



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

M^{elle} HALLOUI Choulia Latifa

**Adsorption et photodégradation catalytique
de polluants en présence d'une argile
de type 1 :1 modifiée**

Soutenue, le 2024, devant la commission d'examen:

| | | |
|--|-------------|--------------------------|
| Présidente: Mme Fatiha ABDELMALEK | Professeure | Université de Mostaganem |
| Examineur: Mr Boumediene HADDOU | Professeur | Université USTO |
| Examineur: Mr Nouredine GHALI | Professeur | Université de Saida |
| Examineur: Mr Madani GHELAMALLAH | Professeur | Université de Mostaganem |
| Directrice de thèse: Mme Kheira MAROUF | Professeure | Université de Mostaganem |

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers Dieu, pour m'avoir donné la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce projet de recherche.

Cette recherche a été menée au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), en partenariat avec le département de physique et de chimie, Université de Palerme, le Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, Limoges, et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), Université de Poitiers. Je tiens à remercier sincèrement Pr G. Lazzara (Palerme), Dr G.L. Lecomte-Nana (Limoges) et Dr I. Batonneau-Gener (Poitiers), d'avoir mis à contribution les moyens techniques dont ils disposent pour mener à bien cette thèse.

*Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Madame **MAROUF-KHELIFA Kheira**, Professeure à l'université de Mostaganem, pour son accompagnement précieux, sa disponibilité, sa patience tout au long de ce parcours académique, son expertise et son soutien inestimable qui ont été un pilier essentiel de mon parcours.*

*Un grand merci à Monsieur **KHELIFA Amine**, notre Chef d'équipe et Professeur à l'université de Mostaganem, dont les conseils avisés et encouragements ont été d'une aide inestimable tout au long de cette aventure scientifique. Je le remercie également d'avoir mis tous les moyens à ma disposition afin de réaliser ce travail.*

*Je suis également reconnaissante envers la Directrice de laboratoire, Madame **NEMCHI Fadéla**, Professeure à l'université de Mostaganem pour avoir créé un environnement de travail propice à la recherche et à l'innovation au sein du laboratoire de recherche SEA2M.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude à Madame **ABDELMALEK Fatiha**, Professeure à l'université de Mostaganem, directrice du laboratoire STEVA, qui m'a fait le grand honneur de présider le jury. Je lui suis également très reconnaissante d'avoir accepté de prêter attention à mon travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **HADDOU Boumediene**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie d'Oran, qui me fait l'honneur d'examiner ce travail. Je tiens à rappeler que Pr HADDOU a été mon directeur de mémoire de master à l'USTO. Sa participation à ce jury n'est qu'une suite logique à mon cursus universitaire.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **GHALI Noureddine**, Professeur à l'université de Saida, pour avoir accepté de donner de son temps pour examiner mon travail, bien qu'il soit très sollicité. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à Monsieur **GHELAMALLAH Madani**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir eu l'amabilité d'accepter de faire partie du jury de cette thèse et pour son temps dédié à l'évaluation de mes travaux.*

*Je remercie également Monsieur **KHELIFA Mounir**, docteur à l'université de Mostaganem, pour avoir contribué à la réalisation de cette thèse et pour sa disponibilité à tout moment. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide précieuse.*

Enfin, mes collègues de recherche méritent une mention spéciale pour leur esprit d'équipe, leur soutien moral et les moments de partage qui ont jalonné ce chemin. Leur amitié a été une source de motivation constante.

LISTE DES ABBREVIATIONS

A: absorbance

AINS : anti-inflammatoires non stéroïdien

CE50 : Concentration efficace médiane

Ce: Concentration de DCF à l'équilibre (mg L^{-1})

C_i: Concentration initiale de DCF (mgL^{-1})

C_t: Concentration à l'instant t (mgL^{-1})

DCF : Diclofénac

HNT: Halloysite nanotubes

IMS: Services de Marketing Intercontinentaux

STEU : Station de traitement des eaux usées

K_{ow}: Coefficient de partage octanol/eau

K_{oc}: Coefficient de partage carbone organique / l'eau

K_d : Coefficient de distribution eau-solide

log D: Coefficient de partage octanol eau corrigé

PMS: Peroxymonosulfate KHSO_5

PS : Persulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

DDB: diamant dopées au bore

H : halloysite

H600: halloysite traitée à 600°C

H600-0,5N : halloysite traitée thermiquement à 600 °C et chimiquement par attaque acide par HCl de normalité 0,5 N.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

E_g: Energie gap ou bande interdite

h : Constante de Planck,

ν: Fréquence de la lumière

LISTE DES ABBREVIATIONS

α : Coefficient d'absorption

n: Paramètre dépendant du type de transition

V: Volume de la solution (L)

m: Quantité d'adsorbant (g L^{-1})

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

λ : la longueur d'onde (nm)

λ_{cara} : Longueur d'onde caractéristique d'absorption du diclofénac (nm)

IEP : Point isoélectrique

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

$Q_{e \text{ cal}}$: Quantité adsorbée calculée

$Q_{e \text{ exp}}$: Quantité adsorbée expérimentale

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

h : Vitesse initiale d'adsorption ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

K_{id} : Constante de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)

C : l'épaisseur de la couche limite (mg g^{-1})

α : Vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

β : Constante de désorption après l'équation de Chien et Clayton (g.mg^{-1})

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g^{-1}).

LISTE DES ABBREVIATIONS

K_L : Paramètre d'affinité (Lmg^{-1}).

Erm: l'erreur relative moyenne

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

K_F : Constante de Freundlich tenant compte de la capacité d'adsorption ($L g^{-1}$).n:

Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

M: Quantité adsorbée maximale ($mg g^{-1}$)

K_{RP} et a_{RP} : Constantes de Redlich-Peterson (Lmg^{-1}) et ($mg L^{