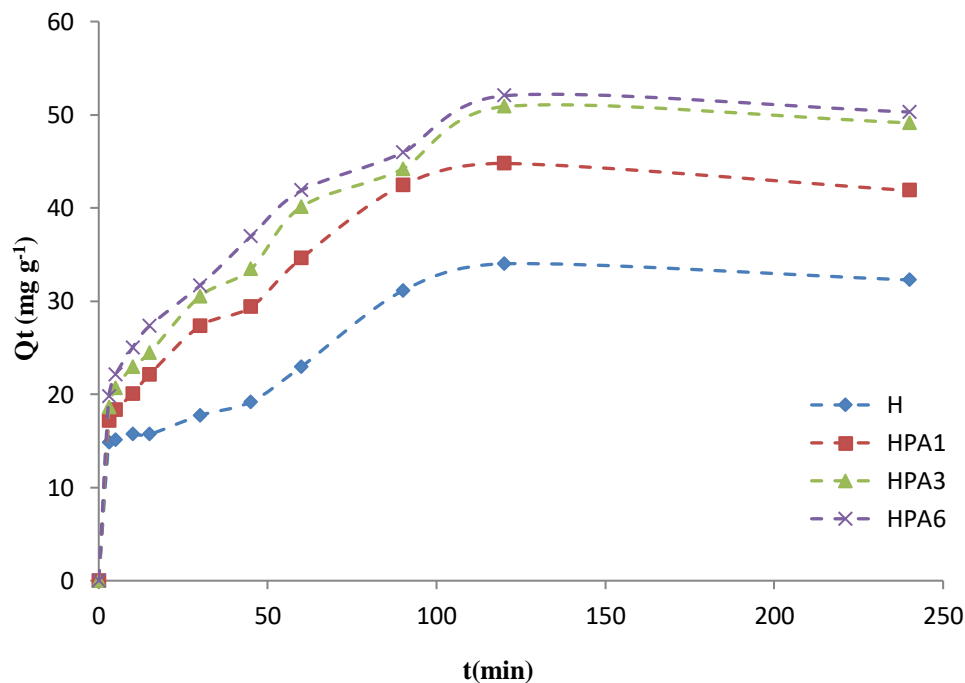


Figure III.9a. Quantité adsorbée en fonction du temps de CIP par H et HPAx à température ambiante.

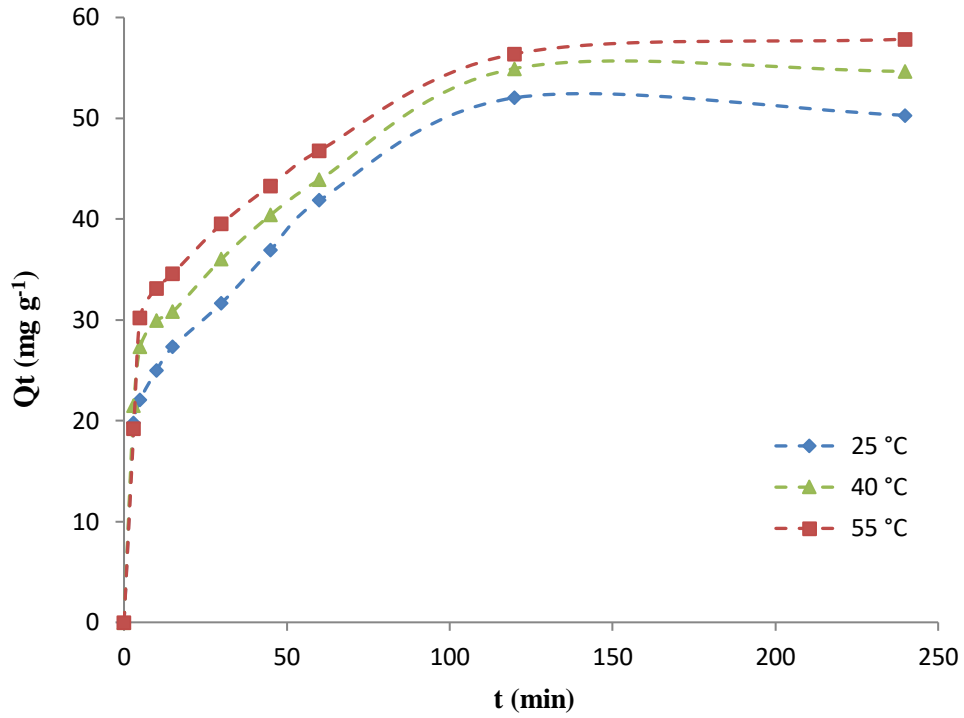


Figure III.9b. Quantité adsorbée en fonction du temps de CIP par HPA6 à différentes températures.

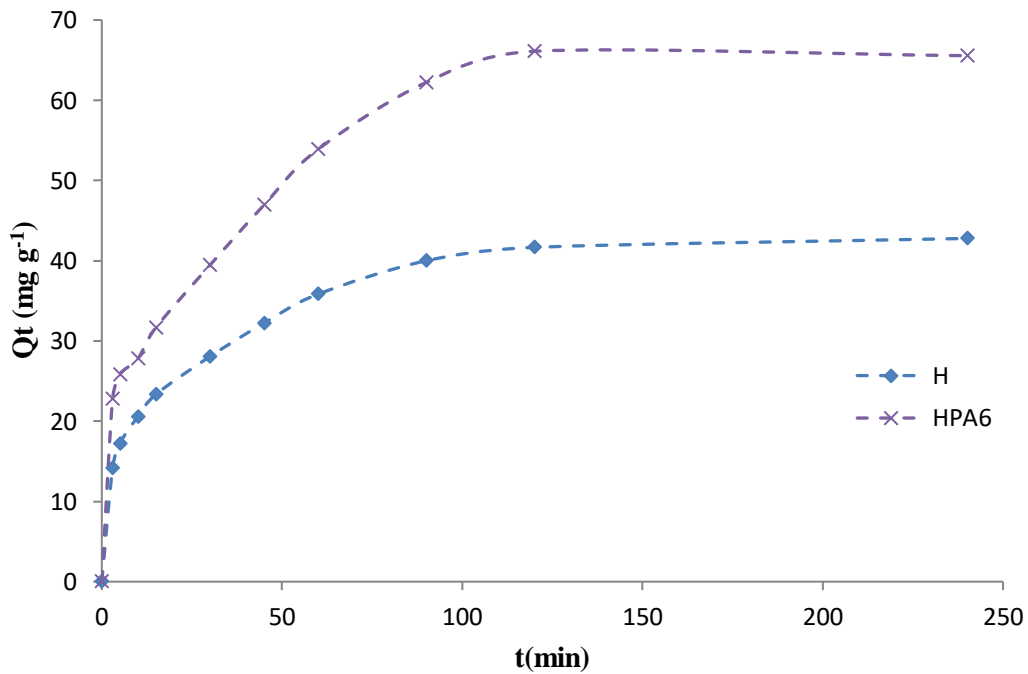


Figure III.10a. Quantité adsorbée en fonction du temps de TC par H et HPA6 à température ambiante.

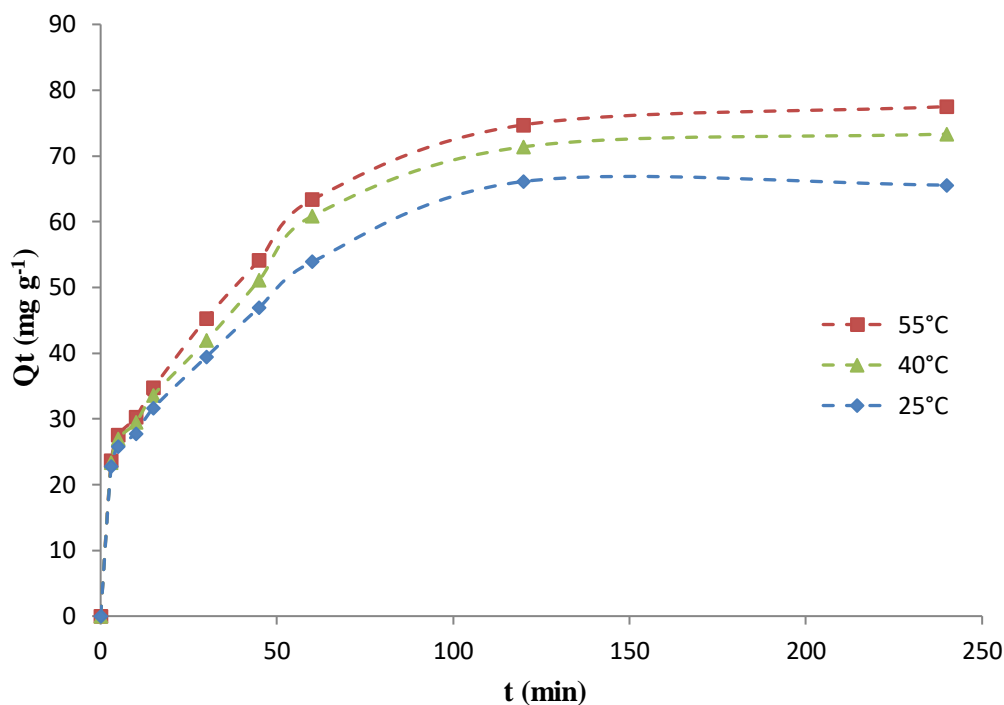


Figure III.10b. Quantité adsorbée en fonction du temps de TC par HPA6 à différentes températures.

L'adsorption de CIP et TC est rapide pendant les vingt premières minutes, puis diminue graduellement et atteint un plateau à 120 minutes. À partir de 120 minutes, la quantité adsorbée ne change pas de manière notable. La cinétique rapide aux premiers temps de contact est due à la disponibilité de multiples sites d'adsorption sur la surface de HPAX. Une période de 120 minutes semble être suffisante pour atteindre l'équilibre dans divers systèmes contaminant-matériau tels que RB5-carbonate (Mahrez et al., 2015), métaux lourds-biosorbant (Larbi et al., 2019) et rouge Congo-halloysite désaluminée (Bessaha et al., 2019). La quantité adsorbée augmente proportionnellement au taux d'intercalation. La figure III.9a illustre cette dépendance durant l'adsorption de CIP à une température de 25 °C. Nous observons ainsi la séquence suivante : HPA6 présente une adsorption supérieure à HPA3, elle-même supérieure à HPA1 laquelle est supérieure à H. De plus, la quantité de CIP adsorbée augmente à mesure que la température augmente. En prenant HPA6 comme exemple (Figure III.9b), la quantité adsorbée augmente de 52,03 mg/g à 56,39 mg/g en passant de 25 °C à 55 °C.

Nous avons tenu compte uniquement de H et HPA6, pour l'adsorption de TC. HPA6 adsorbe nettement plus que H (Figure III.10a). Par ailleurs, l'adsorption de TC par HPA6

augmente en fonction de la température (Figure III.10b), à l'instar de ce qui s'est passé pour CIP.

III.2.7. Modélisation de la cinétique

Afin de modéliser la cinétique d'adsorption de CIP et TC, nous avons examiné plusieurs modèles. Ces derniers se scindent en deux catégories : (1) les modèles de cinétique de réaction d'adsorption, tels que le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre, qui évaluent la vitesse d'adsorption; (2) les modèles de cinétique de diffusion, tels que la diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich, qui se concentrent sur les mécanismes de diffusion à l'intérieur de particules adsorbantes.

III.2.7.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle est régulièrement employé pour modéliser la cinétique d'adsorption dans des systèmes solide-liquide. Il permet de prévoir comment la concentration du soluté change avec le temps, lorsqu'il est adsorbé sur une surface solide. Le modèle peut être représenté sous la forme suivante (Lagergren, 1898):

$$dQ_t / dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.2})$$

Où : $Q_t = 0$ à $t = 0$.

L'intégration de l'équation III.2 peut être réalisée de la manière suivante :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{III.3})$$

Dans cette relation, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_t est la quantité adsorbée à un moment donné (mg/g), K_1 est la constante de vitesse (min^{-1}) et t est le temps (min).

Si nous supposons que la réaction cinétique suit un modèle de pseudo-premier ordre, alors la représentation de $\log (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps aboutit à une ligne droite, avec une pente de $-K_1/2.303$ et une ordonnée à l'origine correspondant à $\log (Q_e)$. Les détails des paramètres de cette linéarisation sont disponibles dans les tableaux III.3 et III.4.

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.3. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAx, calculés en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{eexp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	34,01	24,22	0,018	0,818
HPA1	25	44,76	34,64	0,025	0,912
HPA3	25	50,87	34,23	0,018	0,987
HPA6	25	52,03	33,62	0,018	0,994
	40	54,94	31,72	0,017	0,980
	55	56,39	31,47	0,020	0,939

Tableau III.4. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, calculés en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{eexp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	41,66	30,48	0,029	0,983
HPA6	25	66,11	47,04	0,021	0,987
	40	71,38	54,00	0,024	0,964
	55	74,72	56,94	0,024	0,979

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Le modèle de pseudo-premier ordre a donné lieu à un écart significatif entre les quantités adsorbées théoriques et expérimentales pour ciprofloxacine et tétracycline, démontrant l'inadaptation de ce modèle (Tableaux III.3 et III.4). Les valeurs de R^2 sont aussi peu fiables pour l'adsorption de CIP par H et HPA1.

III.2.7.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay (1999) ont décrit le modèle de pseudo-deuxième ordre à l'aide de la relation ci-dessous :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

Après l'intégration de l'équation III.4, et en tenant compte de la condition initiale $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation résultante peut s'écrire de la manière suivante :

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{III.5})$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

La vitesse initiale d'adsorption, notée h , est définie, quand le temps t tend vers 0, comme suit :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.6})$$

Les valeurs de Q_e , K_2 et h sont déduites à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphique linéaire t/Q_t en fonction de t . Les paramètres cinétiques correspondants sont répertoriés dans les tableaux III.5 et III.6.

L'ajustement des données cinétiques avec l'équation de pseudo-second ordre est satisfaisant. Les tracés de t/Q_t en fonction de t ont conduit à des lignes droites avec des valeurs de $R^2 \geq 0,98$. L'écart entre les valeurs calculées et expérimentales est globalement inférieur à 10%, pour CIP, et relativement faible, pour TC. L'adéquation du modèle du pseudo-second ordre dans la prédiction des données de CIP indique que l'interaction CIP–organohalloysite est la composante clé influençant l'adsorption de CIP par HPAX (Gonzalez-Hourcade et al., 2022). Il en est de même pour l'adsorption de TC par H et HPA6 (Lui et al., 2012). Ce modèle indique que l'adsorption est conditionnée par l'interaction adsorbat–adsorbant.

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.5. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAx, obtenus en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	h mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	K ₂ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²
H	25	34,01	35,71	2,040	0,0016	0,975
HPA1	25	44,76	45,45	3,512	0,0017	0,989
HPA3	25	50,87	52,63	3,601	0,0013	0,990
HPA6	25	52,03	55,55	4,320	0,0014	0,993
	40	54,94	58,82	5,190	0,0015	0,994
	55	56,39	62,50	5,469	0,0014	0,996

Tableau III.6. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	h mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	K ₂ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²
H	25	41,66	45,45	3,636	0,0018	0,997
HPA6	25	66,11	71,43	4,717	0,0009	0,993
	40	71,38	83,33	4,783	0,0007	0,993
	55	74,72	83,33	4,926	0,0007	0,994

III.2.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est principalement employé pour caractériser les phénomènes d'adsorption dans des matériaux poreux. Ce modèle a été énoncé par Weber et Morris (1963) pour décrire comment l'adsorption est influencée par la diffusion à l'intérieur des particules. Selon leur proposition, lorsque la diffusion intra-particulaire est le processus prédominant, la rétention d'un adsorbat (Q_t) évolue de manière linéaire en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$), comme illustré dans l'équation suivante :

$$Q_t = K_{id} . t^{1/2} + l \tag{III.7}$$

Dans cette équation, Q_t représente la quantité d'adsorbat retenue à un moment donné, t est le temps, K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) et l est l'épaisseur de la couche limite.

Ce modèle est habituellement utilisé pour comprendre et prédire la cinétique de l'adsorption dans des systèmes poreux, en particulier lorsque la diffusion à l'intérieur des particules joue un rôle essentiel dans le processus. Les paramètres cinétiques correspondants sont répertoriés dans les tableaux III.7 et III.8.

Tableau III.7. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAx, obtenus en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de diffusion intra-particulaire			
		Q_{eexp} (mg /g)	K_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)	l (mg /g)	R^2
H	25	34,01	1,317	11,32	0,888
HPA1	25	44,76	2,885	11,24	0,983
HPA3	25	50,87	3,407	12,09	0,975
HPA6	25	52,03	3,494	13,80	0,989
	40	54,94	3,025	20,01	0,991
	55	56,39	2,598	23,55	0,909

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.8. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de diffusion intra-particulaire			
		Q_{eexp} (mg /g)	K_{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	l (mg /g)	R^2
H	25	41,66	3,325	10,01	0,998
HPA6	25	66,11	5,196	12,30	0,986
	40	71,38	6,136	10,78	0,976
	55	74,72	6,611	10,36	0,987

L'hypothèse d'une diffusion intra-particulaire des molécules de CIP et TC dans les pores des halloysites intercalées est réelle. Les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ (Eq. III.7) ont donné trois parties linéaires. La première reflète le transport externe de masse, la deuxième permet d'accéder à la diffusion intra-particulaire et la troisième illustre la saturation de la surface. Pour les échantillons intercalés, des valeurs de R^2 appropriées ont été obtenues (Tableaux III.7 et III.8). Les valeurs de la constante de diffusion intra-particulaire (K_{id}) diminuent avec l'augmentation de la température pour CIP, révélant un obstacle à la diffusion dans les pores. A l'opposé, les valeurs de K_{id} augmentent avec la température pour TC, révélant un phénomène inverse. Un comportement contradictoire a aussi été relevé pour l'évolution de l'épaisseur de la couche limite en fonction de la température. Quand bien même nous avons affaire au même matériau, HPA6, son comportement diffusionnel diffère entre CIP et TC, car ce sont deux molécules complexes faisant appel à différents groupements fonctionnels.

III.2.7.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich a été développé pour décrire les cinétiques d'adsorption, en particulier lorsque la surface du matériau adsorbant est hétérogène. Ce modèle est

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

particulièrement utile lorsque l'adsorption est favorisée par une augmentation de température. Le modèle s'exprime généralement par l'équation suivante :

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{III.8})$$

Chien et Clayton (1980) ont supposé $\alpha\beta t \gg 1$, pour simplifier le modèle. En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$, à $t = t$, l'équation résultante peut s'écrire de la manière suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III.9})$$

Dans cette équation, Q_t est la quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}), α est la vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) et β est la constante de désorption (g mg^{-1}).

Les paramètres cinétiques correspondants sont répertoriés dans les tableaux III.9 et III.10.

Tableau III.9. Résultats de l'adsorption de CIP par H et HPAx, obtenus en utilisant le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		Q_{eexp} (mg/g)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	R^2
H	25	34,01	17,3158253	0,10436235	0,918
HPA1	25	44,76	21,6049265	0,07112376	0,919
HPA3	25	50,87	23,6492496	0,06176652	0,926
HPA6	25	52,03	26,5444329	0,06203474	0,942
	40	54,94	33,6978607	0,06317119	0,953
	55	56,39	35,6346097	0,05920663	0,965

Tableau III.10. Résultats de l'adsorption de TC par H et HPA6, obtenus en utilisant le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		Q _{eexp} (mg /g)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	R ²
H	25	41,66	20,54	0,069	0,977
HPA6	25	66,11	29,02	0,045	0,940
	40	71,38	29,96	0,039	0,943
	55	74,72	30,78	0,036	0,952

L'équation d'Elovich s'applique pour l'adsorption de TC par H et HPA6 et pour CIP par HP6. Ce modèle s'applique ainsi pour le meilleur adsorbant, HPA6, quel que soit le produit pharmaceutique. La validité du modèle indique qu'on a affaire à une interaction active énergétiquement. Les valeurs de β de HPA6 sont plus grandes pour CIP, en comparaison avec TC. Ceci indique que la désorption de CIP à partir de HPA6 serait plus aisée, comparativement à TC.

III.2.8. Isothermes d'adsorption

Les isothermes à l'équilibre d'adsorption de CIP par H, HPA1, HPA3 et HPA6 et TC par H et HPA6 sont présentées respectivement dans les figures III.11a,b et III.12. Les isothermes obtenues sont en forme de L, ce qui indique qu'il n'y a pas de compétition notable entre les molécules de CIP, ou TC, et l'eau pour l'occupation des sites d'adsorption. La quantité adsorbée augmente avec la température quel que soit l'adsorbant choisi. HPA6 a ainsi adsorbé 58,7 mg g⁻¹ et 75,0 mg g⁻¹ de CIP, respectivement à 25 °C et 55 °C, et 87,2 mg g⁻¹ et 103,3 mg g⁻¹ de TC, dans le même intervalle de températures. Ceci prouve que l'interaction entre CIP ou TC et l'halloysite intercalée serait un processus activé.

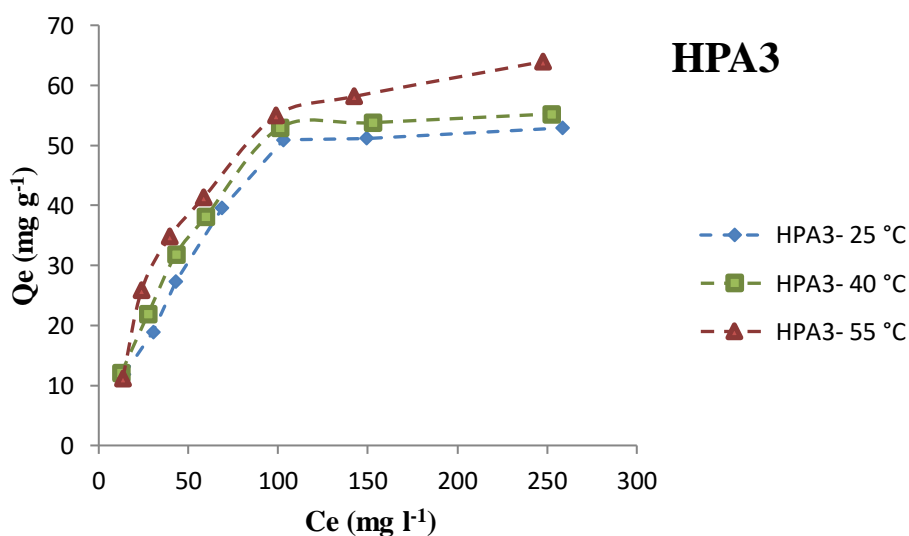
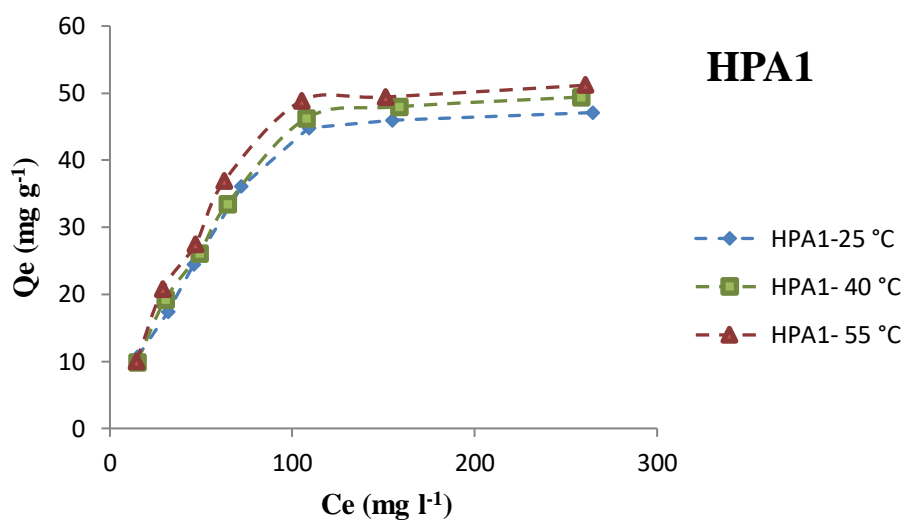
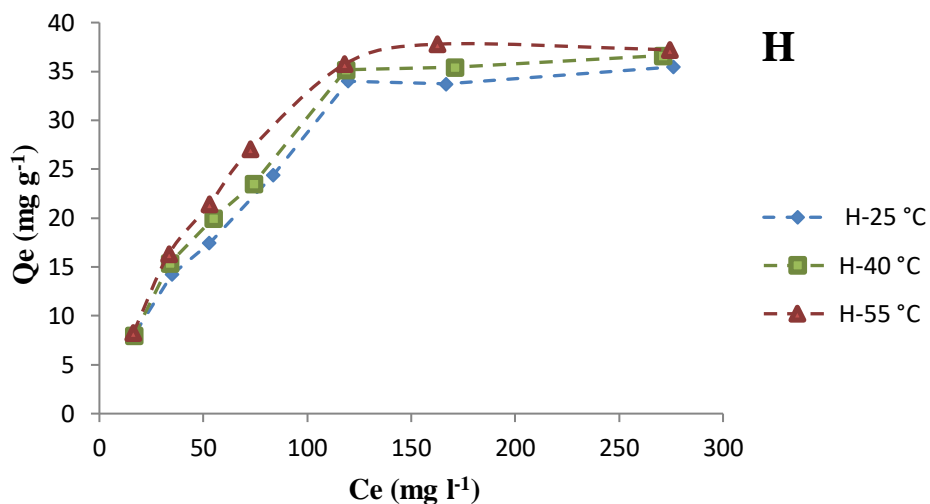


Figure III.11a. Isothermes d'adsorption de CIP par H, HPA1 et HPA3.

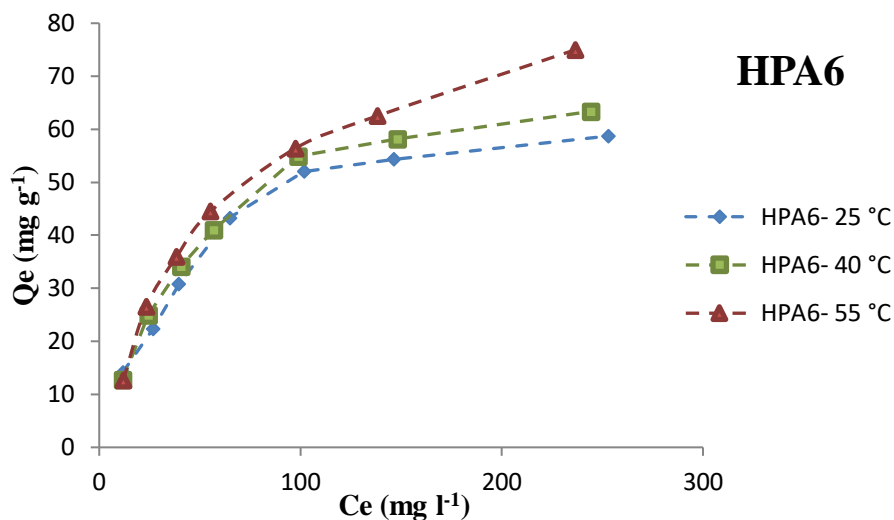


Figure III.11b. Isothermes d'adsorption de CIP par HPA6.

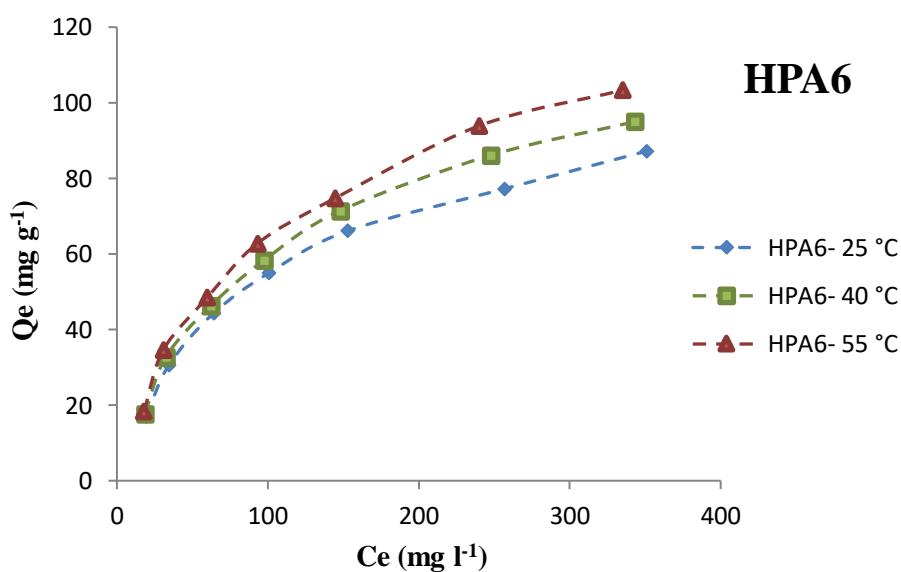
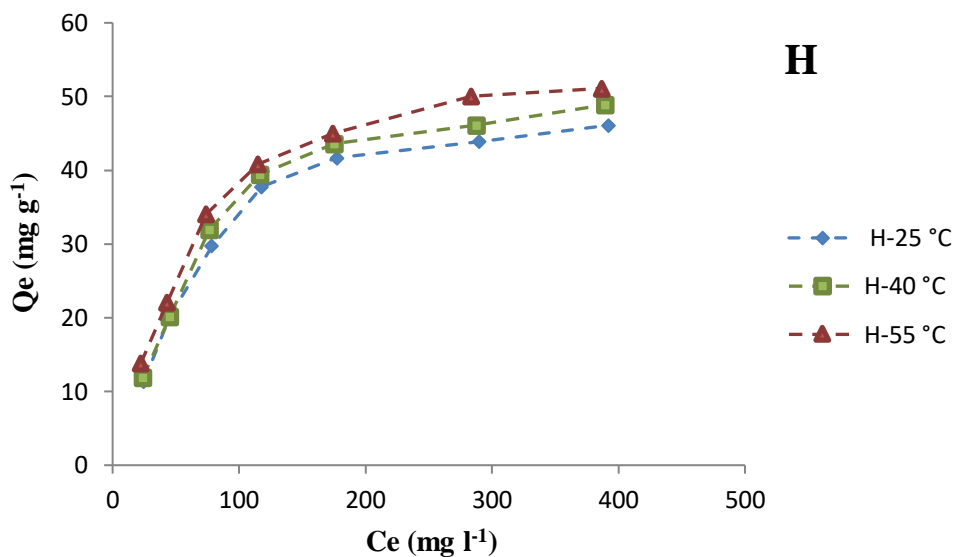


Figure III.12. Isothermes d'adsorption de TC par H et HPA6.

III.2.9. Affinité d'adsorption

Les affinités à 55 °C de H et des HPAx, pour CIP, et H et HPA6, pour TC, sont représentées sur les figures III.13 et III.14.

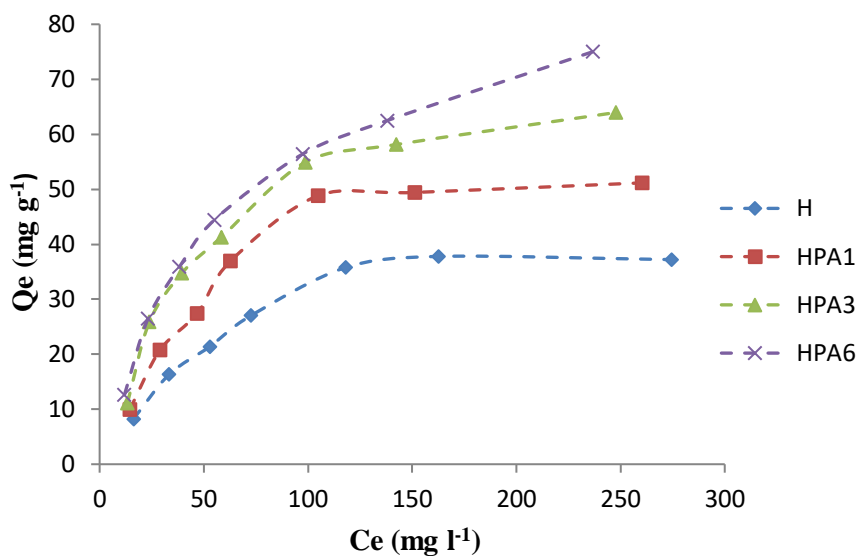


Figure III.13. Affinité d'adsorption de CIP par H, HPA1, HPA3 et HPA6, à 55 °C.

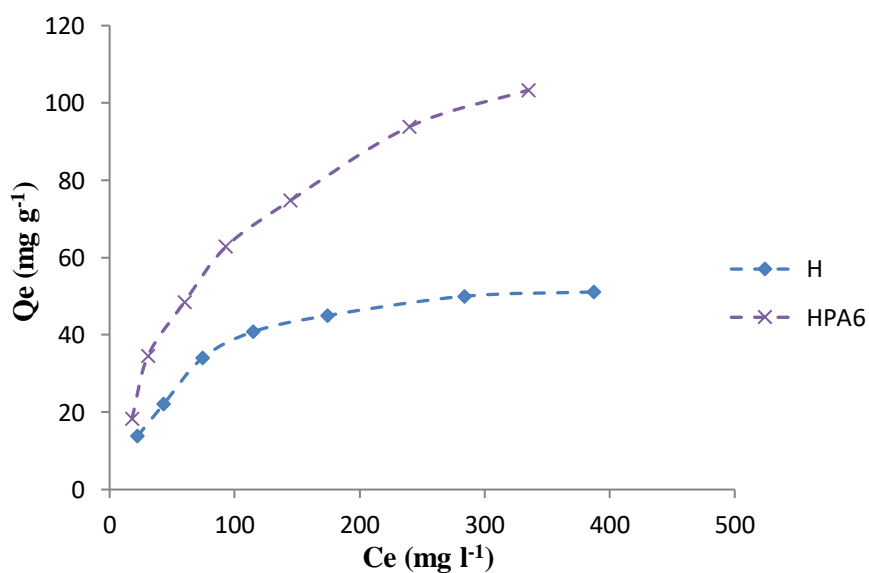


Figure III.14. Affinité d'adsorption de TC par H et HPA6, à 55 °C.

La séquence pour CIP (Figure III.13) est la suivante : HPA6 > HPA3 > HPA1 > H, ce qui correspond à la fraction d'acide phénylphosphonique intercalée dans l'halloysite. Les capacités d'adsorption de CIP à 55 °C sont respectivement de 75,0, 64,0, 51,2 et 37,2 mg g⁻¹. HPA6 a donc adsorbé deux fois plus que l'halloysite, de sorte que l'acide phénylphosphonique intercalée interagit avec les molécules de CIP. Dong et al (2018) ont montré que l'acide phénylphosphonique interagit comme un donneur de liaisons hydrogène. L'augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que l'acide phénylphosphonique est intercalé pourrait être due à la liaison hydrogène entre l'agent intercalant et la molécule de CIP. À 55 °C, la séquence observée pour TC (Figure III.14) est identique, en ce sens que l'organohalloysite, HPA6, adsorbe nettement plus que H. Une comparaison quantitative entre H et HPA6 révèle que ce dernier présente aussi une capacité d'adsorption deux fois supérieure.

III.2.10. Description des isothermes

III.2.10.1. Introduction

Un éventail de modèles d'adsorption a été développé, parmi lesquels les équations de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich occupent une place prépondérante. Ces modèles ont été conçus dans le but d'ajuster les isothermes expérimentales, permettant de ce fait de prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions susceptibles de régir le système adsorbat–adsorbant. Chacun de ces modèles offre des avantages spécifiques en fonction des conditions expérimentales et des caractéristiques des systèmes d'adsorption, contribuant ainsi à notre compréhension des processus d'adsorption et à l'amélioration de leur prédiction.

L'évaluation de la conformité d'un modèle théorique aux données expérimentales s'articule autour de deux paramètres clés : le coefficient de détermination R² et l'erreur relative moyenne Erm(%). Cette dernière est une fonction qui vise à réduire au minimum la dispersion des erreurs relatives sur l'intégralité de la gamme de quantités adsorbées. Elle est formulée par la relation suivante :

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=0}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (III.10)$$

Où :

Erm(%) est l'erreur relative moyenne, n est le nombre de points expérimentaux, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre, expérimentale (mg g^{-1}) et Q_{cal} est la quantité adsorbée à l'équilibre, calculée à partir du modèle (mg g^{-1}).

III.2.10.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'idée que des molécules d'adsorbat se fixent de manière uniforme sur la surface de l'adsorbant, formant ainsi une monocouche, sans que des interactions entre ces molécules n'apparaissent. C'est un modèle théorique dont l'équation se présente comme suit (Langmuir, 1918) :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.11)$$

Où :

Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), Q_m est la quantité adsorbée à saturation (mg g^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption (L mg^{-1}).

L'équation ci-dessous représente la forme linéaire de l'isotherme de Langmuir :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (III.12)$$

Pour que cette équation soit satisfaite, nous devons aboutir à un graphique linéaire en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$, avec une pente de $1/Q_m$ et une ordonnée à l'origine de $1/Q_m \cdot K_L$. Les paramètres de la linéarisation des données concernant CIP et TC sont présentés respectivement dans les tableaux III.11 et III.12.

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.11. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	$Q_m(\text{mg g}^{-1})$	$K_L (\text{L/mg})$	R^2	Erm(%)
H	25	47,6	0,0127	0,969	7,4
	40	50,0	0,0136	0,976	7,7
	55	50,0	0,0153	0,979	6,6
HPA1	25	62,5	0,0148	0,963	9,2
	40	66,7	0,0149	0,977	7,6
	55	66,7	0,0171	0,975	9,0
HPA3	25	71,4	0,0159	0,967	9,8
	40	71,4	0,0193	0,983	6,6
	55	83,3	0,0179	0,992	5,9
HPA6	25	76,9	0,0175	0,988	6,2
	40	76,9	0,0206	0,991	6,9
	55	90,9	0,0165	0,996	3,7

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.12. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm(%)
H	25	58,8	0,0126	0,989	7,3
	40	62,5	0,0123	0,989	8,0
	55	62,5	0,0142	0,995	4,6
HPA6	25	111,1	0,0100	0,996	3,1
	40	125	0,0096	0,996	3,7
	55	142,9	0,0089	0,994	5,6

Le modèle de Langmuir prédit assez bien les isothermes expérimentales avec des valeurs de R² comprises dans l'intervalle 0,963–0,996 et des Erm ≤ 10 (Tableau III.11). Selon les hypothèses de l'équation de Langmuir, le processus devrait se produire sur des sites identiques et équivalents sur le plan énergétique. Conformément à l'évolution du pH et de l'affinité, nous pensons qu'au moins deux types d'interaction engageant divers sites peuvent être responsables de l'adsorption de CIP. Même si les paramètres d'ajustement valident l'isotherme de Langmuir, celle-ci n'est pas justifiée d'un point de vue phénoménologique.

Le modèle de Langmuir décrit convenablement les isothermes expérimentales de TC. Les valeurs de R² sont ≥ 0,99 et celles de Erm sont inférieures à 10% (Tableau III.12). Ce modèle a également été appliqué avec succès dans l'élimination de TC par des organomontmorillonites (Lui et al., 2012).

Le facteur de Langmuir, R_L, qui est calculé par la relation ci-dessous, définit également les caractéristiques de l'isotherme Langmuir :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{III.13})$$

Avec C₀ : Concentration initiale de soluté (mg L⁻¹).

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Les valeurs de R_L qui est connu sous le nom de facteur de séparation, sont un indicateur essentiel pour estimer le type d'adsorption qui se produit dans un système donné. Ces valeurs peuvent être discutées comme suit :

- L'adsorption est défavorable lorsque R_L est supérieur à 1.
- L'adsorption est linéaire lorsque R_L est égal à 1.
- L'adsorption est irréversible lorsque R_L est égal à 0.
- L'adsorption est favorable lorsque $0 < R_L < 1$.

Les figures III.15 et III.16 illustrent l'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale. Pour chaque échantillon, nous constatons que les valeurs de R_L sont toujours en dessous de 1. Cette observation confirme que l'adsorption de ciprofloxacine et de tétracycline par nos matériaux constitue un processus favorable.

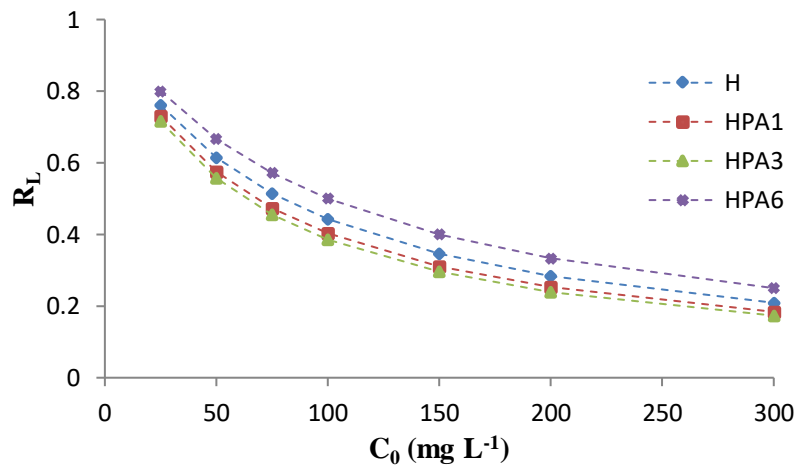


Figure III.15. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de CIP.

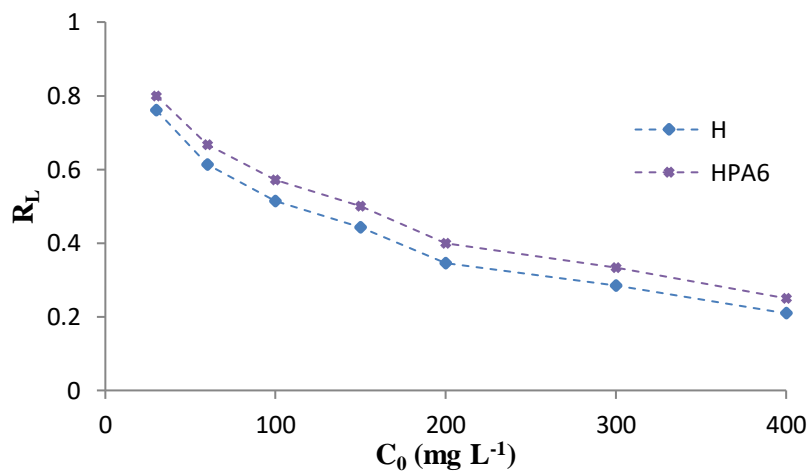


Figure III.16. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de TC.

III.2.10.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich postule qu'il existe plusieurs types de sites, d'énergie différente, qui sont distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption. Une hétérogénéité des sites qui se traduit par des énergies d'interaction différentes. L'équation de Freundlich ne possède pas une limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Le modèle de Freundlich est très utilisé pour caractériser des systèmes solution-solide, bien qu'il soit empirique. Cette équation est généralement formulée comme suit (Freundlich, 1906) :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.14})$$

Où :

Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), K_F est la constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g^{-1}) et n est la constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de n supérieures à 1 montrent une adsorption favorable, tandis que des valeurs inférieures à 1 indiquent une adsorption faible. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, un graphique de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ produit une ligne droite avec une pente de $1/n$ et une ordonnée à l'origine de $\ln K_F$. Les détails concernant les paramètres de linéarisation sont consultables dans les tableaux III.13 et III.14.

Comparé au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich ne convient pas à l'ensemble de nos matériaux, pour CIP, car R^2 et $\text{Erm}(\%)$ sont respectivement inférieurs à 0,94 et supérieurs à 10% (Tableau III.13). Le principal problème de l'isotherme de Freundlich est qu'elle ne tend pas vers une capacité d'adsorption quantifiable, alors que les matériaux, de façon générale, et l'halloysite, en particulier, ont un volume d'adsorption limité. Les paramètres en relation avec l'adsorption de tétracycline montrent que l'équation de Freundlich décrit assez convenablement HPA6 (Tableau III.14). Le paramètre K_F augmente avec la température pour HPA6, conformément à l'augmentation de la quantité adsorbée avec la température. Les valeurs de n sont sensiblement les mêmes, quelle que soit la température. Etant donné que ce paramètre traduit l'intensité d'adsorption, son évolution suggère que l'agent intercalant, acide phénylphosphonique, est vraisemblablement l'espèce à travers laquelle interagit la ciprofloxacine.

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.13. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F (L/g)	n	R^2	Erm(%)
H	25	1,80	1,757	0,933	10,9
	40	2,09	1,821	0,933	10,9
	55	2,22	1,818	0,919	13,4
HPA1	25	2,43	1,724	0,905	14,6
	40	2,75	1,776	0,925	12,5
	55	3,07	1,808	0,901	14,4
HPA3	25	3,10	1,795	0,910	14,2
	40	3,87	1,908	0,911	13,7
	55	4,30	1,894	0,910	14,7
HPA6	25	3,80	1,866	0,913	14,2
	40	4,59	1,976	0,905	14,6
	55	4,28	1,828	0,930	13,3

Tableau III.14. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F (L/g)	n	R^2	Erm(%)
H	25	2,999	2,024	0,889	14,8
	40	3,069	2,024	0,891	14,1
	55	4,009	2,198	0,913	11,5
HPA6	25	4,25	1,87	0,956	10,5
	40	4,36	1,81	0,959	10,2
	55	4,47	1,76	0,958	10,4

III.2.10.4. Modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich

Les équations de Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich sont couramment utilisées pour modéliser des phénomènes d'adsorption. Ils font appel à des techniques de régression non linéaire, pour ajuster les paramètres du modèle aux données expérimentales. Ces modèles sont polyvalents, car ils s'appliquent en même temps aux systèmes homogène et hétérogène, ce qui les rend adaptés à une variété de couples adsorbat-adsorbant. Les équations correspondantes sont données par les formules ci-dessous (Redlich and Peterson, 1959; Jaroniec et al., 1983) :

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (\text{III.15})$$

$$Q_e = \frac{K_{LF} C_e^\beta}{1 + \alpha_{LF} C_e^\beta} \quad (\text{III.16})$$

Où :

Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), C_e est la concentration de la solution à l'équilibre (mg L^{-1}), K_{RP} et α_{RP} sont les paramètres du modèle de Redlich–Peterson, K_{LF} et α_{LF}

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

sont les paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich et β le facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

Les isothermes théoriques ont été estimées et comparées à l'expérience en ajustant les paramètres K_{RP} , a_{RP} , K_{LF} , a_{LF} et β . Une comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques obtenues par les équations de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich, est représentée sur les figures III.17 et III.18.

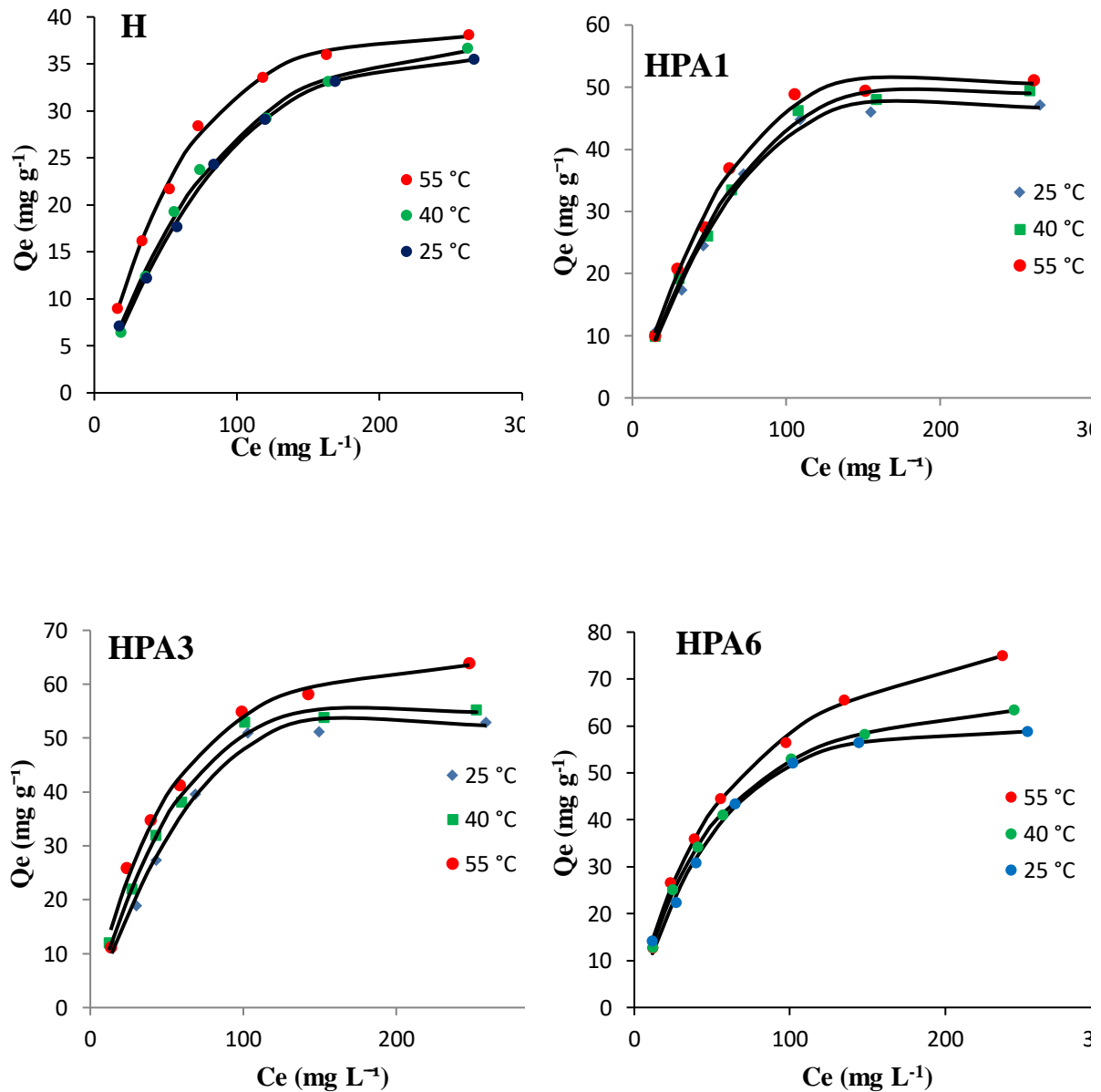


Figure III.17. Isothermes de CIP expérimentales (....) et théoriques d'après le modèle de

Redlich–Peterson (—) pour : H, HPA1, HPA3 et HPA6.

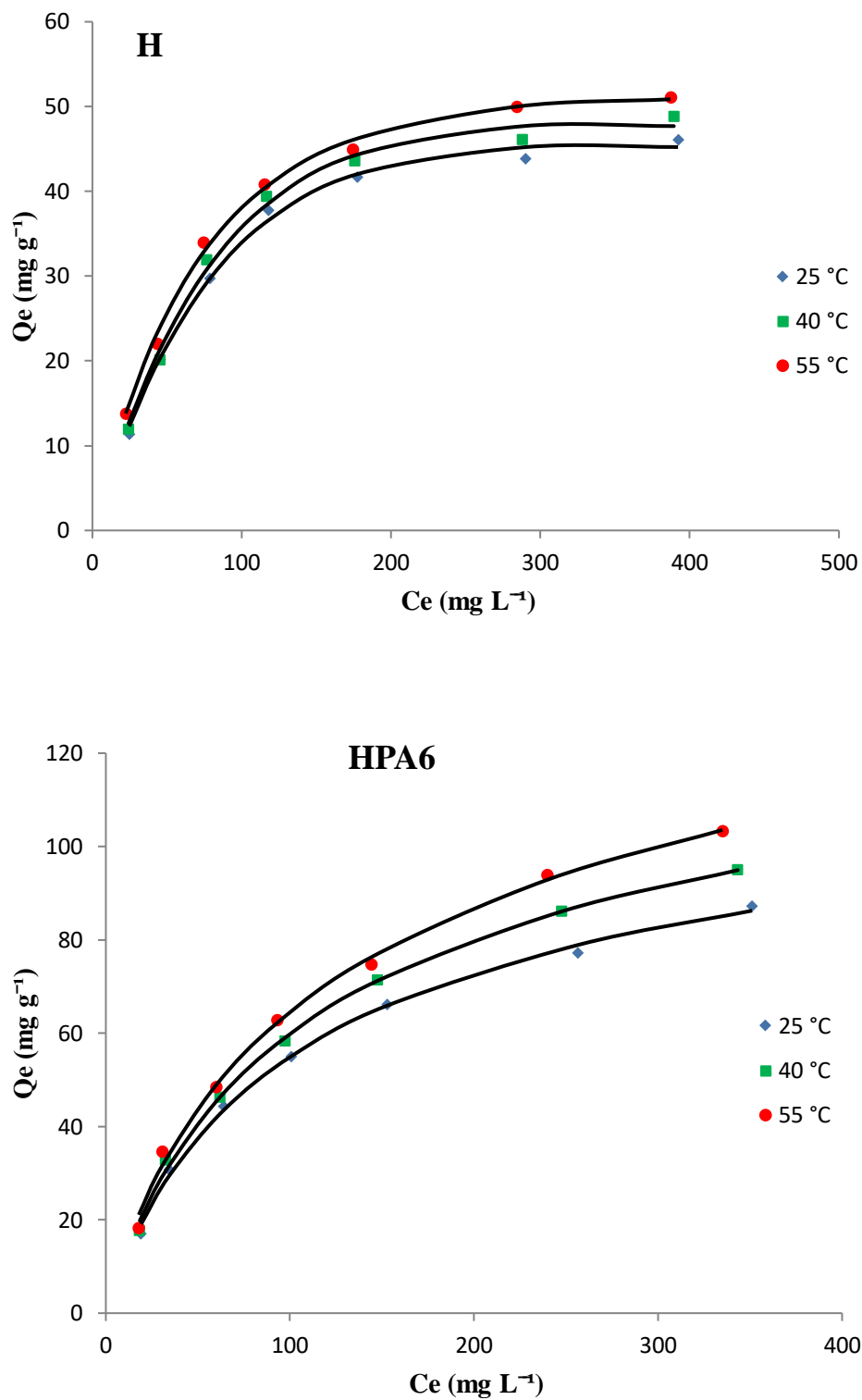


Figure III.18. Isothermes de TC expérimentales (...) et théoriques d'après les modèles de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich (—) pour : H et HPA6.

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Les figures III.17 et III.18 ont été obtenues à partir des valeurs des paramètres de régression non linéaire qui figurent dans les tableaux III.15 et III.16.

Tableau III.15. Résultats associés à l'adsorption de CIP selon le modèle de Redlich–Peterson

Echantillon	T (°C)	K_{RP} (L/g)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	R^2	Erm(%)
H	25	0,3676	1,5450	0,00032	0,999	3,0
	40	0,4058	1,4113	0,00074	0,999	4,2
	55	0,5799	1,3339	0,00179	0,999	1,7
HPA1	25	0,6473	1,5286	0,00052	0,999	4,1
	40	0,6848	1,4544	0,00080	0,999	1,6
	55	0,7717	1,4548	0,00090	0,999	3,3
HPA3	25	0,7482	1,5563	0,00047	0,999	4,2
	40	0,9357	1,4027	0,00140	0,999	2,3
	55	1,2390	1,1547	0,00658	0,999	6,7
HPA6	25	1,0500	1,3100	0,00250	0,999	4,2
	40	1,2953	1,1205	0,00844	0,999	1,5
	55	1,4297	1,0270	0,01281	0,999	3,8

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Tableau III.16. Résultats associés à l'adsorption de TC selon le modèle de Redlich–Peterson ou Langmuir–Freundlich.

Echantillon	T (°C)	Modèle utilisé	K (L/g)	β	a (mg L ⁻¹) ^{β}	R ²	Erm(%)
H	25	L–F	0,3142	1,2393	0,00610	0,999	3,9
	40	L–F	0,4388	1,1626	0,00786	0,999	5,8
	55	L–F	0,6563	1,0920	0,01107	0,999	3,6
HPA6	25	R–P	1,2978	0,9099	0,02069	0,999	3,1
	40	R–P	1,3818	0,9038	0,02043	0,999	2,9
	55	R–P	1,4676	0,8996	0,02013	0,999	3,9

Le tableau III.15 révèle que le modèle de Redlich–Peterson présente un bon ajustement des données expérimentales des isothermes d'adsorption de CIP par les matériaux H et HPAX. Le coefficient de détermination et les valeurs d'erreur étaient respectivement de 0,999 et < 7,0 %. L'isotherme de Redlich–Peterson a fourni un accord étroit avec les isothermes expérimentales pour de nombreux systèmes contaminant/matériau, tels que l'halloysite intercalée par HDTMA/diclofénac (Salaa et al., 2020) et l'halloysite traitée thermiquement et lessivée à l'acide/violet cristal (Belkassa et al., 2021). L'ajustement des paramètres a_{RP} , β et K_{RP} par l'équation de Redlich–Peterson nous a mené vers les isothermes théoriques lesquelles ont été comparées à l'expérimentation (Figure III.17). Une bonne corrélation a été trouvée entre les courbes expérimentales et théoriques. Les valeurs de K_{RP} augmentent avec la fraction intercalée et la température, en accord avec la capacité d'adsorption.

Les isothermes expérimentales de tétracycline ont été modélisées avec les modèles de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich. Ces modèles décrivent parfaitement l’adsorption de tétracycline sur H et HPA6 avec $R^2 = 0,999$ et $E_{rm} < 6,0\%$ (Tableau III.16 et Figure III.18), soit des paramètres de validation nettement meilleurs que ceux de Langmuir et Freundlich. Les valeurs de a_{RP} diminuent avec l’augmentation de la température pour HPA6, indiquant une adsorption favorable. Les valeurs de K_{RP} et K_{LF} augmentent également avec la température, en étroit accord avec la capacité d'adsorption. Une comparaison de ces derniers paramètres, entre H et HPA6, montre que le matériau intercalé a des valeurs nettement supérieures.

III.2.11. Paramètres thermodynamiques

L’analyse thermodynamique vise à clarifier et comprendre la nature et le mécanisme du processus d’adsorption des produits pharmaceutiques. Les valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° ont été évaluées à l'aide des équations suivantes :

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ / R \cdot T) + (\Delta S^\circ / R) \quad (\text{III.17})$$

$$K_d = Q_e / C_e * 1000 \quad (\text{III.18})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.19})$$

Où :

ΔG° est l’énergie libre de Gibbs (kJ mol^{-1}), ΔH° est l'enthalpie (kJ mol^{-1}), ΔS° est l’entropie ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) et K_d est le coefficient de distribution.

Les courbes sont générées en traçant le logarithme népérien de K_d en fonction de l’inverse de la température. Les graphiques illustrant la relation entre $\ln K_d$ et $1/T$, concernant l’adsorption de ciprofloxacin par H et HPAX et tétracycline par H et HPA6, sont présentés respectivement sur les figures III.19 et III.20, tandis que les paramètres thermodynamiques sont représentés dans les tableaux III.17 et III.18.

- Ciprofloxacin :

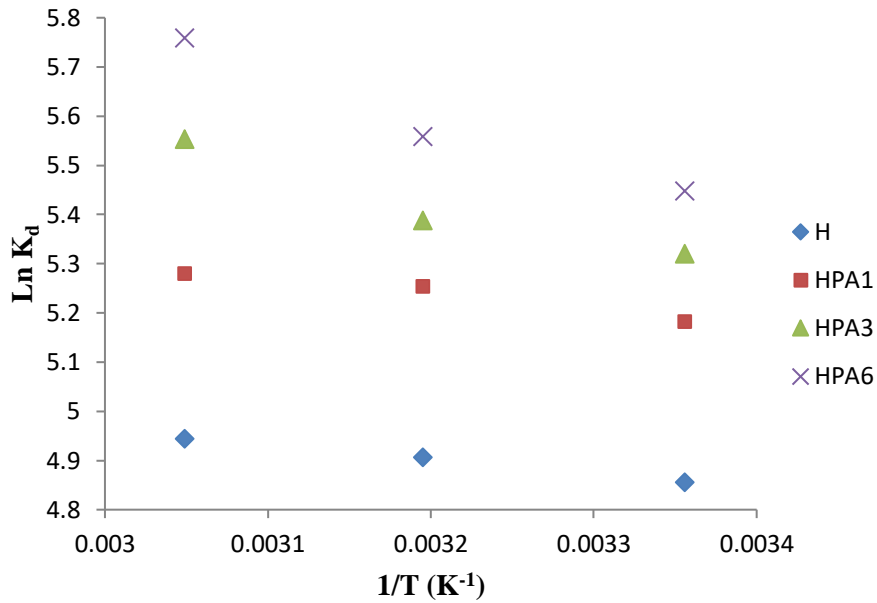


Figure III.19. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de CIP.

Tableau III.17. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de CIP par H et HPAx.

Echantillon	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			25 °C	40 °C	55 °C	R ²
H	2,42	0,048	-12,03	-12,76	-13,49	0,996
HPA1	2,68	0,052	-12,85	-13,64	-14,42	0,942
HPA3	6,27	0,065	-13,14	-14,11	-15,09	0,931
HPA6	8,38	0,073	-13,46	-14,56	-15,66	0,964

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

Les facteurs thermodynamiques concernant CIP sont affichés dans tableau III.17. Les paramètres ΔH° , ΔS° et ΔG° sont crédibles car les valeurs R^2 tendent vers 1. Les valeurs de ΔG° négatives révèlent le caractère spontané de l'adsorption CIP. La spontanéité du processus augmente comme suit : HPA6 > HPA3 > HPA1 > H, c'est-à-dire en fonction du taux d'intercalation par l'acide phénylposphonique. Les valeurs de ΔG° diminuent lorsque la température passe de 298 K à 328 K, ce qui prouve que l'adsorption est meilleure au fur et à mesure que la température augmente. Elles sont également inférieures à -20 kJ mol^{-1} , ce qui suggère que la ciprofloxacine est physiquement adsorbée par H et HPAX (Jaycock et Parfitt, 1981).

Les valeurs de ΔH° positives indiquent que l'élimination de CIP est endothermique mais plutôt de nature physique, car les valeurs obtenues sont inférieures à 84 kJ mol^{-1} (Mahmoodian et al., 2014). L'ampleur des valeurs de ΔH° pourrait être employée pour fournir des informations utiles sur les forces correspondant à la physisorption, telles que les interactions hydrophobes ($< 4 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Keiluweit et Kleber, 2009) et la liaison hydrogène ($4-17 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Xu et al., 2021). Lorsque des groupements non polaires sont présents en solution, ils produisent des interactions hydrophobes, également connues sous l'appellation de liaisons hydrophobes. Ces dernières sont incarnées par les forces de dispersion de van der Waals. En tenant compte de l'évolution de pH, de l'affinité et de ΔH° , l'interaction hydrophobe et la liaison hydrogène pourraient être responsables de l'adsorption de CIP par HPA3 et HPA6. L'adsorption de CIP par H et HPA1 serait toutefois principalement gouvernée par l'interaction hydrophobe, étant donné l'ampleur des valeurs de ΔH° .

Les valeurs de ΔS° positives sont induites par la perte de molécules d'eau organisées tout autour de ciprofloxacine, présent en solution aqueuse, et la libération de celles disponibles sur la surface des HPAX, suite au transfert du soluté de la solution vers les HPAX (Leone et al., 2018). La perte de structuration du solvant, qui se traduit par une forte augmentation de l'entropie du système ($\Delta S^\circ > 0$), est suffisamment importante pour initier une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

- Tétracycline :

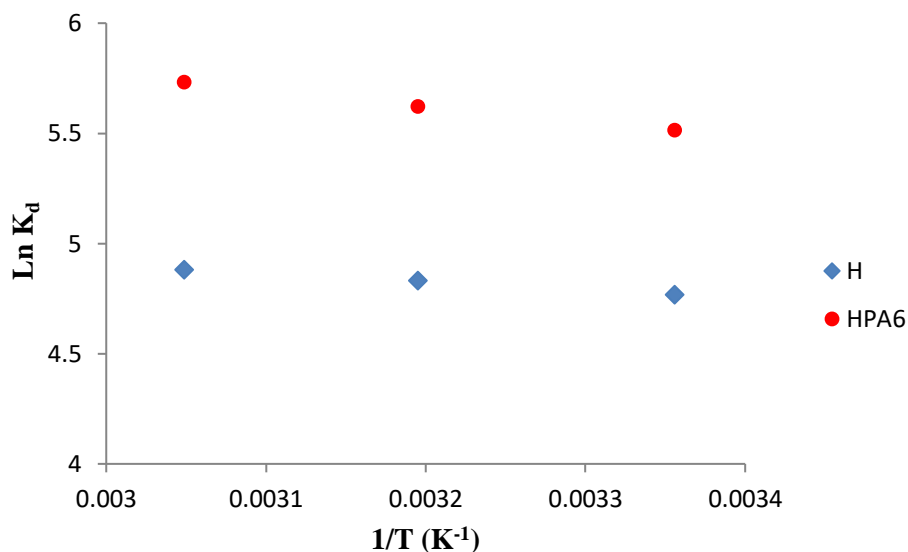


Figure III.20. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de TC

Tableau III.18. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption de TC par H et HPA6.

Echantillon	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			25 °C	40 °C	55 °C	R ²
H	3,14	0,050	-11,81	-12,57	-13,32	0,997
HPA6	5,86	0,065	-13,65	-14,64	-15,62	0,999

L'évolution des grandeurs thermodynamiques de tétracycline suit, de façon générale, le même cheminement que celles de ciprofloxacin. L'adsorption de tétracycline par HPA6 est ainsi soumise à un processus endothermique, car la variation d'enthalpie standard, ΔH° , est positive, ce qui signifie que le système nécessite une certaine énergie d'activation pour favoriser le processus. Néanmoins, il s'agit d'une physisorption, car les valeurs de ΔH° sont inférieures à 84 kJ mol^{-1} (Mahmoodian et al., 2014). Les valeurs de la variation d'énergie libre standard, ΔG° , sont négatives, indiquant que le processus est spontané, quelles que soient les conditions

CHAPITRE III. ADSORPTION DE CIPROFLOXACINE OU TETRACYCLINE

de température. Plus les valeurs de ΔG° sont négatives, plus l'adsorption est favorisée. En outre, elles diminuent avec l'augmentation de la température de la solution, démontrant que l'énergie thermique rend l'adsorption de tétracycline de plus en plus facile. Le système adsorbant-adsorbé devient, par ailleurs, de plus en plus désordonné ($\Delta S^\circ > 0$). Ce désordre s'explique aussi par une perte de molécules d'eau autour de tétracycline, libération de celles disponibles sur la surface de HPA6 et transfert de TC de la solution vers HPA6.

III.3. COMPARAISON DE L'ADSORPTION AVEC D'AUTRES MATÉRIAUX

La quantité de CIP et TC adsorbée par HPA6 a été comparée à celle de nombreux matériaux (Tableau III.19).

Tableau III.19. Comparaison d'adsorption de CIP et TC par HPA6 avec d'autres matériaux.

Ciprofloxacin			Tétracycline		
matériaux	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.	matériaux	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Réf.
Nanoparticules de ZnO	8,3	(Dhiman and Sharma, 2019)	Polyuréthane d'amidon magnétisé Fe ₃ O ₄	16,4	(Okoli and Ofomaja, 2019)
Poudre de coque d'arachide (Arachis hypogaea)	8,9	(Dhiman and Sharma, 2019)	Zéolite modifiée par HCl	20,4	(Zou et al., 2012)
Montmorillonite-cellulose acetate	13,80	(Das and Adak, 2020)	Charbon de bambou	23,5	(Liao, 2013)
Kaolin modifié avec Al ₂ (SO ₄) ₃ et biochar	43,9	(Yang et al., 2022)	Composites de carbone magnétisé Fe ₃ O ₄	48,4	(Rattanachueskul et al., 2017)
Cu-glutamate MOF	61,35	Olawale et al., 2020	Biosorbant magnétique à l'échelle nanométrique	56	(Pi et al., 2017)
Alumine activée	71,43	[Maheshwari et al., 2013]	Chitosan nanoparticules	78,11	(Raeiatbin and Açikel, 2017)
HPA6	75,00	Cette étude	HPA6	103,3	Cette étude

Comme le montre le tableau III.19, la quantité adsorbée par HPA6, que ce soit pour CIP ou TC, est supérieure à celle des adsorbants tels que ZnO, montmorillonite, MOF, alumine activée, zéolite modifiée par HCl, charbon actif et chitosan. L'organohalloysite à base d'acide phénylphosphonique semble être un adsorbant très intéressant vis-à-vis de produits pharmaceutiques.

III.4. DESORPTION ET REGENERATION

III.4.1. Désorption de ciprofloxacine et tétracycline par divers éluants

La ciprofloxacine et la tétracycline a été désorbée de HPA6 en utilisant six éluants : méthanol, éthanol, butanol, NaOH-méthanol, NaOH et eau (Figures III.21 et III.22).

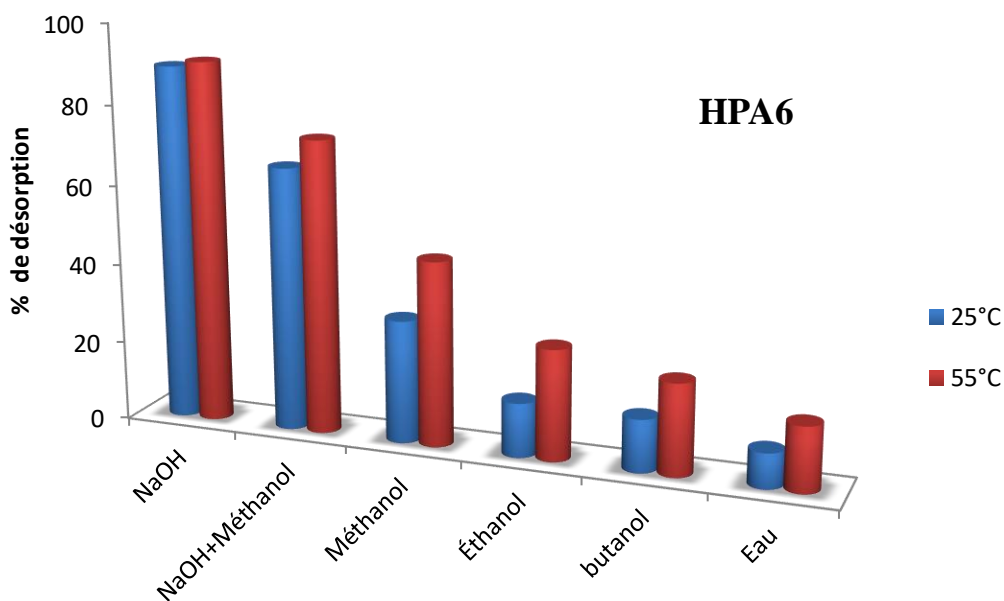


Figure III.21. Désorption de CIP à partir de HPA6 via divers éluants, à 25 et 55 °C.

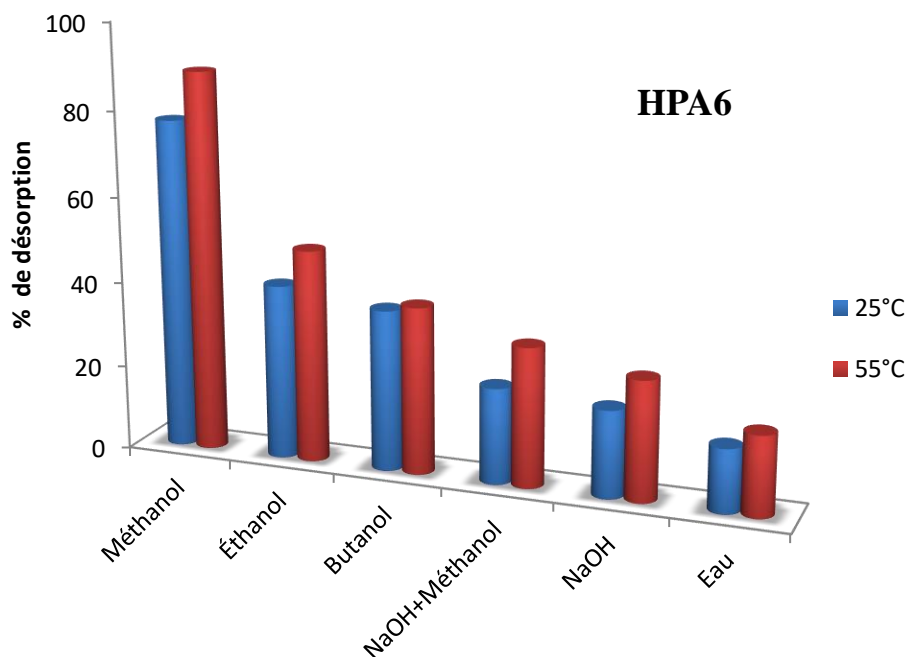


Figure III.22. Désorption de TC à partir de HPA6 via divers éluants, à 25 et 55 °C.

L'eau est un éluant inefficace car elle ne désorbe que 16,5%, pour CIP, et 18,2%, pour TC. Sa faible performance peut être due à la forte interaction entre CIP ou TC et HPA6. NaOH a montré la meilleure capacité de désorption avec 90,7% de la quantité totale de CIP adsorbée, ce qui suggère que le mécanisme d'interaction entre CIP et HPA6 est essentiellement de nature physique. NaOH est le meilleur désorbant en raison de sa capacité à rompre les liaisons responsables de l'interaction CIP-HPA6, ce qui permet à CIP d'être libéré et aux sites actifs d'être disponibles pour d'autres cycles de réutilisation (Aryee et al., 2023). La capacité de désorption des alcools diminue comme suit : méthanol (46,5%) > éthanol (28,1%) > butanol (23,3%), pour CIP. Pour TC, le méthanol a montré la meilleure capacité de désorption avec 88,8% de la quantité totale adsorbée. La séquence vis-à-vis des alcools suit également la même évolution : méthanol (88,8%) > éthanol (49,7%) > butanol (39,1%), conformément à CIP. Les alcools de plus faible poids moléculaire ont une meilleure capacité de désorption, car des molécules moins encombrantes peuvent aisément diffuser dans le réseau halloysitique et désorber les produits pharmaceutiques (Fard and Barkdoll, 2018). Cela explique pourquoi le méthanol (MM=32) désorbe mieux que l'éthanol (MM=46) et le butanol (MM=74).

La désorption augmente en fonction de la température, indépendamment de la nature du produit pharmaceutique. Étant donné que l'adsorption est renforcée par une température plus élevée, l'utilisation d'une solution d'éluant à 55 °C favoriserait le processus de désorption des molécules précédemment adsorbées, conduisant de ce fait à un taux de désorption plus élevé.

III.4.2. Régénération de ciprofloxacine et tétracycline

Le potentiel de réutilisation de HPA6 a été estimé en tenant compte de cinq cycles d'adsorption–désorption, avec NaOH comme désorbant pour CIP et le méthanol comme désorbant pour TC (Figures III.23 et III.24).

HPA6 conserve sa capacité d'adsorption de CIP pendant quatre cycles (Figure III.23). Elle diminue par la suite à 60% pour le cinquième cycle. En revanche, HPA6 conserve sa capacité d'adsorption de TC pendant trois cycles (Figure III.24), tandis qu'au cinquième cycle, elle diminue à 53% de la capacité d'adsorption initiale. L'un des problèmes techniques rencontrés a été la perte d'une certaine quantité de HPA6 lors de chaque cycle d'adsorption–désorption, ce qui ne nous a pas permis d'estimer un sixième cycle.

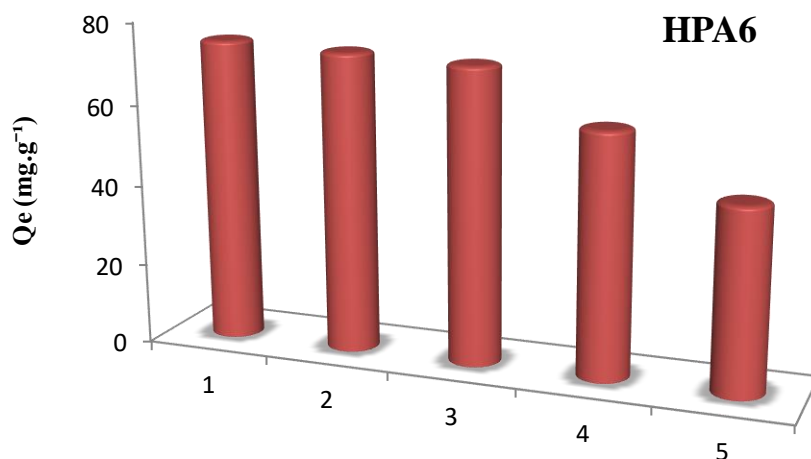


Figure III.23. Régénération de HPA6 par NaOH, via une désorption de CIP, à une température de 55 °C.

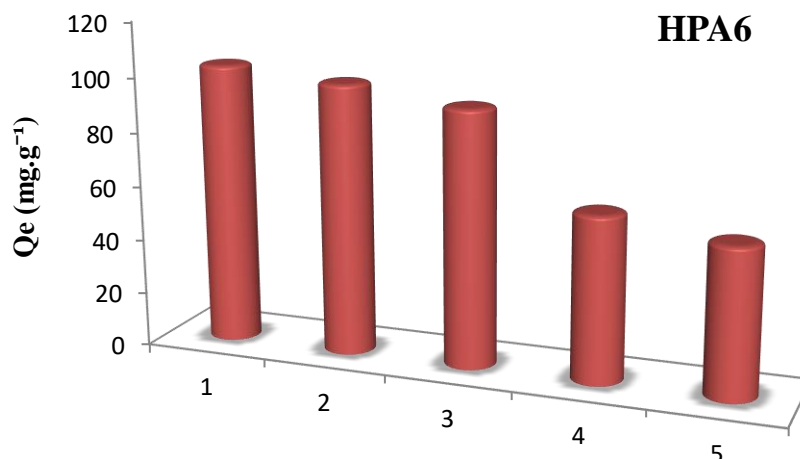


Figure III.24. Régénération de HPA6 par le méthanol, via une désorption de TC, à une température de 55 °C.

III.5. ANALYSES FTIR ET RAMAN DE L'INTERACTION

III.5.1. Analyse FTIR

Les spectres infrarouges de H, HPA6, CIP et HPA6 après adsorption de CIP (CIP-HPA6) sont présentés dans la figure III.25.

HPA6 (Figure III.25–HPA6) présente deux bandes à 3694 cm⁻¹ et 3622 cm⁻¹, conséquence respectivement des vibrations de valence des hydroxyles de la surface interne et des hydroxyles internes (Frost et al., 2000). La large bande dans la région 3560–3330 cm⁻¹, centrée à 3465cm⁻¹, pourrait être due à la création d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'acide phénylphosphonique et les hydroxyles sur la surface interne de la couche octaédrique (Breen et al., 2002). La non-présence de la bande 3465 cm⁻¹, dans le spectre de l'halloysite non intercalée (Figure III.25–H), montre que son apparition dans celui de HPA6 est le signe d'une intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'espace interfoliaire de l'argile halloysitique. D'autres bandes associées à l'interaction de l'acide phénylphosphonique avec l'halloysite ont également été révélées. L'élongation P–C_{aromatique} a ainsi été mise en évidence à 1436 cm⁻¹. Les bandes de 1203 et 1166 cm⁻¹ sont le résultat, respectivement, des vibrations d'élongation de P=O et P–O (Breen et al., 2002). Les bandes à 1090 et 1034 cm⁻¹ ont été attribuées à l'élongation de Si-O-Si (Szczepanik et al., 2015), tandis que celle à 469 cm⁻¹, à la déformation de Si-O-Si (Abou-el-sheer et al., 2017).

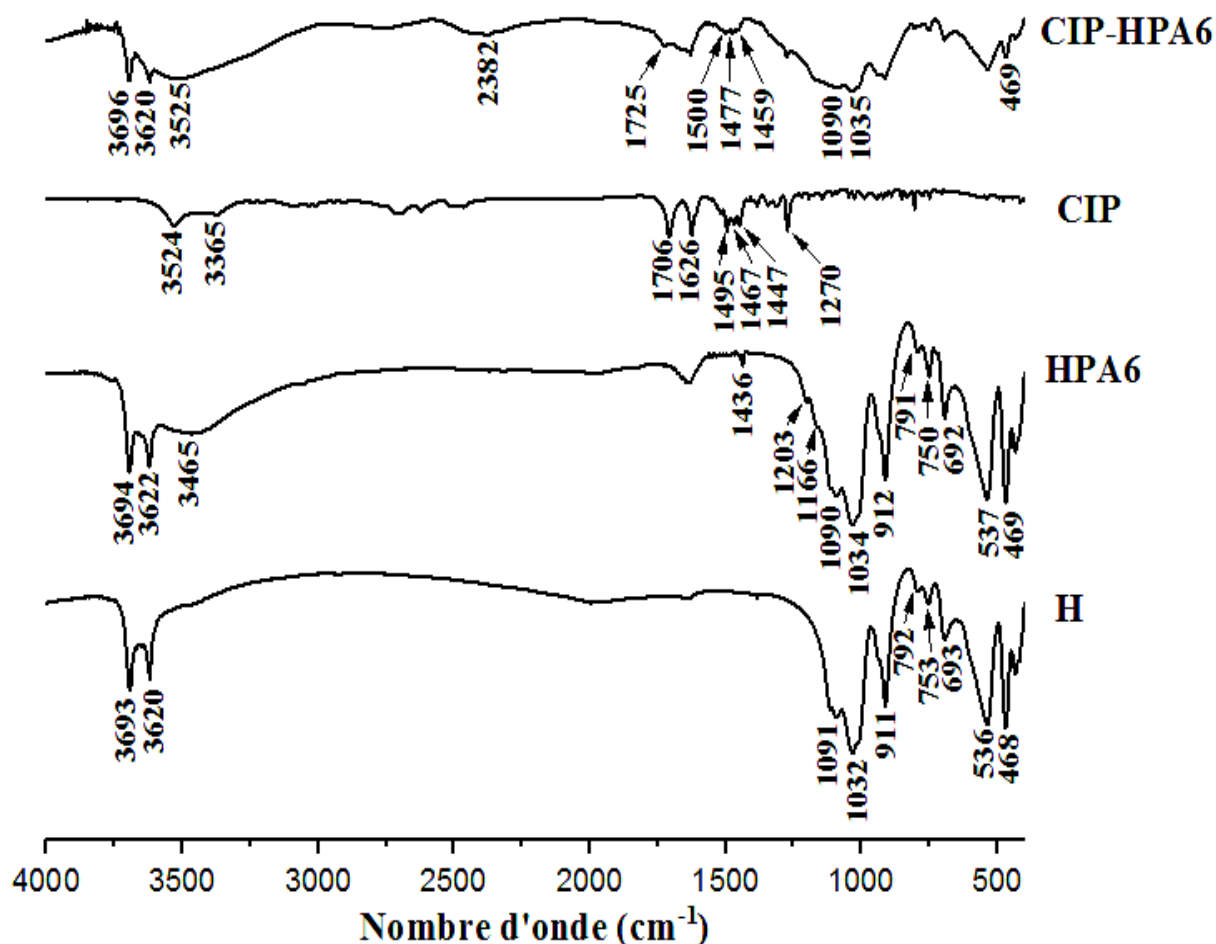


Figure III.25. Spectres FTIR de H, HPA6, CIP et HPA6 chargé en CIP (CIP-HPA6).

L'indexation des bandes de ciprofloxacine est comme suit (Figure III.25–CIP) : 3524 et 3365 cm^{-1} (élongations asymétriques et symétriques de O–H dans COOH), 1706 cm^{-1} (élongation C=O de l'acide carboxylique), 1626 cm^{-1} (élongation C=O de la cétone), 1495, 1467 et 1447 cm^{-1} (élongations C=C aromatiques), 1270 cm^{-1} (élongation C–O de l'acide carboxylique). L'identification des bandes de ciprofloxacine a été obtenue à partir de nombreuses références (Larkin, 2011 ; Mistry, 2009 ; Kowalczyk et al., 2021).

Après adsorption de ciprofloxacine (Figure III.25–CIP-HPA6), des changements importants se déroulent. Certaines bandes se déplacent tandis que d'autres disparaissent. L'élargissement de la bande 3525 cm^{-1} suggère l'existence d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de l'acide phénylphosphonique et le groupe carboxyle de CIP. Cette hypothèse est renforcée par l'élargissement de la bande 2382 cm^{-1} qui est due à l'élongation des groupes P–O–H. Le C=O du groupe carboxyle est un groupe actif hautement polaire, agissant comme

accepteur de liaison hydrogène d'un proton donneur. En conséquence, la fréquence du carbonyle du groupe carboxyle s'est déplacée, après adsorption, de 1706 à 1725 cm^{-1} . Un déplacement de la vibration d'élongation C=O de l'anion carboxylate vers des fréquences supérieures a été précédemment rapporté (Xie et al., 2016). En outre, la diminution de l'intensité des bandes 1500, 1477 et 1459 cm^{-1} et leur déplacement, après adsorption de CIP, doivent être corrélés avec ceux à 1090, 1035 et 469 cm^{-1} , de sorte que les anneaux aromatiques de CIP et les siloxane soient impliqués dans une interaction mutuelle.

III.5.2. Analyse Raman

Les spectres de vibration Raman fournissent des informations complémentaires à la spectroscopie FTIR (Figure III.26).

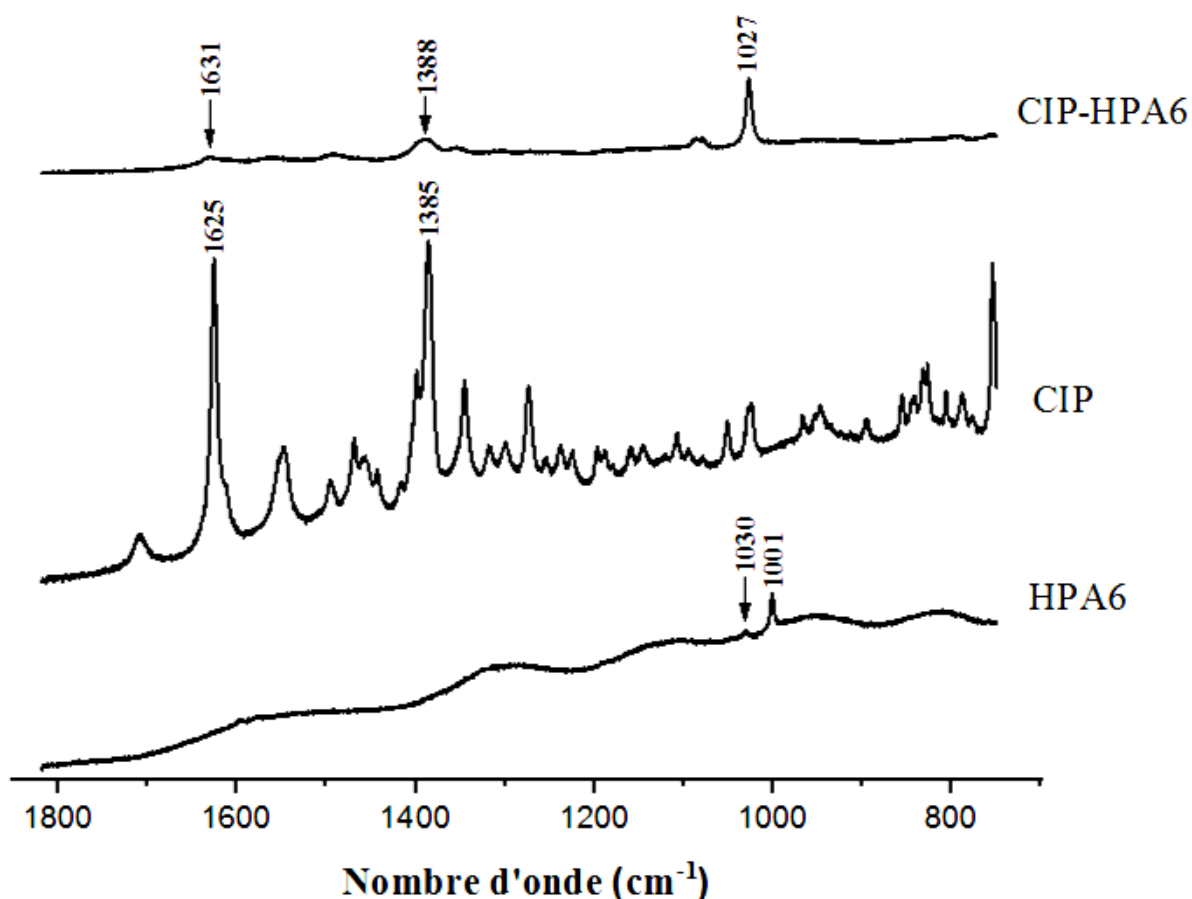


Figure III.26. Spectres Raman de HPA6, CIP et HPA6 chargé en CIP (CIP-HPA6).

Le spectre Raman de HPA6 (Figure III.26–HPA6) met en évidence deux pics à 1030 cm^{-1} et 1001 cm^{-1} dus respectivement à la déformation dans le plan de l'anneau phényle (Vongsvivut et al., 2010), c'est-à-dire les vibrations de déformation $\delta(\text{CCC})$ de l'acide phénylphosphonique, et la vibration de déformation de POH (Podstawka-Proniewicz et al., 2011). Ces pics sont dus à l'acide phénylphosphonique intercalé et non aux espèces de SiO_2 , puisque SiO_2 n'est pas actif dans la spectroscopie Raman (Kuschel and Polarz, 2008).

Après adsorption de CIP (Figure III.26–CIP-HPA6), la bande à 1030 cm^{-1} se déplace à 1027 cm^{-1} . Un déplacement de la bande de vibration de déformation de POH est probablement causé par la formation de liaisons hydrogène (Baranska et al., 2003). Les groupes de phosphate acide tels que l'acide phosphorique, composés de plusieurs espèces de POH, se sont avérés être de bons donneurs de liaison hydrogène (Koleva et al., 2009). Le spectre Raman de CIP (Figure III.26–CIP) présente deux pics importants à 1625 cm^{-1} et 1385 cm^{-1} , correspondant respectivement à la vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ de l'anneau aromatique et à l'élongation de l'anneau quinoléine (Sinha and Biswas, 2020; Busygin et al., 2007). Après adsorption de CIP par HPA6, ces deux pics changent de fréquence et d'intensité, ce qui confirme l'implication de la structure aromatique de CIP dans le processus d'adsorption. Comme les anneaux aromatiques interagissent de manière hydrophobe avec d'autres espèces hydrophobes (Xie et al., 2020), le même principe s'appliquerait à la structure aromatique de CIP. L'analyse des spectroscopies FTIR et Raman permettra de proposer un mécanisme d'interaction pertinent.

III.6. MECANISME D'INTERACTION

Sur la base des résultats obtenus à partir des paramètres d'adsorption et des spectroscopies IR et Raman, il est évident que le mécanisme d'adsorption se compose de deux éléments : liaison hydrogène et interaction hydrophobe

La liaison hydrogène se produit entre l'oxygène du carbonyle du groupe carboxyle de CIP et l'hydrogène de l'hydroxyle appartenant à l'acide phénylphosphonique intercalé. Cette dernière se comporte comme un donneur de liaison hydrogène (Dong et al., 2018). Cette affirmation est confirmée par l'élargissement de la bande 2382 cm^{-1} , due à l'élongation des groupes P-O-H. Lorsque la fraction intercalée augmente, un plus grand nombre de groupes P-O-H sont insérés dans l'espace interfoliaire et, ainsi, une plus grande quantité de ciprofloxacine est adsorbée par liaison hydrogène. La spectroscopie Raman a également mis en évidence la

participation des POH dans des liaisons hydrogène. Cela permet d'expliquer pourquoi HPA6 est le meilleur adsorbant. Les groupes fonctionnels de composés organiques se comportent parfois comme des donneurs de liaisons hydrogène, à l'instar des groupes -OH (Ma et al., 2015). L'oxygène du carbonyle de COOH s'est avéré être un meilleur accepteur de protons que le OH de COOH, la liaison hydrogène formée étant plus stable (Lone et al., 2014). Yilmaz et al. (2015) ont montré qu'une liaison hydrogène se forme entre un donneur de protons et un oxygène du carbonyle du groupe carboxyle de CIP. Le groupe carboxyle de ciprofloxacine a également été impliqué dans une liaison hydrogène avec un groupe hydroxyle (Li et al., 2018). Khelifa et al. (2023) ont démontré qu'une liaison hydrogène se produit entre les groupes carbonyles de chloramphénicol et les groupes hydroxyles.

L'étude spectroscopique indique également l'implication dans le mécanisme d'interaction. La diminution de l'intensité des bandes associées aux anneaux aromatiques et aux espèces siloxane ainsi que leur déplacement, après adsorption de CIP, justifient leur implication dans une interaction. Les groupements siloxane qui recouvrent la surface externe des nanotubes sont considérés comme étant de nature hydrophobe, ce qui en fait des équivalents appropriés pour des anneaux aromatiques (Lambert, 2018). Les groupements siloxane de la surface étant apolaires (Yang et al., 2016), l'interaction anneaux aromatiques–groupements siloxane conduirait à une interaction hydrophobe. Une telle interaction a également été observée par Jaynes et Boyd (1991). L'interaction hydrophobe désigne des interactions de faible énergie liées aux forces de Van der Waals à travers la composante dispersion de London (Keiluweit and Kleber, 2009). Cette dernière est l'interaction la plus importante entre deux entités non polaires. Des calculs DFT ont révélé que le benzène se lie au siloxane de la kaolinite via des interactions de type dispersion (Johnson and Otero-de-la-Rosa, 2012). Il est important de rappeler que l'adsorption de CIP par HPAX est maximale à un pH de 6,1, c'est-à-dire un CIP sous un état zwitterionique, ce qui souligne l'importance de l'interaction hydrophobe. Une augmentation de la température favorise l'interaction hydrophobe (Erbil, 2006), conformément à la quantité de CIP adsorbée par HPAX. Par ailleurs, la ciprofloxacine a également été adsorbée, en solution aqueuse, par un organomatériau à travers une interaction hydrophobe (Afzal et al., 2018).

En recoupant les résultats de la caractérisation de l'intercalation, de l'adsorption de CIP et de l'étude spectroscopique, nous avons proposé sur la figure III.27 un mécanisme de l'interaction entre CIP et HPA6.

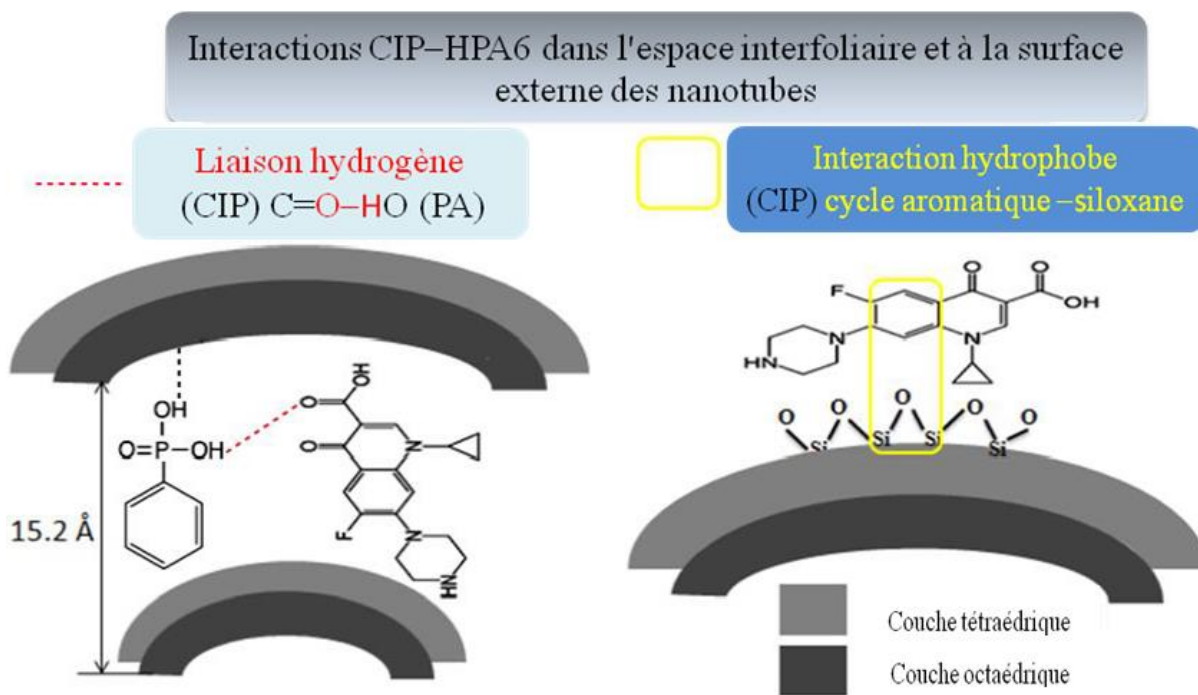


Figure III.27. Mécanisme de l'interaction entre ciprofloxacin et HPA6.

III.7. CONCLUSION

Nous avons étudié dans cette section l'adsorption de ciprofloxacin ou tétracycline en mode monosoluté par des halloysites non modifiée et intercalées par l'acide phénylphosphonique, soit respectivement H, HPA1, HPA3 et HPA6. La quantification a été réalisée par spectrophotométrie UV, aux longueurs d'onde de 277 nm, pour CIP, et 358 nm, pour TC.

La fixation de ciprofloxacin et tétracycline se produit rapidement au cours des vingt premières minutes, par la suite les courbes atteignent un palier à 120 minutes. L'étude cinétique a consisté à examiner quatre modèles cinétiques, soit les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich, le but étant de connaître la vitesse et le mécanisme qui gouverne la cinétique d'adsorption. Cette dernière est parfaitement décrite par le modèle de pseudo second ordre, avec une collaboration de la diffusion intra-particulaire, pour les HPAX, et Elovich, pour HPA6. Ce dernier modèle indique aussi que la désorption de CIP à partir de HPA6 serait plus aisée, comparativement à TC. L'adsorption de CIP et TC est maximale à un pH de 6,1, c'est-à-dire un pH pour lequel ces deux produits pharmaceutiques se trouvent dans un état zwitterionique. La combinaison de la capacité d'adsorption, de la charge

de surface de l'organohalloysite et de la spéciation de ces deux antibiotiques a montré que l'interaction électrostatique ne peut pas jouer un rôle significatif dans leur adsorption.

Les isothermes présentent une classification de type L. L'affinité envers CIP suit la séquence : HPA6 > HPA3 > HPA1 > H, ce qui correspond à la fraction d'acide phénylphosphonique intercalée dans l'halloysite, de sorte que cet agent intercalant interagit avec les molécules de CIP. Les capacités d'adsorption de CIP, à 55 °C, par HPA6 et H sont respectivement de 75,0 mg g⁻¹ et 37,2 mg g⁻¹, soit deux fois plus. Même chose pour TC où HPA6 adsorbe nettement plus que H. Les équations de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich décrivent convenablement les isothermes expérimentales avec des valeurs de R² égales à 0,999 et des erreurs relatives moyennes inférieures à 7,0 %. Les paramètres thermodynamiques indiquent une adsorption spontanée, endothermique, mais de nature physique, avec un système adsorbat-adsorbant à caractère désordonné. Ce désordre s'explique par une perte de molécules d'eau autour de CIP (ou TC), libération de celles disponibles sur la surface de HPA6 et transfert de CIP (ou TC) de la solution vers HPA6. NaOH et méthanol sont les éluants les plus efficaces, pour désorber respectivement CIP et TC, avec des taux de 90,7% et 88,8%, et un maintien de la capacité d'adsorption de quatre et trois cycles d'adsorption–désorption.

L'analyse spectroscopique par FTIR et Raman a montré que le mécanisme d'interaction emprunte deux voies : une liaison hydrogène entre l'oxygène du carbonyle du groupe carboxyle de CIP et l'hydrogène de l'hydroxyle appartenant à l'acide phénylphosphonique intercalé, et une liaison hydrophobe entre la structure aromatique de CIP et les groupements siloxane qui revêtent la surface externe des nanotubes d'halloysite.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

CHAPITRE IV

ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.1. INTRODUCTION

Lors de l'analyse du potentiel d'un adsorbant, il est toujours important de mesurer sa performance dans des conditions réelles. Les effluents réels ne sont, dans cet ordre d'idées, jamais composés d'un seul contaminant, mais en contiennent plusieurs, produits pharmaceutiques et autres composés. Il est donc important d'effectuer des études d'adsorption compétitive, car cela permet d'avoir une meilleure compréhension de l'affinité d'un adsorbant pour un polluant particulier soumis à une concurrence avec d'autres espèces polluantes (Ighalo et al., 2020b). Dans le cadre de cette problématique, nous avons combiné la ciprofloxacine et la tétracycline pour créer une solution synthétique complexe.

Cette partie se poursuit en suivant la logique de la précédente, au cours de laquelle nous avons examiné divers paramètres qui influent sur l'adsorption monosoluté de ciprofloxacine et tétracycline. Dans cette perspective, notre attention s'est portée sur l'adsorption compétitive de ciprofloxacine et tétracycline par des organohalloysites à base d'acide phénylphosphonique. Les paramètres influençant le processus, tels que le temps de contact, le pH, la concentration initiale de CIP et TC et la température, ont été évalués. Une analyse comparative entre les systèmes à un soluté et deux solutés a été réalisée, pour examiner les différences et les similitudes. Les isothermes expérimentales d'adsorption compétitive ont été ajustées moyennant des équations à plusieurs paramètres, offrant ainsi une compréhension accrue du comportement du système. De plus, des surfaces à trois dimensions ont été générées à l'aide du logiciel Matlab, fournissant une visualisation graphique pour une interprétation plus claire des résultats obtenus.

IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES DE L'ADSORPTION COMPETITIVE

IV.2.1. Choix de longueurs d'onde

Nous avons étudié une solution issue du mélange binaire de CIP et de TC à l'aide de la spectrophotométrie UV, couvrant un domaine de longueurs d'onde allant de 200 à 400 nm. L'objectif était de déterminer si la composition du mélange avait, ou pas, un impact sur la

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

longueur d'onde d'absorption maximale de chacun des constituants. Les résultats de cette analyse sont présentés de manière graphique sur la figure IV.1.

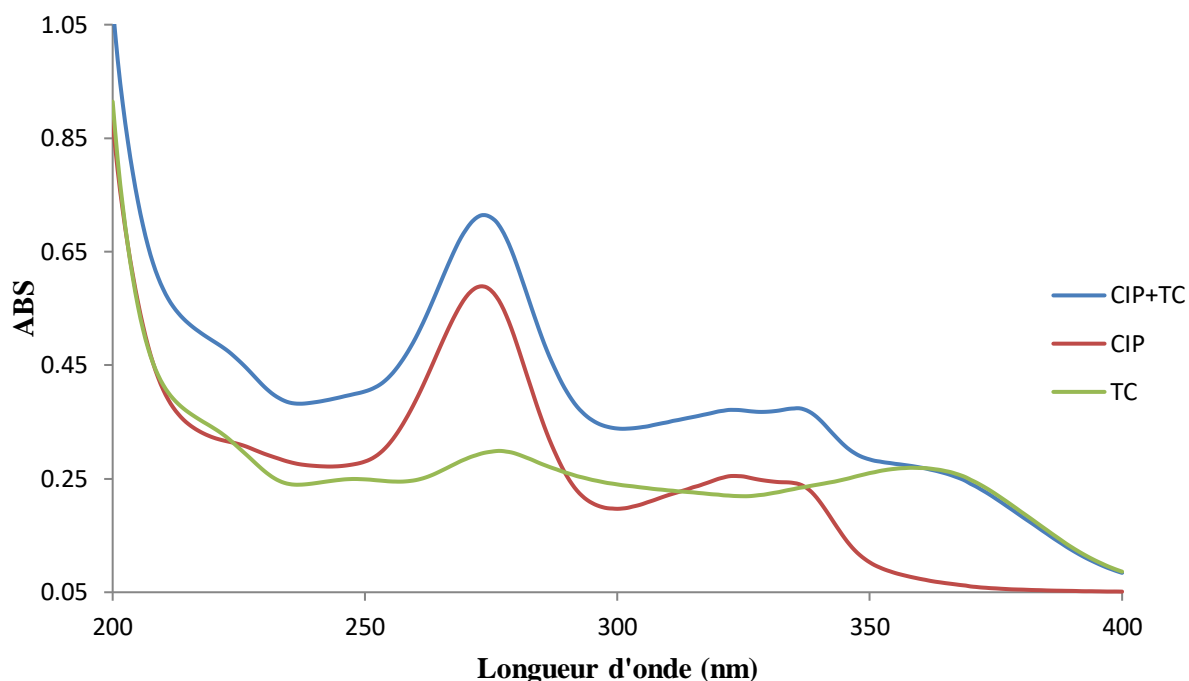


Figure IV.1. Variation de l'absorbance de CIP et/ou TC en fonction de longueur d'onde.

Les spectres de balayage de ciprofloxacine et de tétracycline, en configuration monosoluté, présentent des pics d'absorption à des longueurs d'onde maximales, λ_{\max} , respectivement de 276 nm et 358 nm. Lorsqu'ils sont combinés dans un mélange binaire, le spectre révèle également deux bandes distinctes alignées sur ces λ_{\max} respectifs. Cela suggère qu'en situation de compétition, chaque polluant absorbe principalement à sa propre longueur d'onde, maximale, caractéristique. Il est cependant crucial de prendre en considération l'absorption résiduelle du polluant 2 à la longueur d'onde maximale du polluant 1, et réciproquement.

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Les mesures de chaque produit pharmaceutique ont été effectuées à des longueurs d'onde de 276 nm et 358 nm. La ciprofloxacine et la tétracycline ont, ainsi, chacun deux courbes d'étalonnage. Les graphiques correspondants à ces quatre courbes sont montrés dans les figures IV.2a et IV.2b. L'évolution de l'absorbance est linéaire avec un coefficient de détermination (R^2) supérieur à 0,99.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

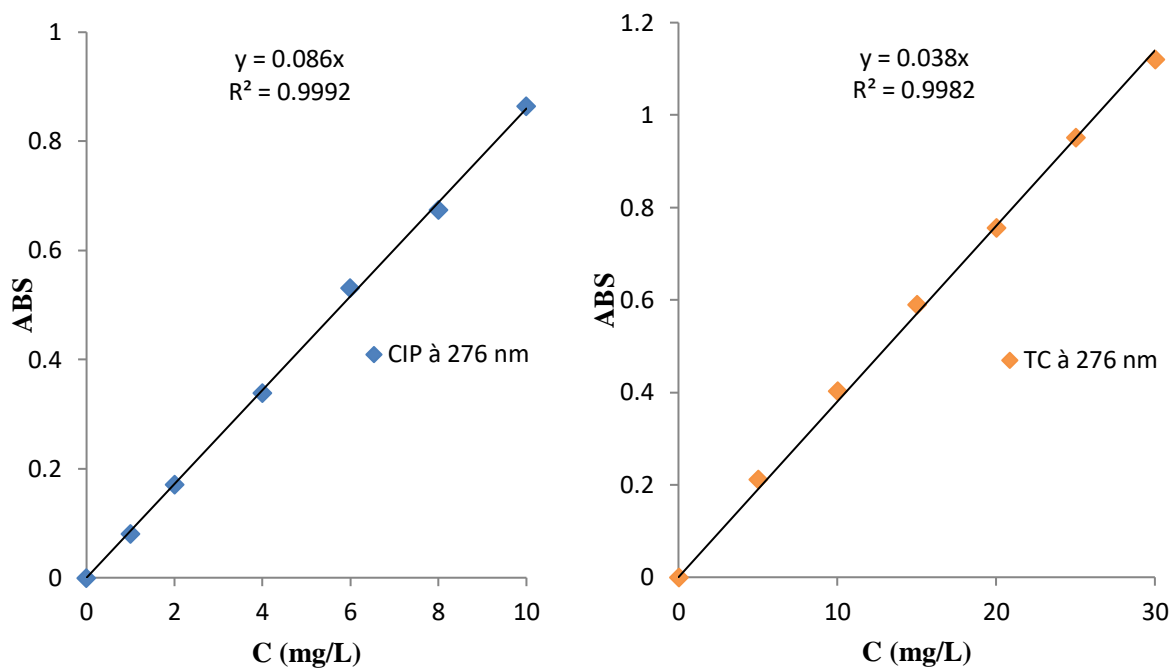


Figure IV.2a. Courbes d'étalonnage de CIP et TC à 276 nm.

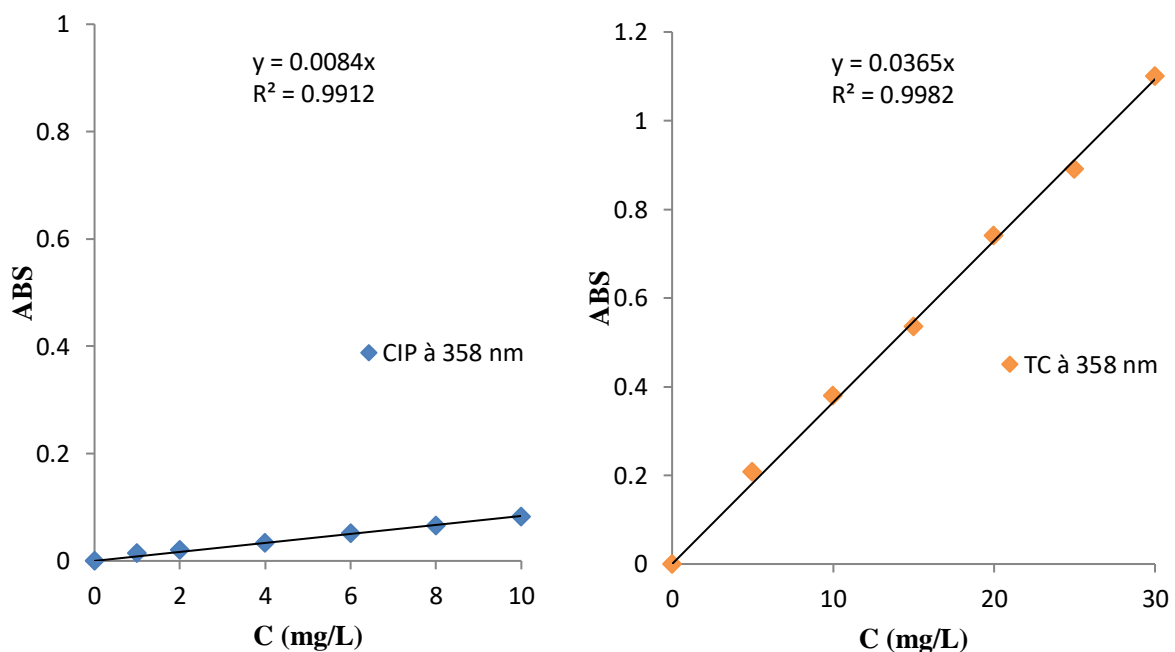


Figure IV.2b. Courbes d'étalonnage de CIP et TC à 358 nm.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.2.3. Paramètres pris en considération

À chaque expérience, une quantité de 0,02 g de H ou HPA6 a été combinée avec 20 mL d'une solution du mélange binaire et équimolaire de ciprofloxacine et tétracycline, à la concentration souhaitée. Le tableau IV.1 récapitule les quantités employées pour chaque concentration du mélange. Par ailleurs, les conditions opératoires lors de l'adsorption compétitive de CIP et TC sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.1. Quantités nécessaires de ciprofloxacine et de tétracycline pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg L ⁻¹)	Quantité de ciprofloxacine (mg)	Quantité de tétracycline (mg)
50	22,26	27,74
100	44,52	55,48
150	66,78	83,22
200	89,04	110,96
300	133,56	166,44
400	178,09	221,91
500	222,61	277,39

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Tableau IV.2. Paramètres opérationnels pris en compte lors de la coadsorption de ciprofloxacine et de tétracycline.

1/ pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	200	1	2,2 4,3 6,1 8 9,9 11,8	25
2/ Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
3 5 10 15 30 45 60 120 240	200	1	6,1	25 40 55
3/ Isotherme				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	50 100 150 200 300 400 500	1	6,1	25 40 55
Les adsorbants sont :				
Halloysite brute : H				
Halloysite intercalée par acide phénylphosphonique : HPA6				

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.3. INFLUENCE DU pH

L'influence du pH sur la capacité d'adsorption de H et HPA6, pour CIP et TC, a été étudiée et affichée sur les figures IV.3 et IV.4. Les résultats révèlent que l'élimination maximale de CIP et TC se produit à un pH de 6,1. L'évolution de la capacité d'adsorption de HPA6 passe par deux étapes différentes, en fonction du pH. La première correspond à l'augmentation de la quantité adsorbée par HPA6 entre pH 2 et 6,1, tandis que par la suite, soit elle diminue assez régulièrement pour TC, soit elle fluctue mais toujours avec une tendance à la baisse, pour CIP. A cet effet, nous avons ajusté le pH à 6,1 pour la suite de l'expérimentation.

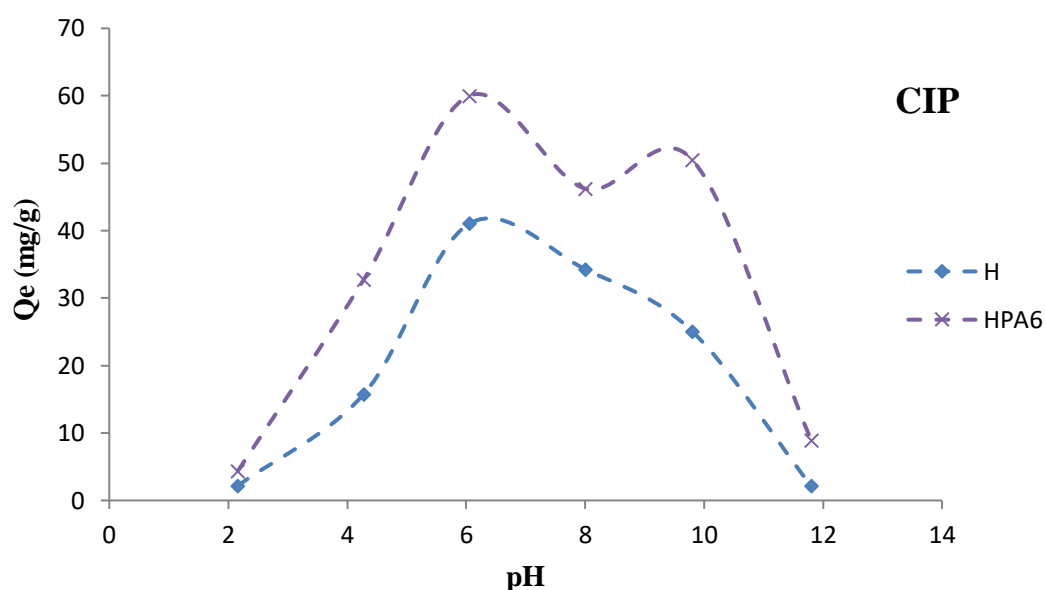


Figure IV.3. Variation de la quantité de CIP adsorbée par H et HPA6 en fonction du pH.

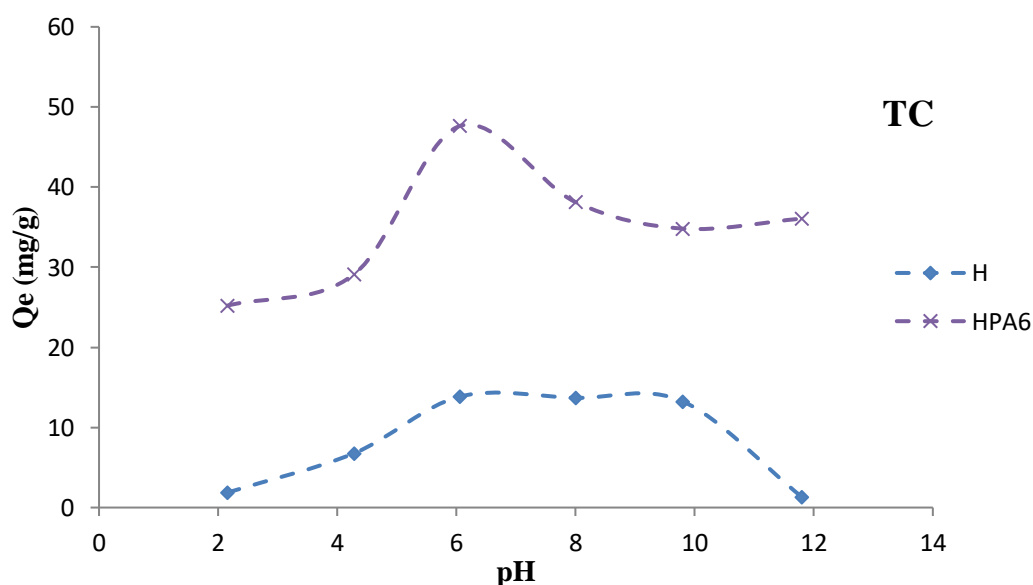


Figure IV.4. Variation de la quantité de TC adsorbée par H et HPA6 en fonction du pH.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.4. ETUDE CINETIQUE

IV.4.1. Cinétique d'adsorption

Afin d'évaluer le temps requis pour atteindre l'équilibre, nous avons varié le temps de contact entre 3 et 240 minutes à un pH de 6,1. La concentration initiale du mélange ciprofloxacine-tétracycline était de 200 mg L^{-1} . L'étude de la cinétique a été effectuée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour H et $25, 40$ et $55 \text{ }^\circ\text{C}$ pour HPA6. Les graphiques correspondants sont présentés sur les figures IV.5 et IV.6.

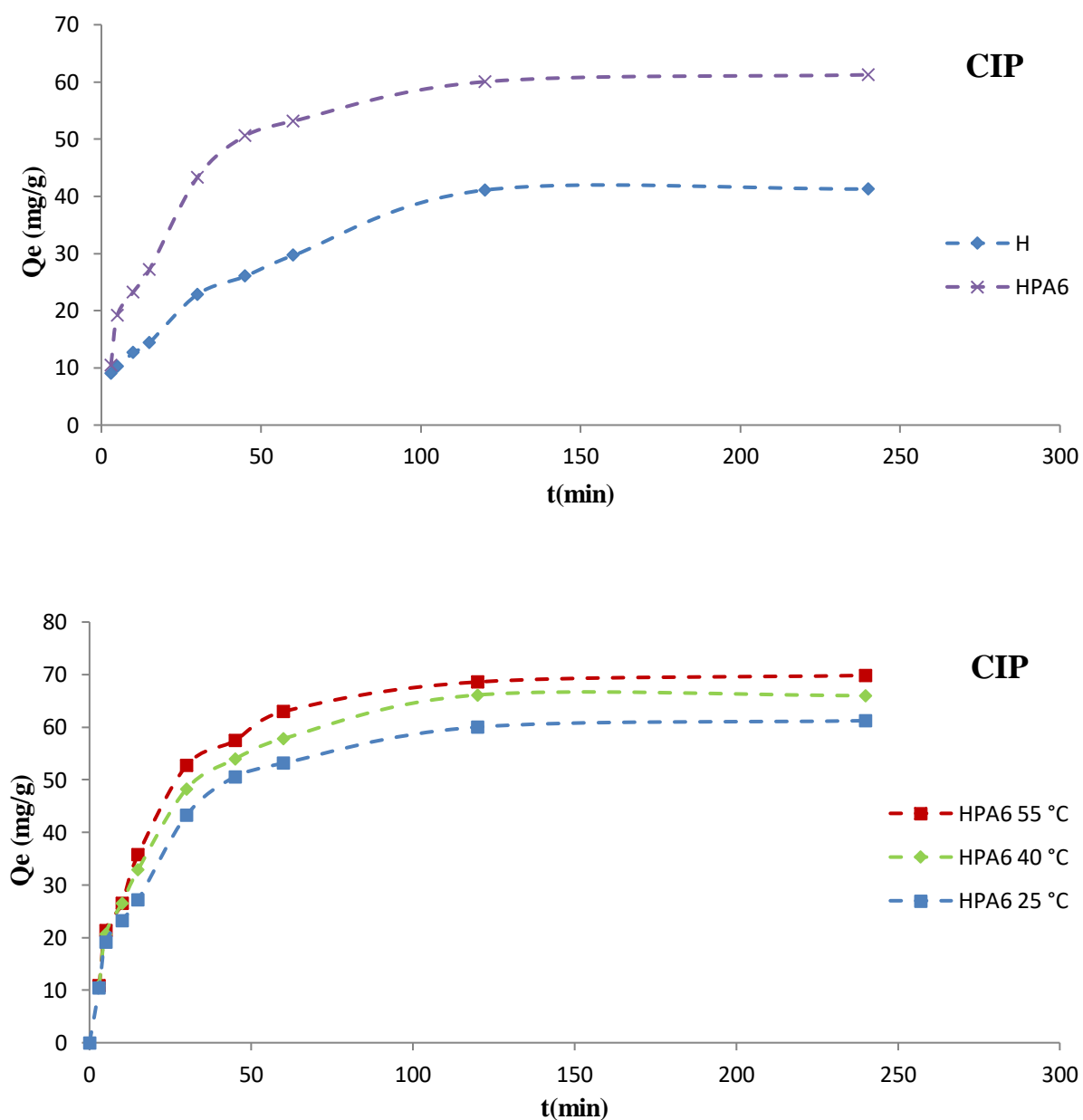


Figure IV.5. Variation de la quantité de CIP adsorbée respectivement à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ par H et HPA6, et $25, 40$ et $55 \text{ }^\circ\text{C}$ par HPA6, en fonction du temps.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

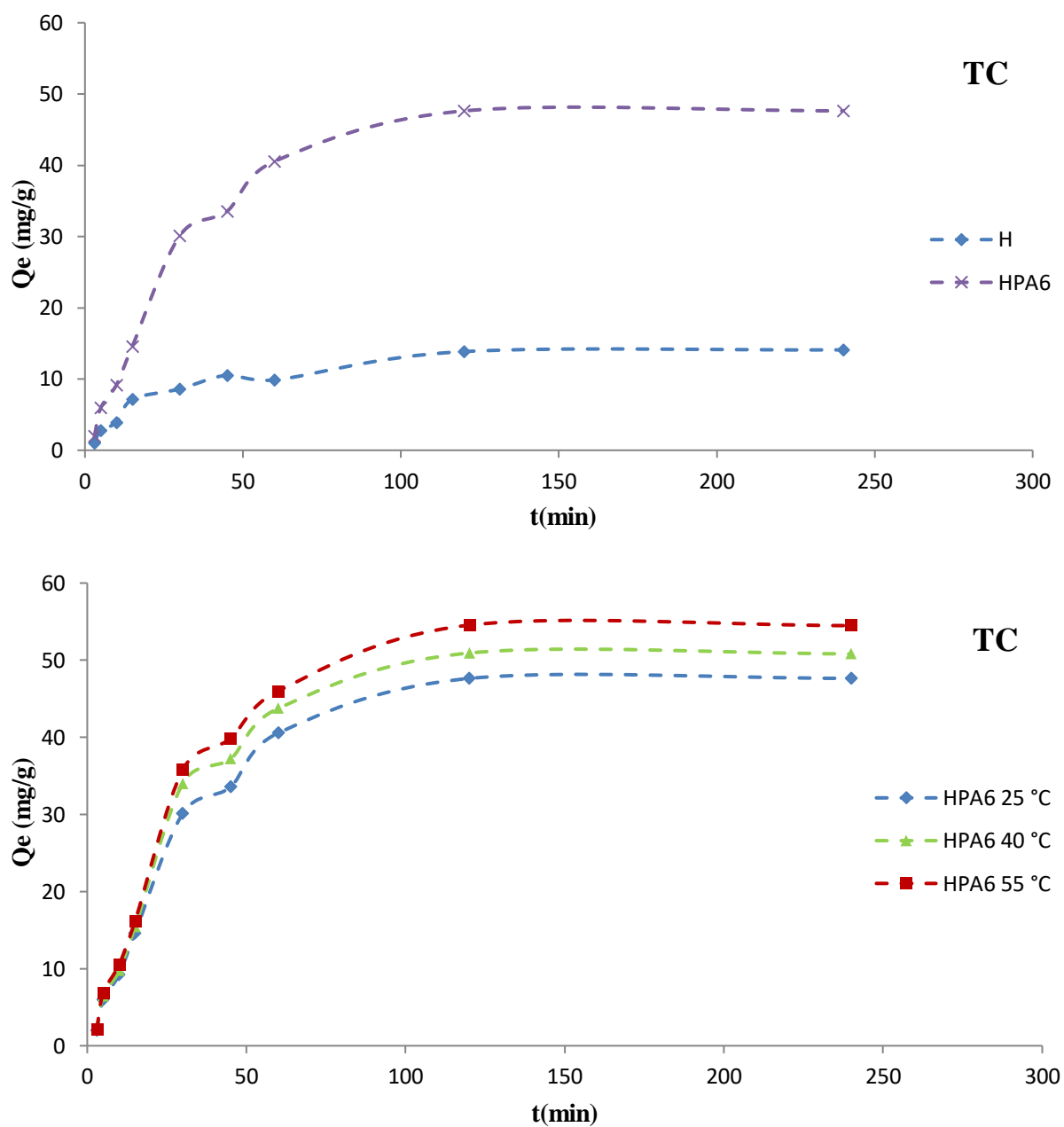


Figure IV.6. Variation de la quantité de TC adsorbée respectivement à 25 °C par H et HPA6, et 25, 40 et 55 °C par HPA6, en fonction du temps.

L'adsorption en mode binaire se produit rapidement, initialement, pendant les vingt premières minutes. Par la suite, les courbes se stabilisent et tendent vers un palier. L'équilibre est atteint au cours de deux heures de contact, au-delà la variation est négligeable.

La température influence bénéfiquement l'adsorption de CIP. Par exemple, la capacité d'adsorption de HPA6 est de 61,25 mg/g à 25 °C et 69,85 mg/g à 55 °C. Le même comportement a aussi été signalé durant la rétention de CIP, en mode monosoluté. L'élimination

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

de tétracycline à partir d'une solution bisolutive est favorisée, de manière similaire, par l'accroissement de la température. Pour HPA6, les quantités éliminées sont de 47,64 mg/g à 25 °C et 54,47 mg/g à 55 °C. Les figures IV.7 et IV.8 comparent les cinétiques des deux polluants en mode monosoluté et binaire.

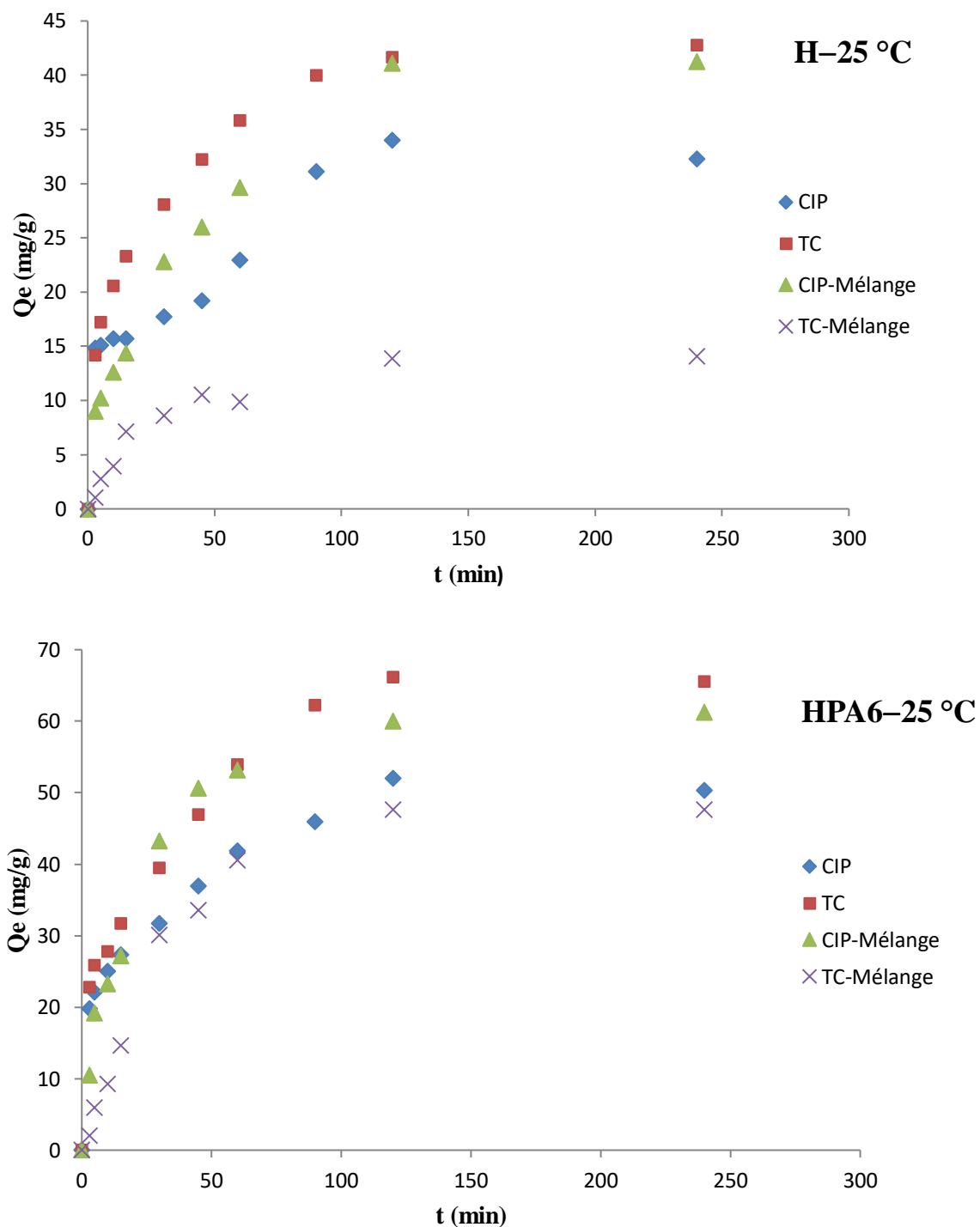


Figure IV.7. Cinétiques d'adsorption de CIP et TC par H et HPA6 dans les systèmes monosoluté et binaire, à 25 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

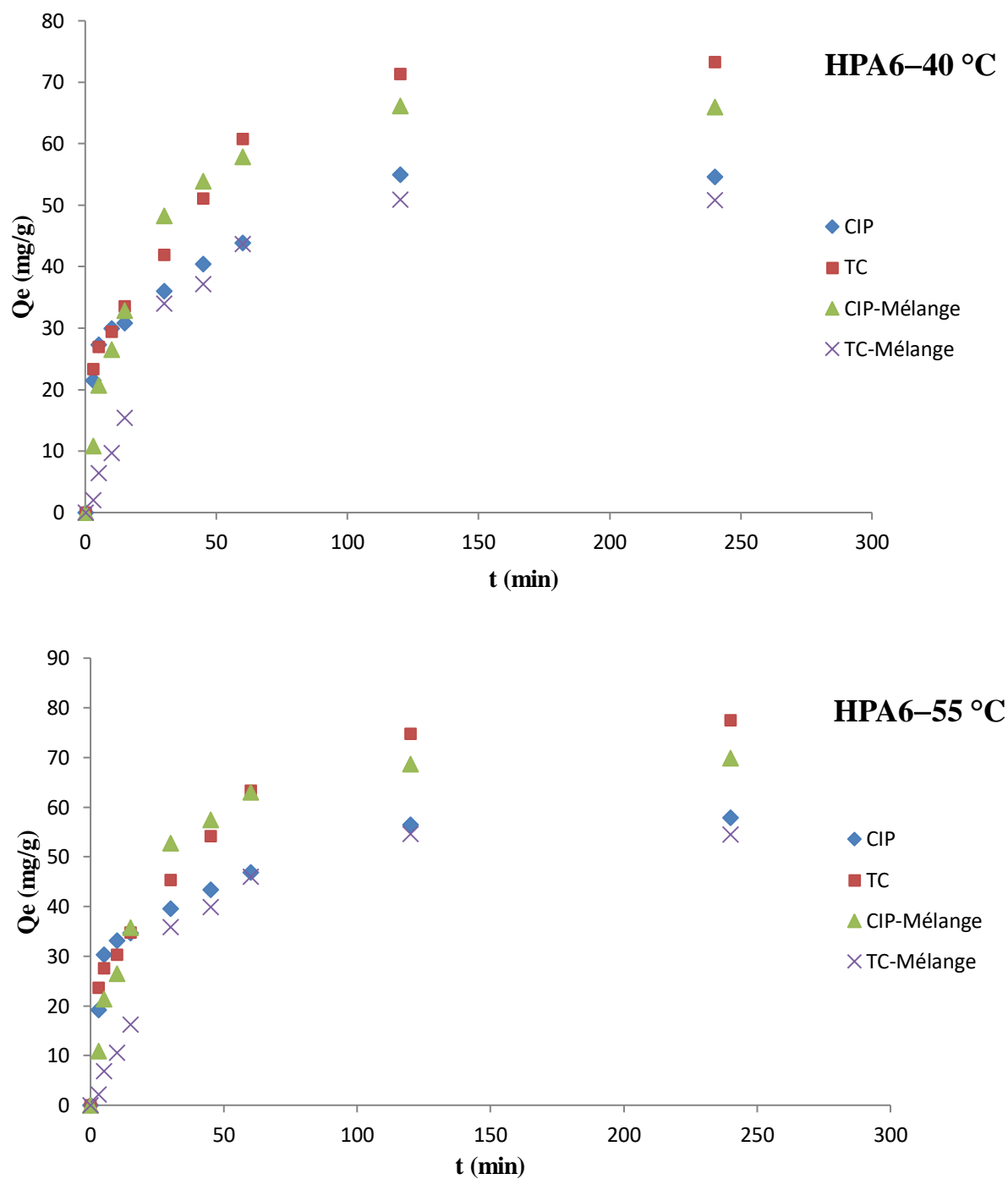


Figure IV.8. Cinétiques d'adsorption de CIP et TC par HPA6 dans les systèmes monosoluté et binaire, à 40 et 55 °C.

En mode mélange ciprofloxacine–tétracycline, nous remarquons une augmentation de la capacité de ciprofloxacine adsorbée par rapport à celle adsorbée dans le système monosoluté. Pour la tétracycline, à l'inverse, elle s'adsorbe moins en présence de ciprofloxacine.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.4.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative est déterminée, en mode bisoluté, en employant l'équation suivante (Ho and Mackay, 2004):

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.1)$$

Dans cette relation, $[Q_t]_B$ est la quantité adsorbée en mode bisoluté, à l'instant t, et $[Q_t]_S$ est la quantité fixée en mode monosoluté, au même instant t.

La variation de l'adsorption relative de ciprofloxacine (Ar-CIP) et de tétracycline (Ar-TC), en fonction du temps, est montrée sur les figures IV.9 et IV.10.

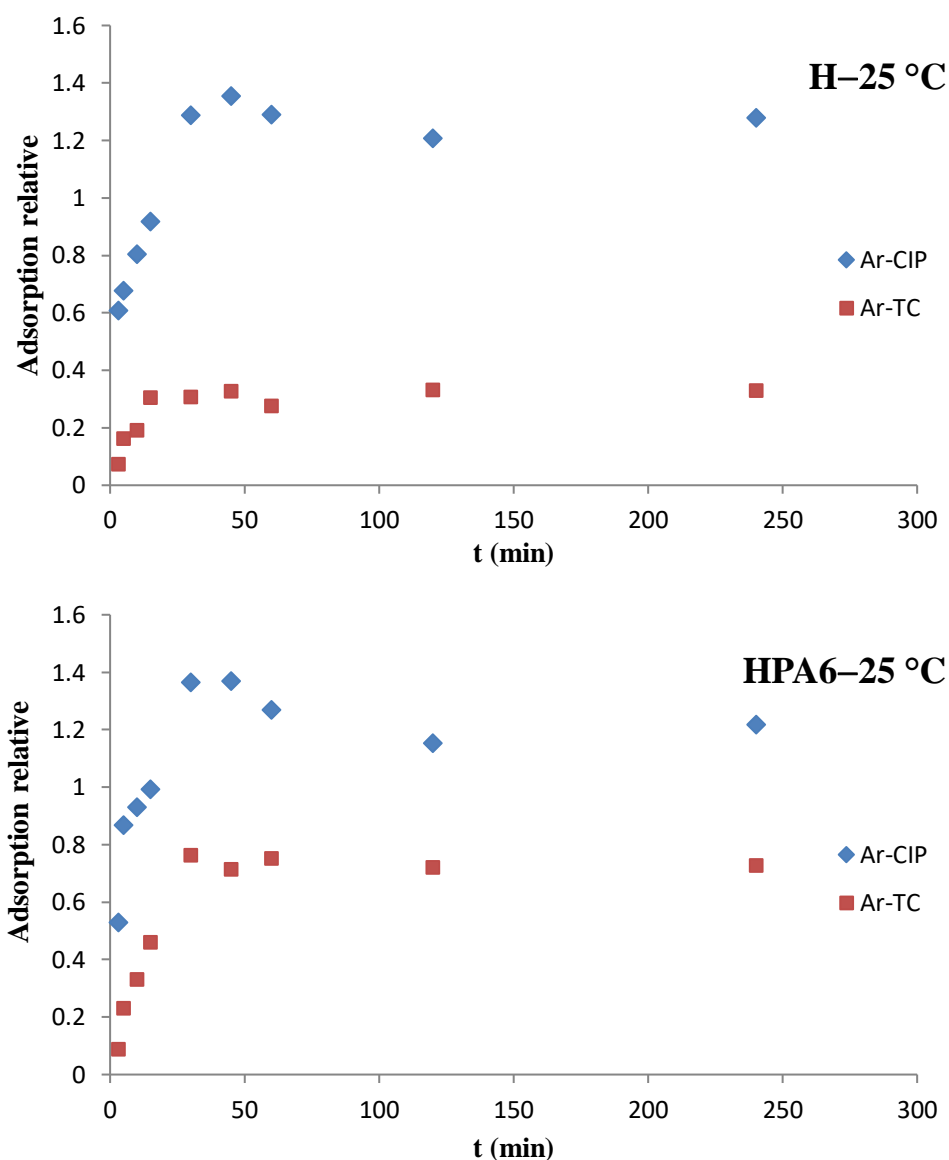


Figure IV.9. Evolution de l'adsorption relative de CIP et TC par H et HPA6 en fonction du temps, à 25 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

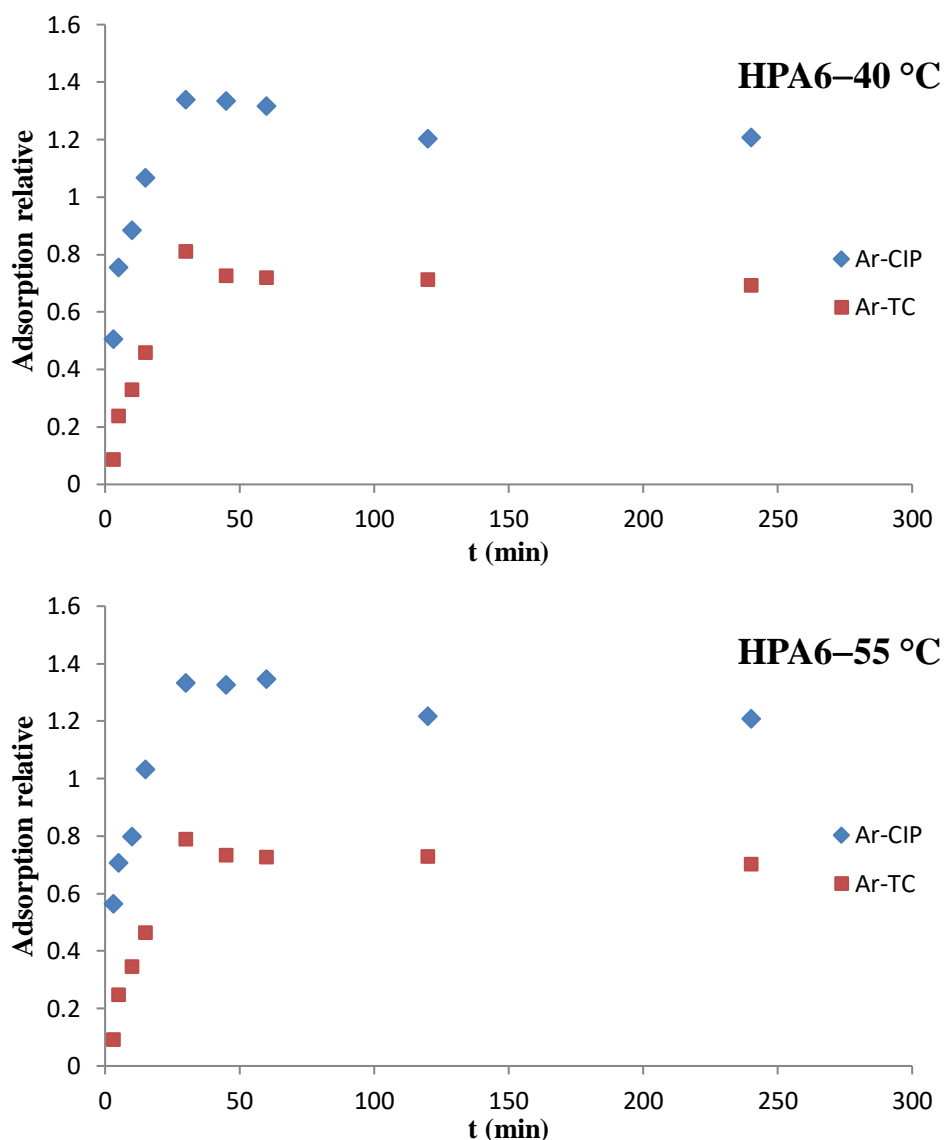


Figure IV.10. Evolution de l'adsorption relative de CIP et TC par HPA6 en fonction du temps, à 40 et 55 °C.

Les résultats montrent que la présence simultanée de tétracycline et ciprofloxacine a un effet réciproque sur leur adsorption respective. Les valeurs de Ar-TC sont inférieures à 1, à l'équilibre, tandis que les valeurs de Ar-CIP sont supérieures à 1. Les résultats montrent que la concurrence entre ces deux polluants réduit l'adsorption de tétracycline et favorise celle de ciprofloxacine. En d'autres termes, la tétracycline et la ciprofloxacine s'adsorbent respectivement plus efficacement dans les systèmes monosoluté et binaire. Pour le matériau non modifié, H, l'effet est beaucoup plus accentué. L'écart entre les deux courbes (Figure IV.9, H-25 °C) est en effet plus net.

L'adsorption sélective de tétracycline par rapport à ciprofloxacine, en mode binaire, est réalisée en appliquant la relation suivante (Ho et al., 2002) :

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

$$S = \frac{(A_r)_{TC}}{(A_r)_{CIP}} \quad (IV.2)$$

Dans cette relation, $(A_r)_{TC}$ est l'adsorption relative de tétracycline et $(A_r)_{CIP}$ est l'adsorption relative de ciprofloxacine.

Les figures IV.11 et IV.12 représentent respectivement l'évolution de la sélectivité de TC/CIP en fonction du temps, à 25 et 55 °C.

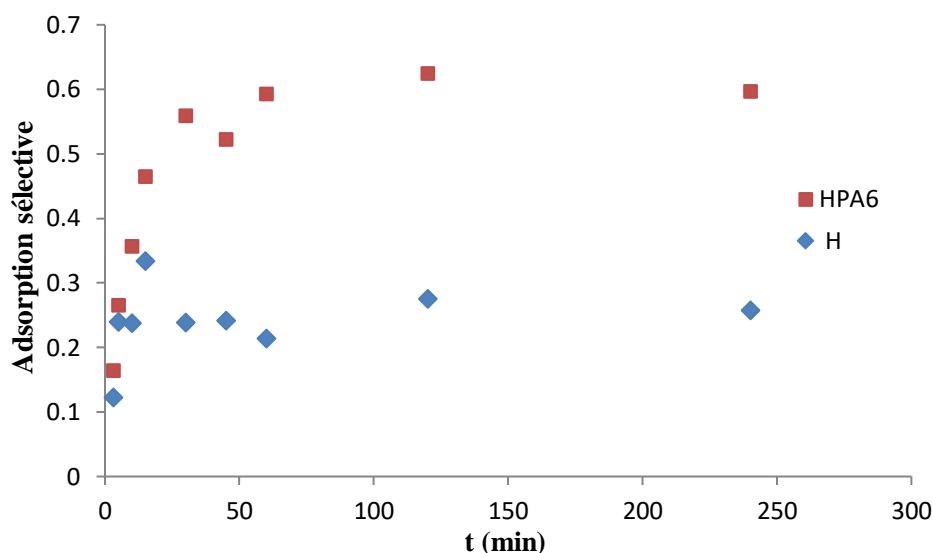


Figure IV.11. Variation de l'adsorption sélective de H et HPA6 en fonction du temps, à 25 °C.

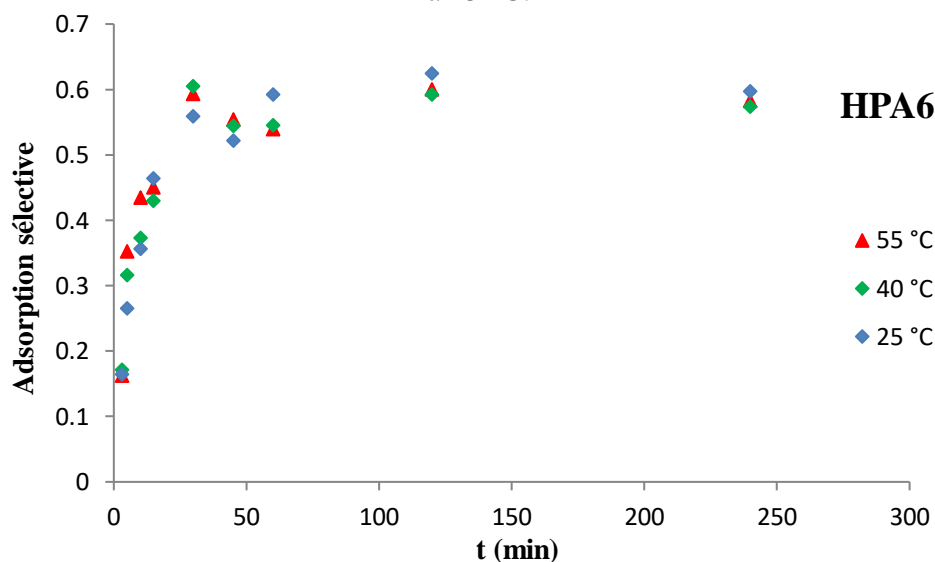


Figure IV.12. Variation de l'adsorption sélective de HPA6 en fonction du temps, à 25, 40 et 55 °C.

L'adsorption sélective augmente globalement au fur et à mesure que l'adsorption se déroule. Elle atteint un palier à 120 minutes, à l'instar de l'équilibre d'adsorption. Une

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

sélectivité TC/CIP aux alentours de 0,6, pour HPA6, indique un avantage certain en faveur de ciprofloxacine. Pour le matériau non intercalé, H, la sélectivité TC/CIP est d'environ 0,28, indiquant que la fixation de TC est grandement inhibée en présence de ciprofloxacine.

IV.4.3. Modélisation cinétique

IV.4.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Les paramètres de linéarisation associés à ce modèle (§ III.2.7.1) sont affichés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	30,41	34,53	0,017	0,992
HPA6	25	60,02	65,43	0,016	0,979
	40	66,13	38,36	0,096	0,975
	55	68,60	66,15	0,020	0,975

Tableau IV.4. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	16,53	39,21	0,004	0,817
HPA6	25	47,63	55,53	0,026	0,978
	40	50,81	49,95	0,054	0,974
	55	54,47	61,56	0,047	0,990

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Les résultats indiquent que l'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline en mode binaire est décrite assez convenablement par le modèle de pseudo-premier ordre, excepté pour l'adsorption de TC par le matériau non intercalé, H ($R^2 = 0,817$). Une divergence assez significative existe aussi entre les quantités maximales adsorbées expérimentalement et théoriquement par HPA6 à 40 °C, pour CIP.

IV.4.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les valeurs des paramètres de linéarisation relatifs à ce modèle (§ III.2.7.2) sont montrées dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Tableau IV.5. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
H	25	30,41	47,92	1,623	0,00072	0,990
HPA6	25	60,02	66,67	4,149	0,00093	0,998
	40	66,13	76,92	3,937	0,00067	0,994
	55	68,60	76,92	5,882	0,00099	0,999

Tableau IV.6. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{eexp} (mg /g)	Q _{ecal} (mg /g)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
H	25	16,53	15,63	0,684	0,00280	0,994
HPA6	25	47,63	55,56	1,992	0,00065	0,989
	40	50,81	58,82	1,969	0,00057	0,985
	55	54,47	62,50	2,326	0,00060	0,987

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Les coefficients de détermination, notés R^2 , démontrent une bonne adéquation ($R^2 \geq 0,99$) entre les valeurs expérimentales et modélisées. Les valeurs des quantités expérimentales maximales adsorbées, Q_{exp} , sont cohérentes avec celles théoriques, Q_{cal} , à l'exception de celles de H à 25 °C, pour CIP.

IV.4.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les tableaux IV.7 et IV.8 présentent les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§ III.2.7.3).

Tableau IV.7. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle diffusion intra-particulaire			
		Q_{exp} (mg/g)	K_{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	l (mg/g)	R^2
H	25	30,41	3,689	1,334	0,987
HPA6	25	60,02	6,8	2,998	0,975
	40	66,13	7,130	5,313	0,978
	55	68,60	7,976	3,961	0,972

Tableau IV.8. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle diffusion intra-particulaire			
		Q_{exp} (mg/g)	K_{id} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	l (mg/g)	R^2
H	25	16,53	1,224	1,079	0,921
HPA6	25	47,63	6,604	- 9,816	0,979
	40	50,81	7,269	- 10,96	0,968
	55	54,47	7,677	-11,51	0,969

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Ce modèle s'applique pour l'adsorption compétitive de CIP, car les valeurs du coefficient de détermination sont élevées. Les valeurs de l'épaisseur de la couche limite, l , sont différentes de zéro, ce qui suggère que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul facteur qui régit la cinétique de CIP, d'autres facteurs y contribuent (Hing et al., 1996). Ce modèle n'est pas valable pour TC/H et TC/HPA6, car dans le premier cas, la valeur de R^2 est faible, tandis que pour HPA6 l'épaisseur de la couche limite est négative, ce qui n'a pas de sens d'un point de vue phénoménologique.

IV.4.3.4. Modèle d'Elovich

Les résultats obtenus à partir du modèle d'Elovich (§ III.2.7.4) sont présentés dans les tableaux IV.9 et IV.10, pour la ciprofloxacine (CIP) et la tétracycline (TC) successivement.

Tableau IV.9. Résultats de coadsorption de CIP par H et HPA6, selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		Q_{exp} (mg/g)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	R^2
H	25	30,41	13,00	0,059	0,942
HPA6	25	60,02	22,80	0,039	0,959
	40	66,13	25,36	0,036	0,964
	55	68,60	26,71	0,033	0,955

Tableau IV.10. Résultats de coadsorption de TC par H et HPA6, selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		Q_{exp} (mg /g)	α (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	R^2
H	25	16,53	4,42	0,159	0,957
HPA6	25	47,63	13,74	0,041	0,955
	40	50,81	14,88	0,038	0,947
	55	54,47	15,83	0,036	0,950

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Les conclusions tirées des tableaux IV.9 et IV.10 indiquent que le modèle d'Elovich ne convient pas, étant donné que les valeurs de R^2 se situent dans la majorité des cas en dessous de 0,96.

IV.5. EQUILIRE DE COADSORPTION POUR CONDITIONS EQUIMOLAIRES

IV.5.1. Isothermes

Les figures IV.13 et IV.14 montrent les isothermes d'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline, en compétition, à des températures de 25, 40 et 55 °C.

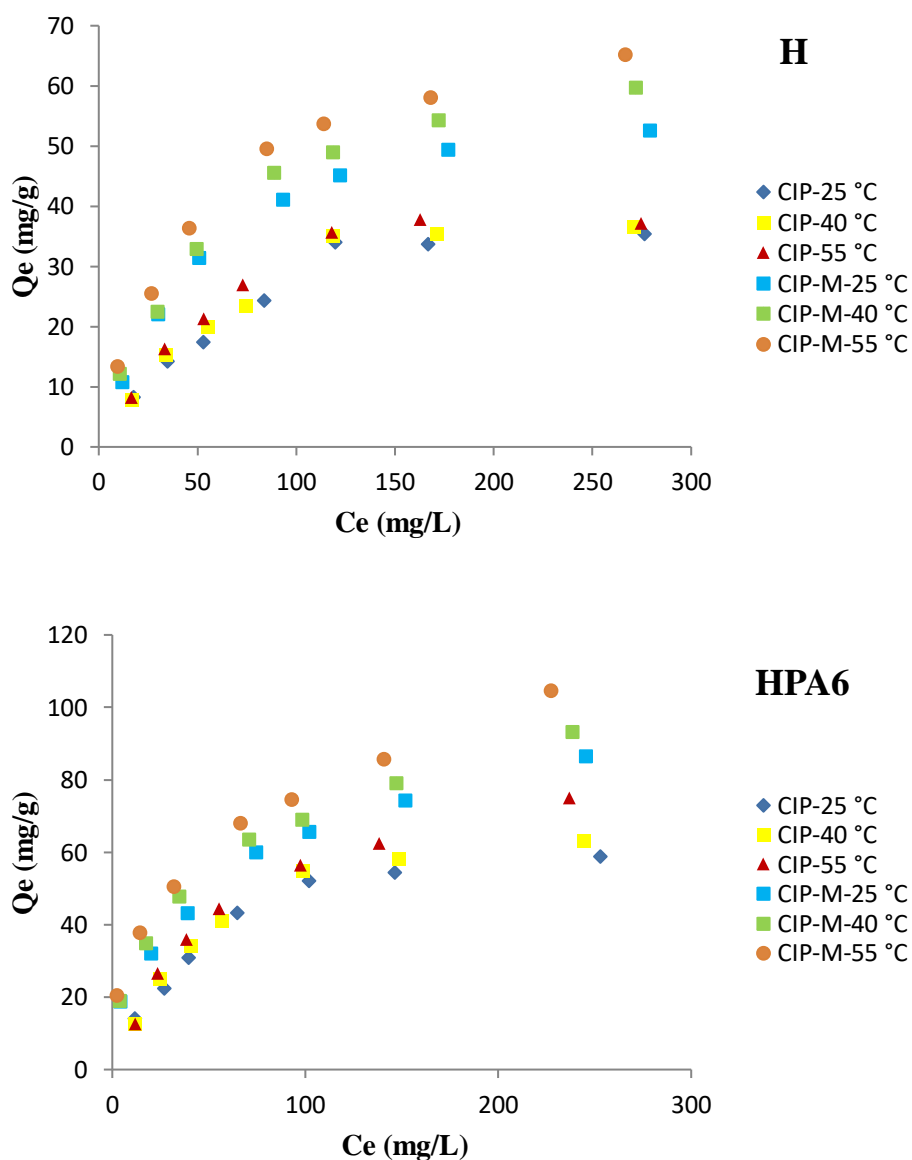


Figure IV.13. Isothermes d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPA6, dans les systèmes monosoluté et binaire.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

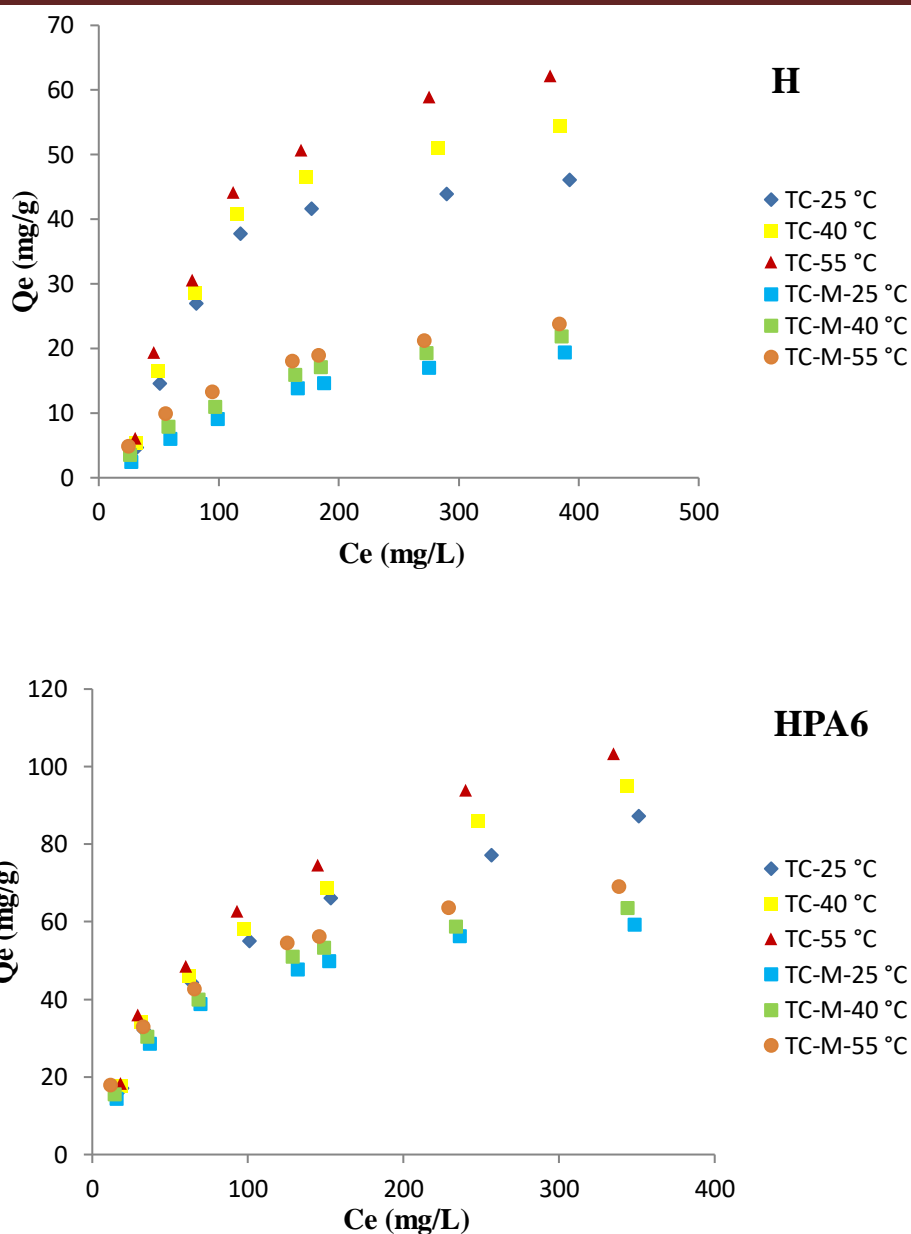


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de tétracycline par H et HPA6, dans les systèmes monosoluté et binaire.

Selon Giles et al. (1974), les isothermes sont de type L (Langmuir). Ce type de courbe est caractérisé par une pente décroissante lorsque la concentration à l'équilibre croît, probablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption inoccupés, à mesure que la surface du matériau se recouvre graduellement.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Nous avons représenté les isothermes en modes monosoluté et mélange. La séquence obtenue pour CIP est la suivante, indépendamment du matériau (Figure IV.13) :

binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C > monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C.

La séquence relative à TC, pour H et HPA6, est comme suit (Figure IV.14):

monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C > binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C >.

Nous observons une meilleure adsorption de CIP dans le mélange binaire par rapport au mode monosoluté. Un effet synergique se déroule et qui favorise l'adsorption de CIP en présence de TC. De plus, tout comme dans le mode monosoluté, la coadsorption de CIP est favorisée par une élévation de température. Les valeurs maximales adsorbées en mode binaire sont les suivantes : 104,5 mg/g (CIP à 55 °C), 93,2 mg/g (CIP à 40 °C) et 86,4 mg/g (CIP à 25 °C). Une comparaison entre les adsorptions monosoluté et binaire révèle que HPA6 adsorbe, à 55 °C, respectivement 75,0 mg/g et 104,5 mg/g.

L'adsorption de tétracycline par HPA6 à 55 °C diminue de 103,3 mg/g, en monosoluté, à 70,0 mg/g, en système binaire. Nous observons ainsi une diminution de l'adsorption de la tétracycline en présence de CIP. Un effet inhibiteur semble empêcher la fixation des molécules de tétracycline, notamment lorsqu'elles entrent en compétition avec celles de CIP. La quantité adsorbée augmente proportionnellement avec la température. HPA6 adsorbe à 25, 40 et 55 °C respectivement 59,3 mg/g, 63,6 mg/g et 70,0 mg/g, ce qui suggère un processus mis en jeu à caractère endothermique.

IV.5.2. Affinité

L'affinité d'adsorption se définit comme la quantité adsorbée par les matériaux dans le système binaire, à une température spécifique, en relation avec la concentration à l'équilibre. Les figures IV.15 et IV.16 illustrent respectivement l'affinité pour la ciprofloxacine et la tétracycline, mesurée à une température de 55 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

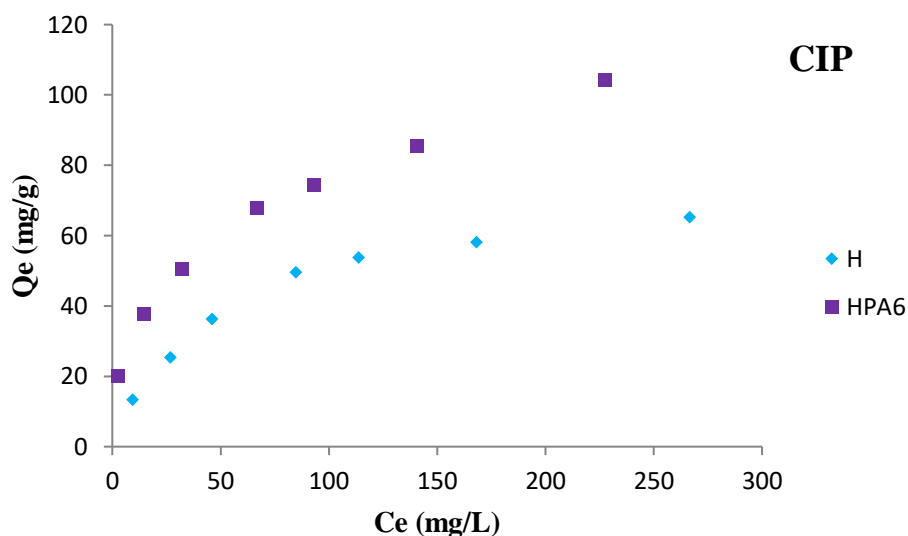


Figure IV.15. Affinité d'adsorption de ciprofloxacine par H et HPA6, dans le mélange binaire, à 55 °C.

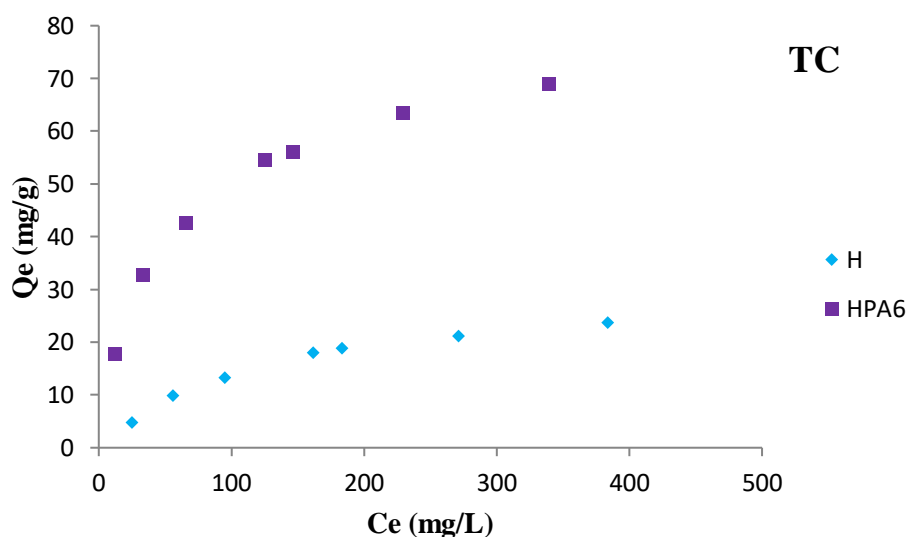


Figure IV.16. Affinité d'adsorption de tétracycline par H et HPA6, dans le mélange binaire, à 55 °C.

À une température de 55 °C, la variation évolue de la manière suivante : HPA6 > H, indépendamment de la nature du contaminant. Il est nécessaire de souligner que HPA6 présente la plus grande affinité, tandis que H affiche la plus faible affinité. En d'autres termes, l'organohalloysite adsorbe plus. Une séquence identique a été observée à des températures de 25 °C et 40 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté

Dans le tableau IV.11, les quantités d'adsorption de ciprofloxacine et de tétracycline, en mode binaire et monosoluté, ainsi que la quantité totale adsorbée et le ratio $\frac{Q_{tot}^{mel} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mel}}$, sont présentées.

Tableau IV.11. Quantités de CIP et TC adsorbées en modes binaire et monosoluté.

Echantillon	T (°C)	CIP ^{mono} (mg/g)	CIP ^{mélange} (mg/g)	TC ^{mono} (mg/g)	TC ^{mélange} (mg/g)	Q_{tot}^{mono} (mg/g)	Q_{tot}^{mel} (mg/g)	$\frac{Q_{tot}^{mel} - Q_{tot}^{mono}}{Q_{tot}^{mel}}$
H	25	35,47	52,64	46,11	19,41	81,58	72,05	-0,132
	40	36,63	59,76	54,44	21,85	91,07	81,61	-0,116
	55	37,21	65,29	62,22	23,82	99,43	89,11	-0,116
HPA6	25	58,72	86,43	87,22	59,27	145,94	145,70	-0,002
	40	63,37	93,24	95	63,59	158,37	156,83	-0,009
	55	75	104,51	103,33	68,99	178,33	173,50	-0,028

Les quantités totales adsorbées en mode monosoluté par H sont légèrement supérieures à celles observées en coadsorption. Un écart d'environ 12% a été trouvé en défaveur du mélange. Par contre, les quantités totales adsorbées en mode monosoluté par HPA6 sont pratiquement identiques à celles obtenues en mélange. Par exemple, ces quantités sont respectivement de 145,94 mg/g et 145,70 mg/g, pour HPA6 à 25 °C, soit un différentiel de 0,2%. Nos matériaux semblent globalement maintenir leur capacité d'adsorption, que ce soit en modes monosoluté ou bisoluté. La compétition entre CIP et TC n'a pas semblé minimiser significativement la capacité d'adsorption totale de H et HPA6.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Le rapport Q_{mix}/Q_0 représente l'adsorption du polluant 1 dans le mélange binaire, à partir d'une solution, par rapport à l'adsorption du polluant 1 en monosoluté.

Avec :

Q_{mix} : quantité du polluant 1 adsorbée dans le mélange binaire.

Q_0 : quantité du polluant 1 adsorbée en mode monosoluté.

Nous distinguons, selon ce rapport :

- $Q_{\text{mix}}/Q_0 > 1$: adsorption du polluant 1 est favorisée par la présence du polluant 2.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 = 1$: absence d'interaction entre les deux polluants.
- $Q_{\text{mix}}/Q_0 < 1$: adsorption du polluant 1 est inhibée par la présence du polluant 2.

Le tableau IV.12 montre l'évolution de ce rapport, pour CIP et TC.

Tableau IV.12. Evolution du rapport Q_{mix}/Q_0 pour H et HPA6.

Echantillon	Température (°C)	Q_{mix}/Q_0	
		Ciprofloxacine	Tétracycline
H	25	1,49	0,42
	40	1,63	0,40
	55	1,75	0,38
HPA6	25	1,47	0,68
	40	1,47	0,67
	55	1,39	0,67

Le rapport est inférieur à 1 pour TC, quel que soit la température et quel que soit le matériau. Ce résultat prouve que la présence de CIP entrave la fixation de TC (Sotelo et al., 2012). En revanche, le ratio Q_{mix}/Q_0 pour CIP est toujours supérieur à 1, indépendamment du matériau et de la température. Ceci démontre que la fixation de CIP est favorisée en présence de TC. Cette adsorption préférentielle de CIP, au détriment de TC, est d'autant plus importante pour H que la température est élevée.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

IV.5.4. Description des isothermes de coadsorption

IV.5.4.1. Généralités

Les résultats des mesures de coadsorption peuvent être décrits et corrélés par l'intermédiaire d'isothermes théoriques. Ces dernières sont utilisées pour optimiser la conception et prédire la performance d'un système de sorption, afin d'éliminer des contaminants des eaux usées, dans diverses conditions. Aucun modèle absolu d'adsorption compétitive n'a été testé et vérifié pour tous les systèmes polluants/matériaux. Celui de Langmuir est, cependant, largement utilisé, parmi les modèles disponibles pour la coadsorption (Jung et al., 2015).

IV.5.4.2. Modèle de Langmuir non modifié

Un système multi-composant peut être prédit à l'aide de l'isotherme de Langmuir. Pour le mélange binaire, ce modèle utilise les formules ci-dessous (Choy et al., 2000) :

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{max1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (IV.3)$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{max2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (IV.4)$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de TC adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de CIP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{max1} : Quantité de TC adsorbée à saturation en mode monosoluté (mg/g)

Q_{max2} : Quantité de CIP adsorbée à saturation en mode monosoluté (mg/g)

C_{e1} : Concentration de TC à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de CIP à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de TC en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de CIP en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.13 et IV.14.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Tableau IV.13. Résultats associés à la coadsorption de CIP selon le modèle de Langmuir non modifié.

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 2}$ (mg/g)	K_{L2} (L/mg)	R^2	Erm(%)
H	25	47,6	0,0127	0,878	64,6
	40	50,0	0,0136	0,881	64,5
	55	50,0	0,0153	0,879	68,3
HPA6	25	76,9	0,0175	0,877	55,9
	40	76,9	0,0206	0,876	55,6
	55	90,9	0,0165	0,875	60,0

Tableau IV.14. Résultats associés à la coadsorption de TC selon le modèle de Langmuir non modifié.

Echantillons	T (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	R^2	Erm(%)
H	25	58,8	0,0126	0,859	172,7
	40	62,5	0,0123	0,860	121,2
	55	62,5	0,0142	0,861	93,4
HPA6	25	111,1	0,0100	0,892	17,1
	40	125	0,0096	0,893	19,7
	55	142,9	0,0089	0,882	15,5

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Nous notons que les isothermes d'adsorption compétitive expérimentales ne sont pas décrites par le modèle de Langmuir non modifié. Les valeurs du coefficient de détermination n'atteignent même pas 0,9, tandis que celles de l'erreur relative moyenne sont supérieures à 16%, avec un pic à 173%. Ce modèle ne convient pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, impliquant que chaque contaminant est supposé de se comporter de manière indépendante, c'est-à-dire sans interférer avec les autres contaminants présents en solution. Les résultats obtenus indiquent, cependant, que la présence simultanée de ciprofloxacine et tétracycline a une influence réciproque sur leur adsorption respective. En résumé, les paramètres K_L et Q_{max} , déterminés à partir de solutions monosolutés, ne peuvent pas être extrapolés à l'adsorption compétitive.

IV.5.4.3. Modèle de Langmuir généralisé

Le modèle de Langmuir peut être étendu afin de prédire le comportement d'un système multi-composant. Les équations suivantes sont utilisées pour décrire le mélange binaire (Noroozi et al., 2013) :

$$Q_{e1} = \frac{K_{L1} Q_{max1} C_{e1}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (IV.5)$$

$$Q_{e2} = \frac{K_{L2} Q_{max2} C_{e2}}{1 + K_{L1} C_{e1} + K_{L2} C_{e2}} \quad (IV.6)$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de TC adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{e2} : Quantité de CIP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg/g)

Q_{max1} : Quantité de TC adsorbée à saturation en mode binaire (mg/g)

Q_{max2} : Quantité de CIP adsorbée à saturation en mode binaire (mg/g)

C_{e1} : Concentration de TC à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

C_{e2} : Concentration de CIP à l'équilibre dans le système binaire (mg/L)

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de TC en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de CIP en mode binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Tableau IV.15. Résultats associés à la coadsorption de CIP selon le modèle de Langmuir généralisé.

Echantillons	T (°C)	Q_{max2} (mg/g)	K_{L2} (L/mg)	R^2	Erm (%)
H	25	49	0,0219	0,999	1,0
	40	57	0,0197	0,998	3,4
	55	79	0,0196	0,999	3,1
HPA6	25	98	0,0226	0,990	10,9
	40	111	0,0261	0,992	10,8
	55	130	0,0263	0,990	15,0

Tableau IV.16. Résultats associés à la coadsorption de TC selon le modèle de Langmuir généralisé.

Echantillons	T (°C)	Q_{max1} (mg/g)	K_{L1} (L/mg)	R^2	Erm (%)
H	25	43	0,0029	0,996	7,4
	40	44	0,0039	0,998	3,8
	55	46	0,0051	0,999	2,1
HPA6	25	75	0,0164	0,999	2,0
	40	99	0,0131	0,999	2,6
	55	101	0,0149	0,997	5,2

Le modèle de Langmuir généralisé donne une bonne description des isothermes expérimentales liées à l'adsorption compétitive de ciprofloxacine et tétracycline. Les valeurs de R^2 sont $\geq 0,99$, et les erreurs relatives sont globalement inférieures à 11%. Comparé au

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

modèle de Langmuir non modifié, le modèle de Langmuir étendu se distingue en prenant en considération les caractères antagoniste ou synergique inhérents au phénomène d'adsorption compétitive. Les valeurs de $Q_{\max 1,2}$ pour CIP et TC sont raisonnables (Tableaux IV.15 et IV.16), dépassant globalement les plus grandes quantités respectives adsorbées expérimentalement. Le modèle de Langmuir généralisé a été efficacement utilisé pour l'adsorption de différents contaminants pharmaceutiques (Wang et al., 2016).

En utilisant les paramètres $K_{L1,2}$ et $Q_{\max 1,2}$, nous avons déterminé les isothermes théoriques. Les figures IV.17 et IV.18 illustrent les isothermes théoriques en comparaison avec les résultats expérimentaux. Un accord appréciable a été obtenu entre les courbes expérimentales et théoriques obtenues à partir du modèle de Langmuir généralisé.

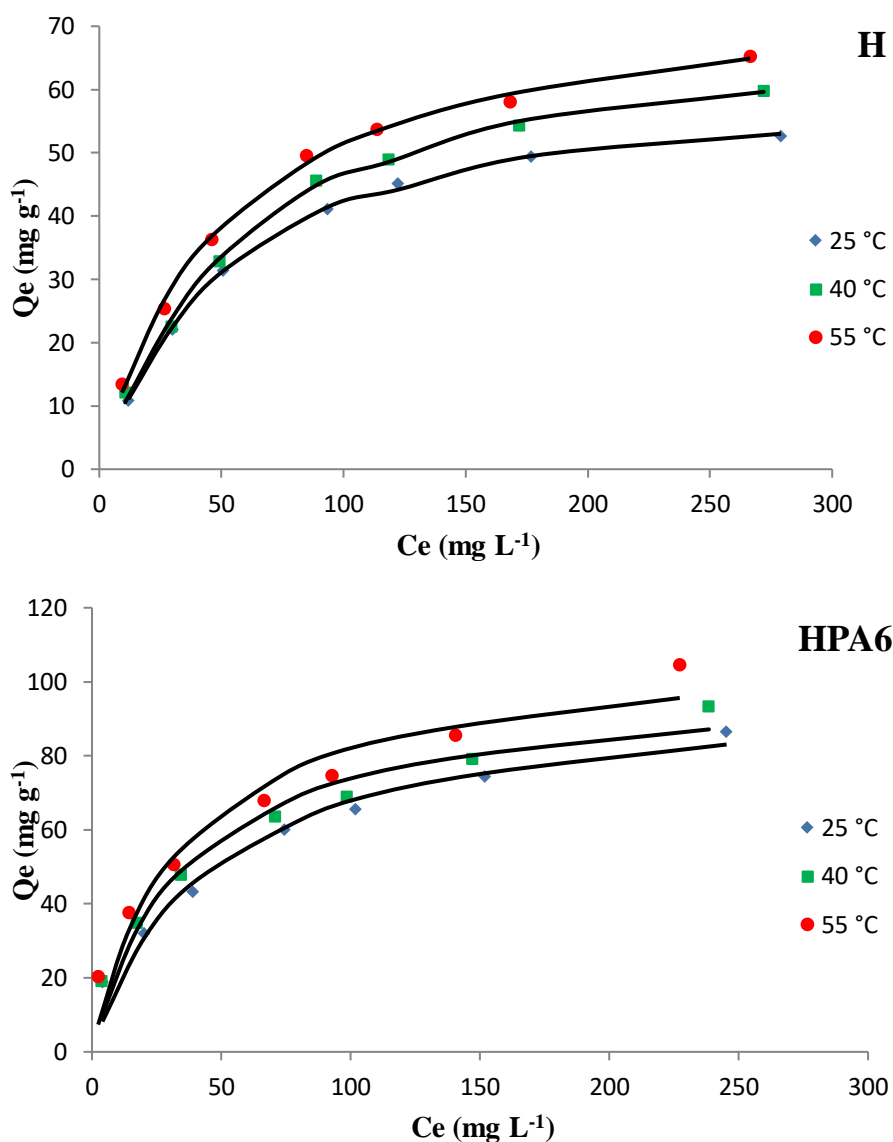


Figure IV.17. Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de CIP par H et HPA6.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

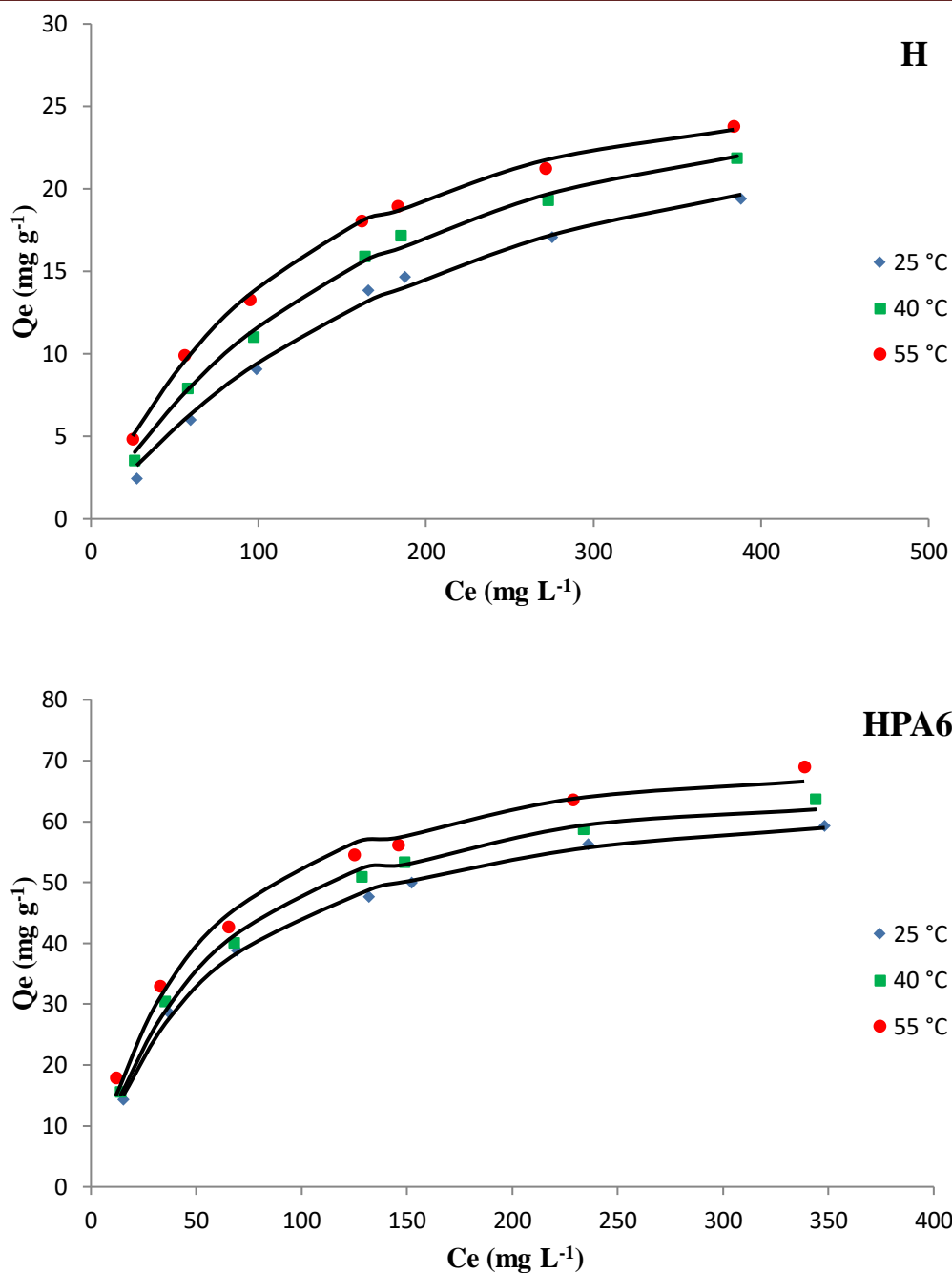


Figure IV.18. Isothermes expérimentales (.....) et théoriques d'après le modèle de Langmuir généralisé (—) pour l'adsorption de TC par H et HPA6.

IV.5.4.4. Isothermes et surfaces tridimensionnelles

Dans le but de mettre en évidence les résultats expérimentaux de manière plus explicite, différents graphiques tridimensionnels ont été engendrés, pour représenter les quantités de CIP et TC adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre de CIP et TC. Les surfaces tridimensionnelles ont été générées à l'aide de MATLAB, et les représentations graphiques correspondantes illustrées sur les figures IV.19-21.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

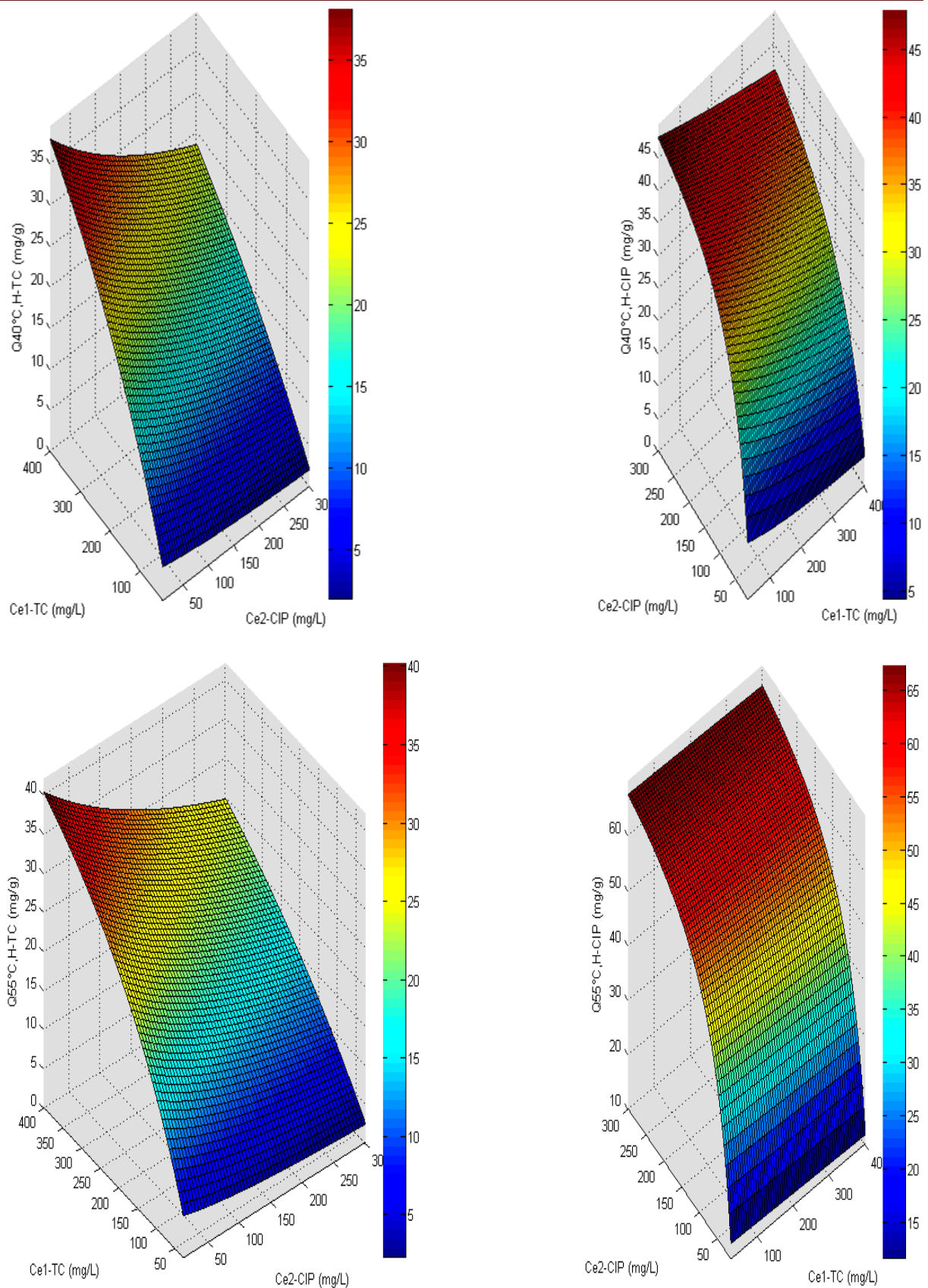


Figure IV.19. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par H, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

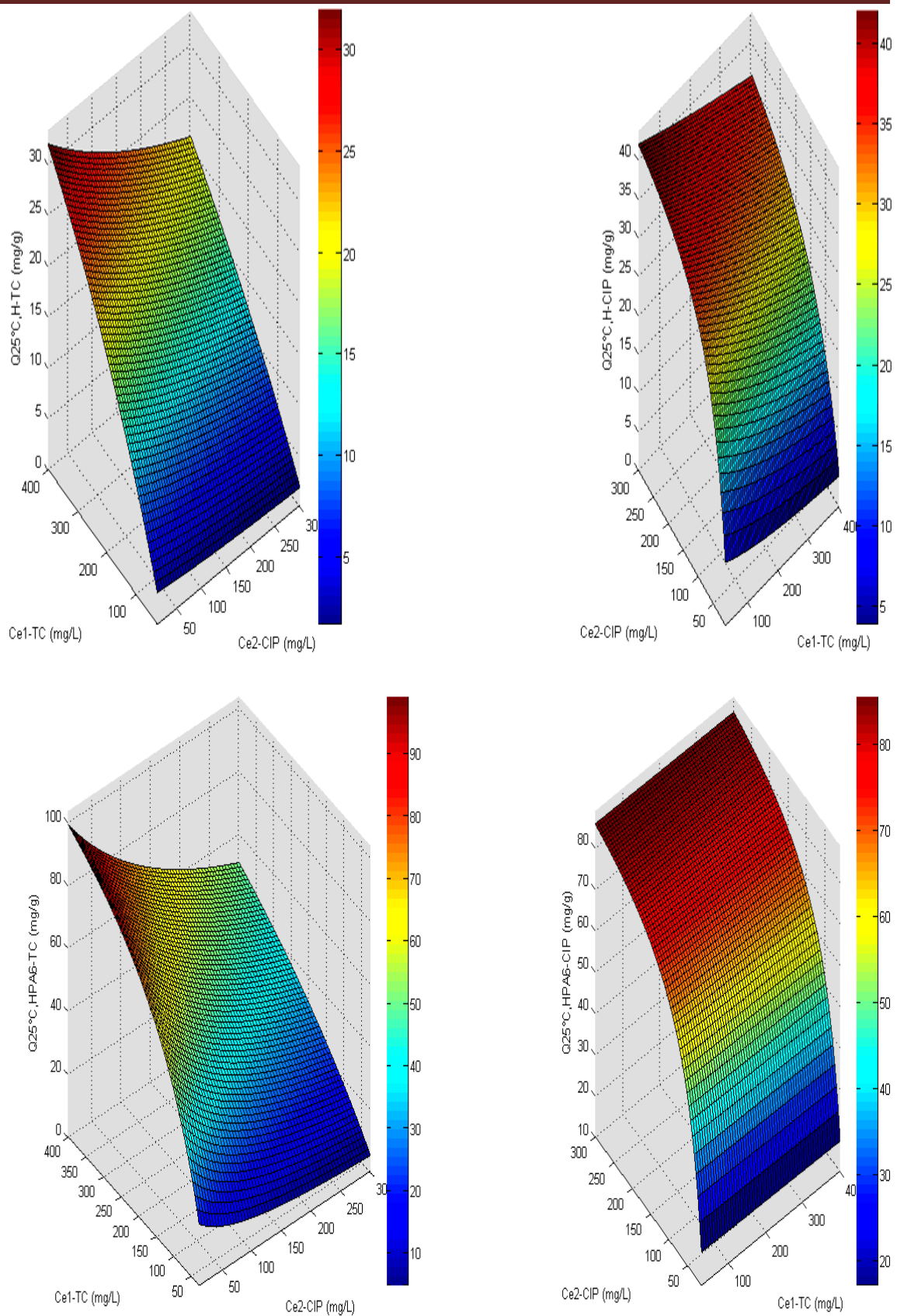


Figure IV.20. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par H et HPA6, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 25 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

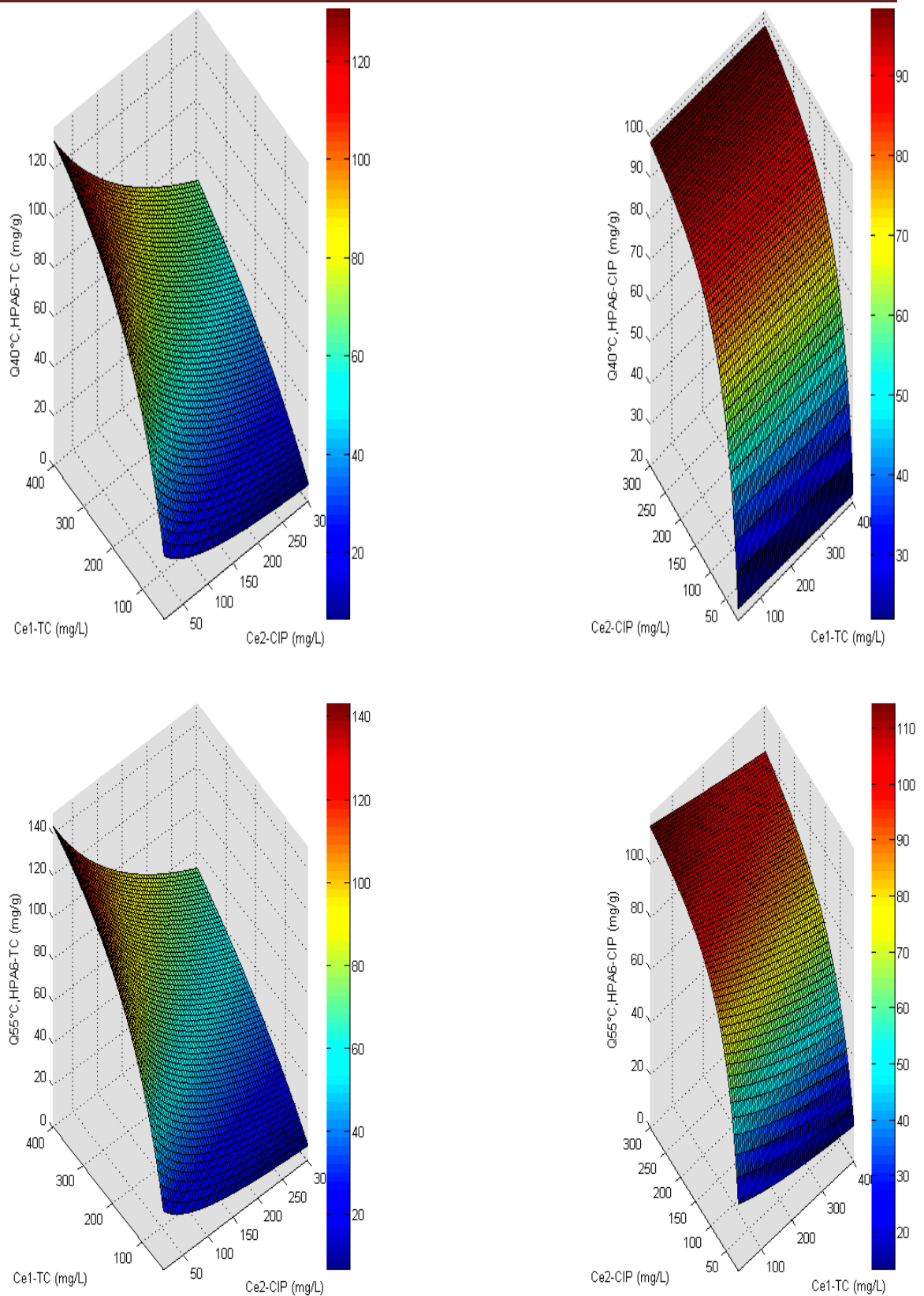


Figure IV.21. Surfaces tridimensionnelles des isothermes de coadsorption de CIP et TC par HPA6, simulées avec l'équation de Langmuir généralisée, à 40 et 55 °C.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline dépend de leur concentration à l'équilibre respective. La quantité adsorbée de chaque polluant augmente ainsi avec sa concentration à l'équilibre, que ce soit pour CIP ou TC. L'influence de la concentration à l'équilibre du 2^{ème} polluant n'est pas la même. L'adsorption de CIP n'est pas trop influencée par l'augmentation de la concentration de TC en solution, l'adsorption étant pratiquement la même que ce soit pour H ou HPA6. L'adsorption de TC est, en revanche, impactée par la présence de CIP en solution. La quantité de TC adsorbée diminue significativement avec l'augmentation de la concentration de CIP. Cette diminution est d'autant plus importante que la température de la solution augmente. Une étude réalisée par Anggraini et al. (2014) a démontré que, durant l'adsorption compétitive d'amoxicilline/ampicilline par une montmorillonite modifiée, la capacité de fixation de chacun de ces produits pharmaceutiques est influencée par la présence du deuxième.

IV.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques ont été estimés en utilisant l'équation de van't Hoff (§ III.2.11). Les valeurs des paramètres de linéarisation ont été obtenues à partir des figures IV.22a,b. Les grandeurs correspondantes sont regroupées dans les tableaux IV.17 et IV.18.

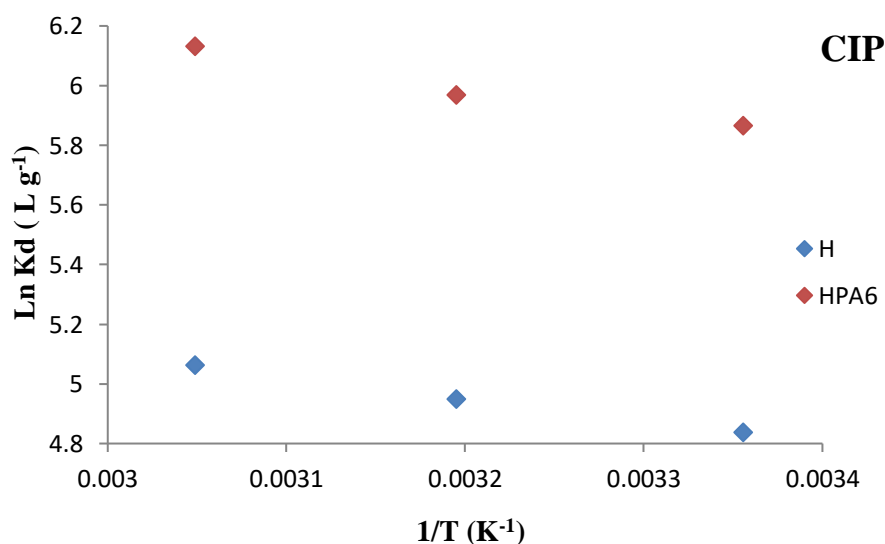


Figure IV.22a. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour CIP en mode binaire.

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

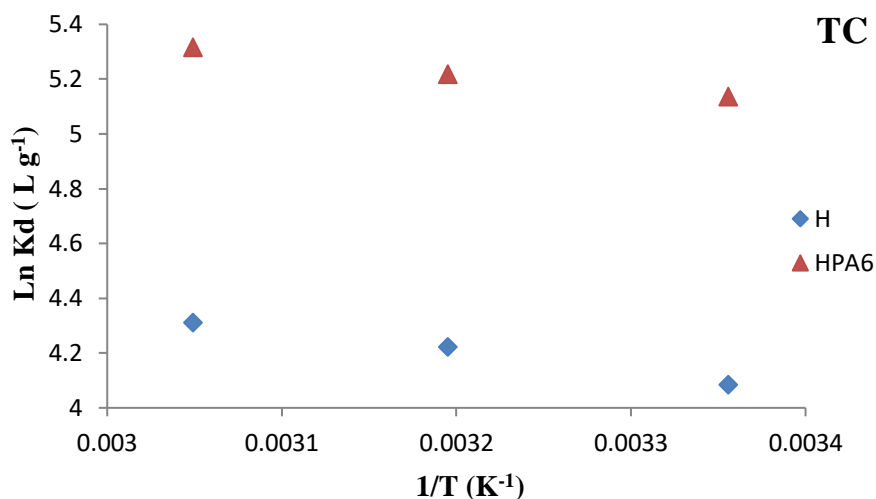


Figure IV.22b. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour TC en mode binaire.

Tableau IV.17. Paramètres thermodynamiques de CIP en mode binaire.

Echantillon	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			25°C	40 °C	55°C	R ²
H	6,06	0,061	-11,98	-12,89	-13,79	0,998
HPA6	7,19	0,073	-14,50	-15,59	-16,69	0,976

Tableau IV.18. Paramètres thermodynamiques de TC en mode binaire.

Echantillon	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)	ΔG° (kJ/mol)			
			25°C	40 °C	55°C	R ²
H	6,18	0,055	-10,13	-10,95	-11,78	0,990
HPA6	4,88	0,059	-12,72	-13,60	-14,49	0,994

Les résultats mettent en évidence des valeurs positives de ΔH° et ΔS° , durant l'adsorption du mélange ciprofloxacine et tétracycline. En d'autres termes, le processus d'adsorption

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

présente un caractère endothermique et désordonné, à la fois pour CIP et TC. Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'adsorption de CIP ou TC, de sorte que la compétition entre ces deux produits pharmaceutiques ne change pas fondamentalement les propriétés thermodynamiques. Les valeurs négatives de ΔG° à 25, 40 et 55 °C indiquent également la spontanéité du processus de co-fixation de ces polluants. Le fait que le processus de coadsorption de CIP est plus spontané que celui de TC expliquerait vraisemblablement pourquoi ce dernier s'adsorbe moins.

IV.7. CONCLUSION

Notre attention s'est portée sur l'adsorption compétitive de ciprofloxacine et de tétracycline par H et HPA6. Pour mener cette étude comme il se doit, nous avons pris en compte des mélanges équimolaires des deux composés, sous un pH de solution de 6,1.

Les résultats ont montré que la présence simultanée de tétracycline et ciprofloxacine a un effet réciproque sur leur adsorption respective. La compétition entre ces deux polluants réduit l'adsorption de tétracycline et favorise celle de ciprofloxacine. En d'autres termes, la tétracycline et la ciprofloxacine s'adsorbent plus efficacement, respectivement, dans les systèmes monosoluté et binaire. Pour le matériau non modifié, H, l'effet est beaucoup plus accentué. L'adsorption sélective a abouti aux mêmes résultats. Une sélectivité TC/CIP aux alentours de 0,6, pour HPA6, a été trouvée, indiquant un avantage certain en faveur de ciprofloxacine. Pour le matériau non intercalé, H, la sélectivité TC/CIP est d'environ 0,28, indiquant que la fixation de TC est grandement inhibée en présence de ciprofloxacine.

La séquence relative à l'équilibre de coadsorption, obtenue pour CIP, est la suivante :

binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C > monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C.

La séquence relative à TC est comme suit :

monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C > binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C.

Nous observons une meilleure adsorption, à l'équilibre, de CIP dans le mélange binaire par rapport au mode monosoluté. Un effet synergique se déroule et qui favorise l'adsorption de CIP en présence de TC. Une comparaison chiffrée entre les adsorptions monosoluté et binaire révèle que HPA6 adsorbe, à 55 °C, respectivement 75,0 mg/g et 104,5 mg/g. L'adsorption de

CHAPITRE IV. ADSORPTION COMPETITIVE DE CIPROFLOXACINE ET TETRACYCLINE

tétracycline par HPA6 à 55 °C diminue, en revanche, de 103,3 mg/g, en monosoluté, à 70,0 mg/g, en système binaire. Un effet inhibiteur semble empêcher la fixation des molécules de tétracycline, notamment lorsqu'elles entrent en compétition avec celles de CIP. La compétition entre CIP et TC n'a pas minimisé significativement la capacité d'adsorption totale de H et HPA6, en ce sens que nos matériaux adsorbent presque la même quantité totale (CIP+TC) que ce soit en modes monosoluté ou bisoluté.

Les isothermes d'adsorption compétitive expérimentales ne sont pas décrites par le modèle de Langmuir non modifié. Les valeurs du coefficient de détermination n'atteignent même pas 0,9, tandis que celles de l'erreur relative moyenne sont supérieures à 16%, avec un pic à 173%. Ce modèle ne convient pas, car les paramètres utilisés sont ceux de Langmuir en mode monosoluté, impliquant que chaque contaminant est supposé de se comporter de manière indépendante, c'est-à-dire sans interférer avec les autres contaminants présents en solution. Le modèle de Langmuir généralisé a, par contre, donné une bonne description des isothermes expérimentales liées à l'adsorption compétitive de ciprofloxacine et tétracycline. Les valeurs de R^2 sont $\geq 0,99$, et les erreurs relatives sont globalement inférieures à 11%. La force du modèle de Langmuir étendu réside dans sa prise en considération des caractères antagoniste ou synergique inhérents au phénomène d'adsorption compétitive.

Dans le but d'en savoir davantage, des surfaces tridimensionnelles ont été générées en utilisant MATLAB. La quantité de CIP et TC adsorbée augmente avec leur concentration à l'équilibre respective. L'influence de la concentration à l'équilibre du 2^{ème} polluant n'est, par contre, pas la même. L'adsorption de CIP n'est pas trop influencée par l'augmentation de la concentration de TC en solution, l'adsorption étant pratiquement la même que ce soit pour H ou HPA6. L'adsorption de TC est, en revanche, impactée par la présence de CIP en solution. La quantité de TC adsorbée diminue significativement avec l'augmentation de la concentration de CIP. Cette diminution est d'autant plus importante que la température de la solution augmente. L'adsorption préférentielle de CIP au détriment de TC s'expliquerait vraisemblablement par le fait que le processus de coadsorption de CIP est plus spontané que celui de TC.

REFERENCES

REFERENCES

Abou-El-Sherbini, K. S., Elzahany, E. A. M., Wahba, M. A., Drweesh, S. A., Youssef, N. S., 2017. Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 137, 33–42.

Abu El-Magd, S. A., Maged, A., Farhat, H. I., 2022. Hybrid-based Bayesian algorithm and hydrologic indices for flash flood vulnerability assessment in coastal regions: machine learning, risk prediction, and environmental impact. *Environmental Science and Pollution Research.* 29, 57345–57356.

Afzal, M. Z., Sun, X. F., Liu, J., Song, C., Wang, S. G., Javed, A., 2018. Enhancement of ciprofloxacin sorption on chitosan/biochar hydrogel beads. *Sci. Total Environ.* 639, 560–569.

Ahmadzadeh, S., Asadipour, A., Pournamdari, M., Behnam, B., Rahimi, H. R., Dolatabad, M., 2017. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection*, 109. 538-547.

Alrefaee, S. H., Aljohani, M., Alkhamis, K., Shaaban, F., El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A., El-Bindary, M. A., 2023. Adsorption and effective removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution via novel metal-organic framework: Adsorption isotherms, kinetics, and optimization via Box-Behnken design. *Journal of Molecular Liquids.* 384, 122206.

Amangelsin, Y., Semenova, Y., Dadar, M., Aljofan, M., Bjørklund, G., 2023. The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies. *Antibiotics.* 12, 440.

Amaro, H. M., Salgado, E. M., Nunes, O. C., Pires, J. C. M., Esteves, A. F., 2023. Microalgae systems - environmental agents for wastewater treatment and further potential biomass valorisation. *J. Environmental Managemen.* 337, 117678.

Anggraini, M., Kurniawan, A., Ong, L. K., Martin, M. A., Liu, J.-C., Soetaredjo, F. E., Indraswati, N., Ismadji, S., 2014. Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent. *RSC Advances.* 4, 16298–16311.

Aryee, A. A., Liu, Y., Han, R., Qu, L., 2023. Bimetallic adsorbents for wastewater treatment: a review. *Environ Chem Lett.* 21, 1811-1835.

REFERENCES

- aus der Beek, T., Weber, F. A., Bergmann, A., Hickmann, S., Ebert, I., Hein, A., Küster, A., 2016. Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives. *Environ Toxicol Chem.* 35, 823–835.
- Baghel, S. V. M., Kumar, R. S., Kumar, M., 2020. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems. *Chem. Eng. J.* 381, 122713.
- Balarak, D., Mostafapour, F. K., Azarpira, H., 2016. Adsorption kinetics and equilibrium of ciprofloxacin from aqueous solutions using *Corylus avellana* (hazelnut) activated carbon. *Brit. J. Pharm. Res.* 13, 1–14.
- Baranska, M., Chruszcz, K., Boduszek, B., Proniewicz, L. M., 2003. FT-IR and FT-Raman study of selected pyridinephosphonocarboxylic acids. *Vib. Spectrosc.* 31, 295–311.
- Belkassa, H., Khelifa, M., Batonneau-Gener, I., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., 2021. Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. *J. Hazard. Mater.* 415, 125656.
- Bessaha, F., Mahrez, N., Marouf-Khelifa, K., Çoruh, A., Khelifa, A., 2019. Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 4253–4260.
- Boo, W., Sun, L., Liu, J., Clearfield, A., 2007. Effective Intercalation and Exfoliation of Nanoplatelets in Epoxy via Creation of Porous Pathways. *J Phys Chem C.* 111, 10377–10381.
- Breen, C., D’Mello, N., Yarwood, J., 2002. The thermal stability of mixed phenylphosphonic acid/water intercalates of kaolin and halloysite. A TG–EGA and VT-DRIFTS study. *J. Mater. Chem.* 12, 273–278.
- Brereton, R. G., 2000. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst.* 125, 2125–2154.
- Brooks, B. W., Turner, P. K., Stanley, J. K., Weston, J. J., Glidewell, E. A., Foran, C. M., Slattery, M., La Point, T. W., Huggett, D. B., 2003. Waterborne and sediment toxicity of fluoxetine to select organisms. *Chemosphere.* 52, 135–142.
- Busygin, I., Tkachenko, O. P., Nieminen, V., Borovkov, V. Y., Sillanpaa, R., Toukoniitty, E., Kustov, L. M., Murzin, D. Y., Leino, R., 2007. Interaction of cinchonidine and 1-phenyl-1,2-

REFERENCES

- propanedione on the surface of a chirally modified Pt/Al₂O₃ hydrogenation catalyst. *J. Phys. Chem. C.* 111, 9374–9383.
- Cabrera-Pardo, J. R., Lood, R., Udekwu, K., Gonzalez-Rocha, G., Munita, J. M., Järhult, J. D., Opazo-Capurro, A., 2019. A One Health – One World initiative to control antibiotic resistance: A Chile - Sweden collaboration. *One Health.* 8, 100100.
- Carucci, A., Cappai, G., Piredda, M., 2006. Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants. *J. Environ. Sci. Health A.* 41, 1831–1842.
- Chandrasekaran, A., Patra, C., Narayanasamy, S., Subbiah, S., 2020. Adsorptive removal of ciprofloxacin and amoxicillin from single and binary aqueous systems using acid-activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Environ. Res.* 188, 109825.
- Chang, P. H., Li, Z., Jiang, W. T., Kuo, C. Y., Jean, J. S., 2015. Adsorption of tetracycline on montmorillonite: Influence of solution pH, temperature, and ionic strength. *Desalin. Water Treat.* 96, 105–115.
- Chang, P.-H., Jiang, W.-T., Zhaohui, L., Kuo, C.-Y., Wu, Q., Jean, J.-S., Lv, G., 2016. Interaction of ciprofloxacin and probe compounds with palygorskite PFl-1. *J. Hazardous Mater.* 303, 55–63.
- Chen, A., Shang, C., Shao, J., Lin, Y., Luo, S., Zhang, J., Huang, H., Lei, M., Zeng, Q., 2017. Carbon disulfide-modified magnetic ion-imprinted chitosan-Fe(III): A novel adsorbent for simultaneous removal of tetracycline and cadmium. *Carbohydr. Polym.* 155, 19–27.
- Chien, S. H., Clayton, W. R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 265–268.
- Choi, H.-S., Song, M.-K., Lee, E., Ryu, J.-C., 2013. The toxicogenomic study on Persistent Organic Pollutants (POPs) in human hepatoma cell line. *Biochip Journal.* 7, 17-28.
- Choy, K. H., Porter, J. F., McKay, G., 2000. Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Chem. Eng. J.* 45, 575–584.
- Clearfield, A., Müller-Warmuth, W., Schöllhorn, R., 1994. *Progress in Intercalation Research.* Dordrecht, Netherlands Kluwer Acad. Publ. 31, 240–263.

REFERENCES

- Das, S., Barui, A., Adak, A., 2020. Montmorillonite impregnated electrospun cellulose acetate nanofiber sorptive membrane for ciprofloxacin removal from wastewater. *J. Water Process Eng.* 37, 101497.
- De Jesus Gaffney, V., Almeida, C. M. M., Rodrigues, A., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M. J., Cardoso, V. V., 2015. Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. *Water Res.* 72, 199–208.
- Deboyser, D., Goethals, F., Krack, G., Roberfried, M., 1989. Investigation into the mechanism of tetracycline-induced steatosis: Study in isolated hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology.* 97, 473.
- Dehghan, A., Mohammadi, A. A., Yousefi, M., Najafpoor, A. A., Shams, M., Rezania, S., 2019. Enhanced kinetic removal of ciprofloxacin onto metal-organic frameworks by sonication: Process optimization and metal leaching study. *Nanomaterials.* 9, 1422.
- Dhiman, N., 2022. Analysis of non-competitive and competitive adsorption behaviour of ciprofloxacin hydrochloride and ofloxacin hydrochloride from aqueous solution using *Oryza sativa* husk ash (single and binary adsorption of antibiotics). *Clean Mater.* 5, 100108.
- Dhiman, N., Sharma, N., 2019. Batch adsorption studies on the removal of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solution using ZnO nanoparticles and groundnut (*Arachis hypogaea*) shell powder: a comparison. *Indian Chem. Eng.* 61, 67-76.
- Dong, X. Y., Huang, H. L., Wang, J. Y., Li, H. Y., Zang, S. Q., 2018. A Flexible Fluorescent SCC-MOF for Switchable Molecule Identification and Temperature Display. *Chem. Mater.* 30, 2160–2167.
- Duan, W. Z., Wang, N. F., Xiao, W. L., Zhao, Y. F., Zheng, B., 2018. Ciprofloxacin adsorption onto different micro-structured tourmaline, halloysite and biotite. *J. Mol. Liq.* 269, 874–881.
- Durán, E., Bueno, S., Hermosín, M. C., Cox, L., Gámiz, B., 2019. Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water. *Science of the Total Environment.* 672, 743-751.
- Elessawy, N. A., Elnouby, M., Gouda, M. H., Hamad, H. A., Taha, N. A., Gouda, M., Mohy Eldin, M. S., 2020. Ciprofloxacin removal using magnetic fullerene nanocomposite obtained

REFERENCES

- from sustainable PET bottle wastes: Adsorption process optimization, kinetics, isotherm, regeneration and recycling studies. *Chemosphere*. 239, 124728.
- El-Shafey, E. S. I., Al-Lawati, H., Al-Sumri, A. S., 2012. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *J. Environ. Sci.* 24, 1579–1586.
- Erbil, H. Y., 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing. 155-165.
- Fan, H., Shi, Q., Shen, H., Chen, X., Xie, K., 2016. Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. *RSC Advances*. 6, 109983–109991.
- Fard, M. A., Barkdoll, B., 2018. Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 249, 193–202.
- Feng, Z., Yuan, R., Wang, F., Chen, Z., Zhou, B., Chen, H., 2021. Preparation of magnetic biochar and its application in catalytic degradation of organic pollutants: A review. *Sci. Total Environ.* 765, 142673.
- Freundlich, H. M. F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57, 385–470.
- Frost, R. L., Kristof, J., Horvath, E., Klopogge, J. T., 2000. Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K. *J Colloid Interface Sci.* 226, 318–327.
- Gadipelly, C. R., Marathe, K. V., Rathod, V. K., 2018. Effective adsorption of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions using metal-organic framework. *Sep. Sci. Technol.* 53, 2826–2832.
- Gaub, P., Saxena, A., 2023. Ciprofloxacin properties, impacts, and remediation. *CABI Reviews*.
- Ge, W. N., Zhou, Z. P., Zhang, P., Zhang, Q. F., Cao, Z., Zhang, R. L., Yan, Y. S., Dai, J. D., 2018. Graphene oxide template-confined fabrication of hierarchical porous carbons derived from lignin for ultrahigh-efficiency and fast removal of ciprofloxacin. *J. Ind. Eng. Chem.* 66, 456–467.

REFERENCES

- Gil, A., Santamaría, L., Korili, S. A., Vicente, M. A., Barbosa, L. V., de Souza, S. D., Marçal, L., Faria, E. H., Ciuff, K. J., 2021. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105808.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Colloid Interface Sci.* 47, 755–765.
- Girijan, S. K., Pillai, D., 2021. Identification and characterization of vancomycin-resistant *Staphylococcus aureus* in hospital wastewaters: evidence of horizontal spread of antimicrobial resistance. *J. Water Health.* 19, 785–785.
- Gong, W., Zheng, K., Zhang, C., Liu, L., Shan, Y., Yao, J., 2022. Simultaneous and efficient removal of heavy metal ions and organophosphorus by amino-functionalized cellulose from complex aqueous media. *J. Clean. Prod.* 367, 133040.
- González-González, R. B., Sharma, P., Singh, S. P., Américo-Pinheiro, J. H. P., Parra-Saldívar, R., Bilal, M., Iqbal, H. M., 2022. Persistence, environmental hazards, and mitigation of pharmaceutically active residual contaminants from water matrices. *Science of the Total Environment.* 82, 153329.
- Gonzalez-Hourcade, M., dos Reis, G. S., Grimm, A., Dinh, V. M., Lima, E. C., Larsson, S. H., Gentili, F. G., 2022. Microalgae biomass as a sustainable precursor to produce nitrogen-doped biochar for efficient removal of emerging pollutants from aqueous media. *J. Clean. Prod.* 348, 131280.
- Gu, W., Huang, X., Tian, Y., Cao, M., Zhou, L., Zhou, Y., Lu, J., Lei, J., Zhou, Y., Wang, L., 2021. High-efficiency adsorption of tetracycline by cooperation of carbon and iron in a magnetic Fe/porous carbon hybrid with effective Fenton regeneration. *Appl. Surf. Sci.* 538, 147813.
- Haciosmanoglu, G. G., Mejías, C., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., Alonso, E., 2022. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *J. Environmental Management.* 317, 115397.
- Hamscher, G., Pawelzick, H. T., Sczesny, S., Nau, H., Hartung, J., 2003. Antibiotics in dust originating from a pig-fattening farm: A new source of health hazard for farmers? *Environ. Health Perspect.* 111, 1590–1594.

REFERENCES

- Ho, Y. S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Ho, Y. S., McKay, G., 2004. Sorption of Copper (II) from Aqueous Solution by Peat. *Water. Air. Soil. Pollut.* 158, 77–97.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water. Air. Soil. Pollut.* 141, 1–33.
- Holt, D., Harvey, D., Hurley, R., 1993. Chloramphenicol toxicity. *Adverse Drug Reactions and Toxicology Reviews.* 12, 83–95.
- Hongsawat, P., Prarat, P., Ngamcharussrivichai, C., Punyapalakul, P., 2014. *Desalination Water Treat.* 52, 4430–4443.
- Hu, X., Zhou, Y., Zhou, Y., Bai, Y., Chang, R., Lu, P., Zhang, Z., 2023. Insight into core-shell microporous zinc silicate adsorbent to eliminate antibiotics in aquatic environment under the COVID-19 pandemic. *J. Cleaner Production.* 383, 135416.
- Ighalo, J. O., Ajala, O. J., Umenweke, G., Ogunniyi, S., Adeyanju, C. A., Igwegbe, C. A., Adeniyi, A. G., 2020. Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 8, 104264.
- Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., Ighalo, J. O., 2021. Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *J. Industrial and Engineering Chemistry.* 93, 57–77.
- Iu, X., Lu, S., Liu, Y., Meng, W., 2017. Adsorption of sulfamethoxazole (SMZ) RSC, and ciprofloxacin (CIP) by humic acid (HA): characteristics and mechanism. *RSC Advances.* 7, 50449–50458.
- Jaroniec, M., Derylo, A., Marczewski, A. W., 1983. The Langmuir–Freundlich equation in adsorption from dilute solutions on solids. *Monatsh. Chem.* 114, 393–397.
- Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., 1981. *Chemistry of Interfaces.* Ellis Horwood Ltd., Chichester, U.K.

REFERENCES

- Jaynes, W. F., Boyd, S. A., 1991. Hydrophobicity of siloxane surface in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Miner.* 39, 428–436.
- Ji, H., Wang, T., Huang, T., Lai, B., Liu, W., 2021. Adsorptive removal of ciprofloxacin with different dissociated species onto titanate nanotubes. *J. Clean. Prod.* 278, 123924.
- Johnson, E. R., Otero-de-la-Roza, A., 2012. Adsorption of organic molecules on kaolinite from the exchange-hole dipole moment dispersion model. *J. Chem. Theory Comput.* 8, 5124–5131.
- Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., Lester, J., 2004. Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. *Crit. Rev. Toxicol.* 34, 335–350.
- Joussein, E., Petit, S., Delvaux, B., 2007. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science.* 35, 17–24.
- Jung, C., Boateng, L. K., Flora, J. R. V., Oh, B., Yoon, J. S. M. C. Y. A., Yoon, Y., 2015. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: experimental and molecular modeling study. *Chem. Eng. J.* 264, 1–9.
- Karampela, I., Dalamaga, M., 2020. Could respiratory fluoroquinolones, levofloxacin and moxifloxacin, prove to be beneficial as an adjunct treatment in COVID-19? *Arch. Med. Res.* 51, 741–742.
- Keiluweit, M., Kleber, M., 2009. Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic π -systems. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3421–3429.
- Khelifa, M., Mellouk, S., Lecomte-Nana, G. L., Batonneau-Gener, I., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., 2023. Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism. *Microporous Mesoporous Mater.* 348, 112412.
- Kim, J. E., Bhatia, S. K., Song, H. J., Yoo, E., Jeon, H. J., Yoon, J.-Y., Yang, Y., Gurav, R., Yang, Y.-H., Kim, H. J., Choi, Y.-K., 2020. Adsorptive removal of tetracycline from aqueous solution by maple leaf-derived biochar. *Bioresour. Technol.* 306, 123092.
- Koleva, V., Stefov, V., Cahil, A., Najdoski, M., Šoptrajanov, B., Engelen, B., Lutz, H. D., 2009. Infrared and Raman studies of manganese dihydrogen phosphate dihydrate,

REFERENCES

- Mn(H₂PO₄)₂•2H₂O. Part II: Region of the internal OH group vibrations. *J. Mol. Struct.* 919, 164–169.
- Kong, X. R., Liu, Y. X., Pi, J. C., Li, W. H., Liao, Q. H. G., Shang, J. G., 2017. Low-cost magnetic herbal biochar: characterization and application for antibiotic removal. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 6679–6687.
- Kowalczyk, D., Gładysz, A., Pitucha, M., Kaminski, D. M., Baranska, A., Drop, B., 2021. Spectroscopic study of the molecular structure of the new hybrid with a potential two-way antibacterial effect. *Molecules.* 26, 1442.
- Kümmerer, K., Alexy, R., Hüttig, J., Scholl, A., 2004. Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria. *Water Res.* 38, 2111–2116.
- Kuschel, A., Polarz, S., 2008. Organosilica materials with bridging phenyl derivatives incorporated into the surfaces of mesoporous solids. *Adv. Funct. Mater.* 18, 1272–1280.
- Lagaly, G., Ogawa, M., Dékány, I., 2013. Clay mineral–organic interactions. *Developments in Clay Science.* 5, 435-505.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24, 1–39.
- Lambert, J. F., 2018. Organic pollutant adsorption on clay minerals. In *Developments in clay science.* 9, 195-253.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- Larbi, N. E. H., Merouani, D. R., Aguedal, H., Iddou, A., Khelifa, A., 2019. Removal of heavy metals Cd(II) and Al(III) from aqueous solutions by an eco-friendly biosorbent. *Key Eng. Mater.* 800, 181–186.
- Larkin, P. J., 2011. *IR and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation.* Elsevier, Amsterdam.
- Leone, V. O., Pereira, M. C., Aquino, S. F., Oliveira, L. C. A., Correa, S., Ramalho, T. C., Silva, A. C., 2018. Adsorption of diclofenac on a magnetic adsorbent based on maghemite: experimental and theoretical studies. *New J. Chem.* 42, 437–449.

REFERENCES

- Lghalo, O. J., Ajala, O. J., Umenweke, G., Ogunniyi, S., Adeyanju, C. A., Igwegbe, C. A., Adeniyi, A. G., 2020. Mitigation of clofibric acid pollution by adsorption: A review of recent developments. *J. Environ. Chem. Eng.* 8, 104264.
- Li, B., Ma, J., Zhou, L., Qiu, Y., 2017. Magnetic microsphere to remove tetracycline from water: Adsorption, H₂O₂ oxidation and regeneration. *Chem. Eng. J.* 330, 191–201.
- Li, H., Hu, J., Meng, Y., Su, J., Wang, X., 2017. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather. *Sci Total Environ.* 603, 39-48.
- Li, J. R., Wang, Y. X., Wang, X., Yuan, B., Fu, M. L., 2015. Intercalation and adsorption of ciprofloxacin by layered chalcogenides and kinetics study. *J. Colloid Interface Sci.* 453, 69–78.
- Li, J., Yu, G. W., Pan, L. J., Li, C. X., You, F. T., Xie, S. Y., Wang, Y., Ma, J. L., Shang, X. F., 2018. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *J. Environ. Sci.* 73, 20–30.
- Li, L. Q., Zhao, J. H., Sun, Y. R., Yu, F., Ma, J., 2019. Ionically cross-linked sodium alginate/kappa-carrageenan double-network gel beads with low-swelling, enhanced mechanical properties, and excellent adsorption performance. *Chem. Eng. J.* 372, 1091–1103.
- Li, M. F., Liu, Y. G., Liu, S. B., Zeng, G. M., Hu, X. J., Tan, X. F., Liu, X. H., 2018. Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems. *J. Colloid Interface Sci.* 521, 150–159.
- Li, Z., Ma, M., Zhang, S., Zhang, Z., Zhou, L., Yun, J., Liu, R., 2019. Efficiently removal of ciprofloxacin from aqueous solution by MIL-101(Cr)-HSO₃: The enhanced electrostatic interaction. *J. Porous Mater.* 27, 189–204.
- Liang, J., Fang, Y., Luo, Y., Zeng, G., Deng, J., Tan, X., Tang, N., Li, X., He, X., Feng, C., 2019. Magnetic nanoferrromanganese oxides modified biochar derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 26, 5892–5903.
- Liao, P., 2013. Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: A batch and mixed-bed column study. *Chem. Eng. J.* 228, 496–505.

REFERENCES

- Liu, N., Wang, M. X., Liu, M. M., Liu, F., Weng, L., Koopal, L. K., Tan, W., 2012. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. , *J. Hazard. Mater.* 225–226, 28–35.
- Liu, X., Lu, S., Meng, W., Zheng, B., 2018. Residues and health risk assessment of typical antibiotics in aquatic products from the Dongting Lake, China—“Did you eat ‘Antibiotics’ today?” *Environmental Science and Pollution Research.* 25, 3913–3921.
- Lone, B., Scheiner, S., Kar, T., 2014. Competition between carboxylic and phenolic groups for the preferred sites at the periphery of graphene – A DFT study. *Carbon.* 80, 405-418.
- Ma, J., Yang, M., Yu, F., Zheng, J., 2015. Water-enhanced removal of ciprofloxacin from water by porous graphene hydrogel. *Sci. Rep.* 5, 1–10.
- Maged, A., Ismael, I. S., Kharbush, S., Sarkar, V., Peräniemi, S., Bhatnagar, A., 2020. Enhanced interlayer trapping of Pb(II) ions within kaolinite layers: Intercalation, characterization, and sorption studies. *Environmental Science and Pollution Research.* 27, 1870–1887.
- Maged, A., Kharbush, S., Ismael, I., Bhatnagar, A., 2020. Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research.* 27, 1–18.
- Maheshwari, M., Vyas, R. K., Sharma, M., 2013. Kinetics, equilibrium and thermodynamics of ciprofloxacin hydrochloride removal by adsorption on coal fly ash and activated alumina. *Desalin. Water Treat.* 51, 7241–7254.
- Mahmoodian, H., Moradi, O., Tyagi, I., Maity, A., Asif, M., 2015. Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite. *J. Mol. Liq.* 202, 189–198.
- Mahrez, N., Bendenia, S., Marouf-Khelifa, K., Batonneau-Gener, I., Khelifa, A., 2015). Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide. *Compos. Interfaces.* 22, 403–417.
- Mahrez, N., Bessaha, F., Marouf-Khelifa, K., Çoruh, A. Khelifa, A., 2020. Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite. *Desalin. Water. Treat.* 207, 410–419.

REFERENCES

- Mansour, F., Al-Hindi, M., Yahfoufi, R., Ayoub, G. M., Ahmad, M. N., 2018. The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17, 109–145.
- Marney, D. C. O., Yang, W., Russell, L. J., Shen, S. Z., Nguyen, T., Yuan, Q., Varley, R., 2012. Phosphorus intercalation of halloysite nanotubes for enhanced fire properties of polyamide 6. *Polym. Adv. Technol.* 23, 1564–1571.
- Massaro, M., Cavallaro, G., Lazzara, G., Riela, S., 2020. Covalently modified nanoclays: Synthesis, properties and applications. *Clay Nanoparticles.* 305-333.
- Mehdi, K., Bendenia, S., Laure, G., Nana, L., Batonneau, I., Fabrice, G., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A., 2019. A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: Preparation, characterization, and mechanism. *Chem. Pap.* 73, 131–139.
- Mellouk, S., Belhakem, A., Marouf-khelifa, K., Schott, J., Khelifa, A., 2011. Cu (II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 716–724.
- Mellouk, S., Cheri, S., Sassi, M., Marouf-khelifa, K., Bengueddach, A., Schott, J., Khelifa, A., 2009. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Appl. Clay Sci. J.* 44, 230–236.
- Mistry, B. D., 2009. *Handbook of Spectroscopic Data Chemistry.* Oxford Book Company.
- Mohammadi, S., Moussavi, G., Yaghmaeian, K., Giannakis, S., 2022. Development of a percarbonate-enhanced Vacuum UV process for simultaneous fluoroquinolone antibiotics removal and fecal bacteria inactivation under a continuous flow mode of operation. *Chem. Eng. J.* 431, 134064.
- Moradi, S. E., Shabani, A. M. H., Dadfarnia, S., Emami, S., 2016. Effective removal of ciprofloxacin from aqueous solutions using magnetic metal–organic framework sorbents: mechanisms, isotherms and kinetics. *J. Iran Chem. Soc.* 13, 1617–1627.
- Nassar, M. Y., Ahmed, I. S., Raya, M. A., 2019. A facile and tunable approach for synthesis of pure silica nanostructures from rice husk for the removal of ciprofloxacin drug from polluted aqueous solutions. *J. Mol. Liq.* 282, 251–263.
- Nazraz, M., Yamini, Y., Asiabi, H., 2019. Chitosan-based sorbent for efficient removal and extraction of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solutions. *Microchim. Acta* 186, 459.

REFERENCES

- Nentwig, G., 2007. Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates. Part II: The antidepressant drug fluoxetine. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52, 163–170.
- Noroozi, B., & Sorial, G. A., 2013. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *J. Environ. Sci.* 25, 419–429.
- Okoli, C. P., Ofomaja, A. E., 2019. Development of sustainable magnetic polyurethane polymer nanocomposite for abatement of tetracycline antibiotics aqueous pollution: Response surface methodology and adsorption dynamics. *J. Clean. Prod.* 217, 42–55.
- Olawale, M. D., Tella, A. C., Obaleye, J. A., Olatunji, J. S., 2020. Synthesis, characterization and crystal structure of a copper-glutamate metal organic framework (MOF) and its adsorptive removal of ciprofloxacin drug from aqueous solution. *New J. Chem.* 44, 3961–3969.
- Ou, J., Mei, M., Xu, X., 2016. Magnetic adsorbent constructed from the loading of amino functionalized Fe₃O₄ on coordination complex modified polyoxometalates nanoparticle and its tetracycline adsorption removal property study. *J. Solid State Chem.* 238, 182–188.
- Park, J., Shore, J., 1984. Water for the dyehouse: Supply, consumption, recovery and disposal. *Journal of the Society of Dyers and Colourists.* 100, 383-399.
- Phoon, B. L., Ong, C. C., Saheed, M. S. M., Show, P.-L., Chang, J.-S., Ling, T. C., Lam, S. S., Juan, J. C., 2020. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. *J Hazard Mater.* 400, 122961.
- Pi, S., Li, A., Wei, W., Feng, L., Zhang, G., Chen, T., Zhou, X., Sun, H., 2017. Synthesis of a novel magnetic nano-scale biosorbent using extracellular polymeric substances from *Klebsiella* sp. J1 for tetracycline adsorption. *Bioresour. Technol.* 245, 471–476.
- Podstawka-Proniewicz, E., Piergies, N., Skozuba, D., Kafarski, P., Kim, Y., Proniewicz, L. M., 2011. Vibrational Characterization of L-Leucine Phosphonate Analogues: FT-IR, FT-Raman, and SERS Spectroscopy Studies and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A.* 115, 11067–11078.
- Qiao, X., Wang, C., Niu, Y., 2020. N-Benzyl HMTA induced self-assembly of organic-inorganic hybrid materials for efficient photocatalytic degradation of tetracycline. *J. Hazard. Mater.* 391, 122121.

REFERENCES

- Quinn, B., Gagné, F., Blaise, C., 2008. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*. *Sci. Total Environ.* 389, 306–314.
- Raeiatbin, P., Açikel, Y. S., 2017. Removal of tetracycline by magnetic chitosan nanoparticles from medical wastewaters. *Desalination Water Treat.* 73, 380–388.
- Rashid, J., Abbas, A., Chang, L. C., Iqbal, A., Haq, I. U., Rehman, A., Awan, S. U., Arshad, M., Rafique, M., Barakat, M. A., 2019. Butterfly cluster like lamellar BiOBr/ TiO₂ nanocomposite for enhanced sunlight photocatalytic mineralization of aqueous ciprofloxacin. *Sci. Total Environ.* 665, 668–677.
- Rattanachueskul, N., Saning, A., Kaowphong, S., Chumha, N., Chuenchom, L., 2017. Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process. *Bioresour. Technol.* 226, 164–172.
- Redlich, O., Peterson, D. L., 1959. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 1024–1024.
- Salaa, F., Bendenia, S., Lecomte-Nana, G. L., Khelifa, A., 2020. Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 396, 125226.
- Scaria, J., Anupama, K. V., Nidheesh, P. V., 2021. Tetracyclines in the environment: An overview on the occurrence, fate, toxicity, detection, removal methods, and sludge management. *Science of the Total Environment.* 771, 145291.
- Sharma, K., Thakur, I. S., Kaushik, G., 2021. Occurrence and distribution of pharmaceutical compounds and their environmental impacts: A review. *Bioresour Technol.* 16, 100841.
- Sinha, R. K., Biswas, P., 2020. Structural elucidation of Levofloxacin and Ciprofloxacin using density functional theory and Raman spectroscopy with inexpensive lab-built setup. *J. Mol. Struct.* 1222, 128946.
- Sobsey, M. D., Abebe, L., Andremont, A., Ashbolt, N. J., de Roda Husman, A. M., Gin, K. Y.-H., Hunter, P. R., Meschke, J. S., Vilchez, S., 2014. Briefing notes—Antimicrobial resistance:

REFERENCES

An emerging water, sanitation and hygiene issue. Geneva, Switzerland: World Health Organization.

Sodhi, K. K., Singh, D. K., 2021. Insight into the fluoroquinolone resistance, sources, ecotoxicity, and degradation with special emphasis on ciprofloxacin. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102218.

Sotelo, J. L., Rodríguez, A. R., Mateos, M. M., Hernandez, S. D., Torrellas, S. A., Rodríguez, J. G., 2012. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *J. Environ. Sci. Heal. Part B*. 47, 640–652.

Stanley, J. K., Ramirez, A. J., Chambliss, C. K., Brooks, B. W., 2007. Enantiospecific sublethal effects of the antidepressant fluoxetine to a model aquatic vertebrate and invertebrate. *Chemosphere*. 69, 9–16.

Sternik, D., Gładysz-Płaska, A., Grabias, E., Majdan, M., Knauer, W., 2017. A thermal, sorptive and spectral study of HDTMA-bentonite loaded with uranyl phosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 129, 1277–1289.

Stuart, M., Lapworth, D., 2013. Emerging organic contaminants in groundwater. In *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring*. 259-284.

Sun, L., Boo, W., Browning, R., Sue, H., Clearfield, A., 2005. Effect of crystallinity on the intercalation of monoamine in α -zirconium phosphate layer structure. *Chem Mater*. 17, 5606–5609.

Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Banas, D., Kubala-Kukus, A., Stabrawa, I., 2015. The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. *J. Mol. Struct.* 1084, 16–22.

Szymańska, U., Wiergowski, M., Sołtyszewski, I., Kuzemko, J., Wiergowska, G., Woźniak, M. K., 2019. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring: Recent trends and perspectives. *Microchemical Journal*, 147, 729-740.

Tan, X., Liu, S., Liu, Y., Gu, Y., Zeng, G., Cai, X., Yan, Z., Yang, C., Hu, X., Chen, B., 2016. One-pot synthesis of carbon supported calcined-Mg/Al layered double hydroxides for antibiotic removal by slow pyrolysis of biomass waste. *Scientific Reports*. 6, 39691.

REFERENCES

- Tang, Y., Deng, S., Ye, L., Yang, C., Yuan, Q., Zhang, J., Zhao, C., 2011. Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite–epoxy nanocomposites. *Composites: Part A*. 42, 345–354.
- Vongsvivut, J., Robertson, E. G., McNaughton, D., 2010. Surface-enhanced Raman spectroscopic analysis of fonofos pesticide adsorbed on silver and gold nanoparticles. *J. Raman Spectrosc.* 41, 1137–1148.
- Wanda, E. M., Mamba, B. B., Msagati, T. A., 2017. Nitrogen-doped carbon nanotubes/polyethersulfone blend membranes for removing emerging micropollutants. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 45, 1500889.
- Wang, J., Wang, S., 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *J. Environ. Manag.* 182, 620–640.
- Wang, N., Wang, Y. F., Omer, A. M., Ouyang, X. K., 2017. Fabrication of novel surface-imprinted magnetic graphene oxide-grafted cellulose nanocrystals for selective extraction and fast adsorption of fluoroquinolones from water. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 6643–6653.
- Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption of carbon from solution. *J. Sanit. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31–59.
- Wiewióra, B., 1969. Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. *Jerusalem*, 727–733.
- Wong, L. W., Goh, C. B. S., Pasbakhsh, P., Tan, J. B. L., 2022. Natural hollow clay nanotubes and their applications as polymer nanocomposites in tissue engineering. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 7, 100431.
- Wu, M., Zhao, S., Jing, R., Shao, Y., Liu, X., Lv, F., Hu, X., Zhang, Q., Meng, Z., Liu, A., 2019. Competitive adsorption of antibiotic tetracycline and ciprofloxacin on montmorillonite. *Applied Clay Science*. 180, 105175.
- Xie, F., Huang, C., Wang, F., Huang, L., Weiss, R. A., Leng, J., Liu, Y., 2016. Carboxyl-terminated polybutadiene–poly(styrene-co-4-vinylpyridine) supramolecular thermoplastic elastomers and their shape memory behavior. *Macromolecules*, 49, 7322–7330.
- Xie, L., Cui, X., Gong, L., Chen, J., Zeng, H., 2020. Recent advances in the quantification and modulation of hydrophobic interactions for interfacial applications. *Langmuir*. 36, 2985–3003.

REFERENCES

- Xing, B., Pignatello, J. J., Gigliotti, B., 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2432–2440.
- Xu, L., Dai, J., Pan, J., Li, X., Huo, P., Yan, Y., Zou, X., Zhang, R., 2011. Performance of binary, rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and antibiotics. *Chem. Eng. J.* 174, 221–230.
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D., Guo, X., 2021. Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: influencing factors and mechanisms. *Sci. Total Environ.* 753, 141891.
- Yadav, A., Yadav, P., Labhasetwar, P. K., Shahi, V. K., Labhasetwar, P. K., 2021. CNT functionalized ZIF-8 impregnated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) mixed matrix membranes for antibiotics removal from pharmaceutical industry wastewater by vacuum membrane distillation. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106560.
- Yang, H., Zhang, Y., Ouyang, J., 2016. Physicochemical properties of halloysite. *Developments in Clay Science.* 7, 67-91.
- Yang, Y., Zhong, Z., Li, J., Du, H., Li, Z., 2022. Efficient with low-cost removal and adsorption mechanisms of norfloxacin, ciprofloxacin and ofloxacin on modified thermal kaolin: experimental and theoretical studies. *J. Hazardous Mater.* 430, 128500.
- Yao, Q. W., Sheng, D. X., Chen, Q. S., 2017. Research on contaminated process and remediation of typical persistent antibiotics in groundwater. *Resource Econmization Environment Protection.* 6, 96.
- Ye, S., Zeng, G., Wu, H., Zhang, C., Liang, J., Dai, J., Liu, Z., 2017. Co-occurrence and interactions of pollutants, and their impacts on soil remediation—a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 47, 1528–1553.
- Yilmaz, S., Altinkanat-Gelmez, G., Bolelli, K., Guneser-Merdan, D., Ufuk Over- Hasdemir, M., Aki-Yalcin, E., Yalcin, I., 2015. SAR and QSAR in Environmental Research. 26, 853–871.
- Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., 2016. Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and Imogolite. Elsevier.
- Yuan, Y., Yang, D., Mei, G. B., Hong, X., Wu, J. Y., Zheng, J. Y., Pang, J., Yan, Z. M., 2018. Preparation of konjac glucomannan-based zeolitic imidazolate framework-8 composite

REFERENCES

aerogels with high adsorptive capacity of ciprofloxacin from water. *Colloids and Surfaces A*. 544, 187–195.

Zhang, J., Khan, A. M., Xia, M., Abdo, M. A., Lei, W., Liao, C., Wang, F., 2019. Facile hydrothermal synthesis of magnetic adsorbent CoFe₂O₄/MMT to eliminate antibiotics in aqueous phase: Tetracycline and ciprofloxacin. *Environ Sci Pollut Res*. 26, 215–226.

Zhang, Z., Zhu, Q. Q., Zhao, P., Chen, X., Zhang, H. W., Zhang, X. B., 2015. Characteristics of antibiotics adsorption on particles with different diameters in natural waters. *Acta Scientiae Circumstantiae*. 35, 2090.

Zheng, C., Zheng, H., Hu, C., Wang, Y., Wang, Y., Zhao, C., Ding, W., Sun, Q., 2020. Structural design of magnetic biosorbents for the removal of ciprofloxacin from water. *Bioresour. Technol*. 296, 122288.

Zheng, L. C., Xie, L. P., Hu, Y. J., 2012. Progress in the research of biosynthesis of tetracyclines. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 43, 306.

Zhou, Y., He, Y., He, Y., Liu, X., Xu, B., Yu, J., Dai, C., Huang, A., Pang, Y., Luo, L., 2019. Analyses of tetracycline adsorption on alkali-acid modified magnetic biochar: Site energy distribution consideration. *Sci. Total Environ*. 650, 2260–2266.

Zhu, J., Wen, K., Wang, Y., Ma, L., Su, X., Zhu, R., 2018. Superior thermal stability of Keggin-Al-30 pillared montmorillonite: A comparative study with Keggin-Al-13 pillared montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 265, 104–111.

Zhu, R., Zhu, L., Xu, L., 2007. Sorption characteristics of CTMA-bentonite complexes as controlled by surfactant packing density. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 294, 221-227.

Zou, Y. L., Huang, H., Chu, M., Lin, J. M., Yin, D. Q., Li, Y. N., 2012. Adsorption Research of Tetracycline from Water by HCl-Modified Zeolite. *Advanced Materials Research*. 573, 43–47.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Trois solutions de l'acide phénylphosphonique (PA) équivalentes à une concentration d'une fois, trois fois et six fois la capacité d'échange cationique de l'halloysite, ont été préparées et combinées avec une quantité appropriée d'halloysite, H. Les trois organohalloysites obtenues, désignées HPA1, HPA3 et HPA6, ainsi que le matériau de base, H, ont été caractérisés et utilisés dans l'adsorption de ciprofloxacine (CIP) et/ou tétracycline (TC) à partir de phases aqueuses, en systèmes monosoluté et binaire.

L'intercalation de l'acide phénylphosphonique dans le réseau de l'halloysite a été démontrée par DRX avec une augmentation de la distance basale de 7,3 Å à 15,2 Å. Le taux d'intercalation a augmenté avec la concentration d'acide phénylphosphonique, ce qui a donné des fractions intercalées de 10%, 42% et 60% pour, respectivement, HPA1, HPA3 et HPA6. L'insertion dans l'espace interfoliaire a été confirmée par la spectroscopie FTIR qui a mis en évidence l'implication des groupes hydroxyles de la surface interne. La spectroscopie Raman a aussi révélé l'interaction de H avec PA à travers la mise en évidence des vibrations de déformation dans le plan de l'anneau phényle et la vibration de déformation de POH. L'analyse thermique a révélé deux régions distinctes : 40–550 °C, pour les réactions endothermiques, et 550–1200 °C, pour les réactions exothermiques, ainsi que les étapes par lesquelles transitent les molécules d'acide phénylphosphonique intercalées, à savoir libération, fragmentation et combustion. Les clichés MEB ont montré des nanotubes dispersés de manière aléatoire avec différents diamètres et une certaine irrégularité dans la longueur. Une étude statistique a justement permis de quantifier la dispersion des nanotubes et a indiqué que l'intercalation entraîne une augmentation de 73% de la fraction des nanotubes de diamètre inférieur à 40 nm, par rapport à H, et cause une réduction de près de 20% du diamètre moyen des 450 nanotubes examinés. En d'autres termes, le processus d'intercalation renforce le caractère "nano" des matériaux halloysitiques.

L'adsorption de ciprofloxacine et tétracycline, en mode monosoluté, a été quantifiée par spectrophotométrie UV respectivement aux longueurs d'onde de 277 nm et 358 nm. La fixation de ciprofloxacine et tétracycline se produit rapidement au cours des vingt premières minutes, par la suite les courbes atteignent un palier à 120 minutes. L'étude cinétique est parfaitement décrite par le modèle de pseudo second ordre, avec une collaboration de la diffusion intraparticulaire, pour les HPAX, et Elovich, pour HPA6. L'adsorption de CIP et TC est maximale à un pH de 6,1, c'est-à-dire un pH pour lequel ces deux produits pharmaceutiques se trouvent

CONCLUSION GENERALE

dans un état zwitterionique. La combinaison de la capacité d'adsorption, de la charge de surface de l'organohalloysite et de la spéciation de ces deux antibiotiques a montré que l'interaction électrostatique ne peut pas jouer un rôle significatif dans leur adsorption respective. L'affinité envers CIP suit la séquence : HPA6 > HPA3 > HPA1 > H, ce qui correspond à la fraction d'acide phénylphosphonique intercalée dans l'halloysite, de sorte que cet agent intercalant interagit avec les molécules de CIP. Les capacités d'adsorption de CIP, à 55 °C, par HPA6 et H sont respectivement de 75,0 mg g⁻¹ et 37,2 mg g⁻¹, soit deux fois plus. Même chose pour TC où HPA6 adsorbe nettement plus que H, soit respectivement 103,3 mg g⁻¹ et 50,9 mg g⁻¹. Les équations de Redlich–Peterson et Langmuir–Freundlich décrivent convenablement les isothermes expérimentales avec des valeurs de R² égales à 0,999 et des erreurs relatives moyennes inférieures à 7,0 %. Les paramètres thermodynamiques indiquent une adsorption spontanée, endothermique, mais de nature physique, avec un système adsorbat-adsorbant à caractère désordonné. Ce désordre s'expliquerait par une perte de molécules d'eau autour de CIP (ou TC), libération de celles disponibles sur la surface de HPA6 et transfert de CIP (ou TC) de la solution vers HPA6. NaOH et méthanol sont les éluants les plus efficaces, pour désorber respectivement CIP et TC, avec des taux de 90,7% et 88,8%, et un maintien de la capacité d'adsorption de quatre et trois cycles d'adsorption–désorption. L'analyse spectroscopique par FTIR et Raman a montré que le mécanisme d'interaction emprunte deux voies : une liaison hydrogène entre l'oxygène du carbonyle du groupe carboxyle de CIP et l'hydrogène de l'hydroxyle appartenant à l'acide phénylphosphonique intercalé, et une liaison hydrophobe entre la structure aromatique de CIP et les groupements siloxane qui revêtent la surface externe des nanotubes d'halloysite.

Les résultats de l'adsorption compétitive, réalisée sous conditions équimolaires, ont montré que la compétition réduit l'adsorption de tétracycline et favorise celle de ciprofloxacine. En d'autres termes, la tétracycline et la ciprofloxacine s'adsorbent plus efficacement, respectivement, dans les systèmes monosoluté et binaire. La séquence relative à l'équilibre de coadsorption, obtenue pour CIP, est la suivante :

binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C > monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C.

La séquence relative à TC est comme suit :

monosoluté à 55 °C > monosoluté à 40 °C > monosoluté à 25 °C > binaire à 55 °C > binaire à 40 °C > binaire à 25 °C.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons observé une meilleure adsorption, à l'équilibre, de CIP dans le mélange binaire par rapport au mode monosoluté. Un effet synergique se déroule, favorisant l'adsorption de CIP en présence de TC. Une comparaison chiffrée entre les adsorptions monosoluté et binaire révèle ainsi que HPA6 adsorbe, à 55 °C, respectivement 75,0 mg g⁻¹ et 104,5 mg g⁻¹. L'adsorption de tétracycline par HPA6 à 55 °C diminue, en revanche, de 103,3 mg g⁻¹, en monosoluté, à 70,0 mg g⁻¹, en système binaire. Un effet inhibiteur semble empêcher la fixation des molécules de tétracycline, notamment lorsqu'elles entrent en compétition avec celles de CIP. Nos matériaux adsorbent, toutefois, presque la même quantité totale (CIP+TC) que ce soit en modes monosoluté ou bisoluté. Le modèle de Langmuir généralisé a donné une bonne description des isothermes expérimentales liées à l'adsorption compétitive de ciprofloxacine et tétracycline. Les valeurs de R² sont ≥ 0,99, et les erreurs relatives sont globalement inférieures à 11%. La force du modèle de Langmuir étendu réside dans sa prise en considération des caractères antagoniste ou synergique inhérents au phénomène d'adsorption compétitive. Les surfaces tridimensionnelles générées par Matlab ont révélé que la quantité de CIP et TC adsorbée augmente avec leur concentration respective à l'équilibre. L'adsorption de CIP n'est, par contre, pas trop influencée par l'augmentation de la concentration de TC en solution, l'adsorption étant pratiquement la même que ce soit pour H ou HPA6. L'adsorption de TC est, en revanche, impactée par la présence de CIP en solution. La quantité de TC adsorbée diminue significativement avec l'augmentation de la concentration de CIP. Cette diminution est d'autant plus importante que la température de la solution augmente. L'adsorption préférentielle de CIP au détriment de TC s'expliquerait en partie par le fait que le processus de coadsorption de CIP est plus spontané que celui de TC.

Comme perspectives, nous comptons élucider le mécanisme d'interaction de l'adsorption compétitive de CIP et TC, via différentes spectroscopies, et expliquer pourquoi la présence de CIP inhibe fortement la fixation des molécules de TC, et vice versa. Nous avons aussi l'intention de développer la modélisation des isothermes de l'adsorption compétitive, en utilisant des équations à six paramètres. Il sera également question d'appliquer nos matériaux intercalés dans l'élimination de polluants à partir de rejets industriels.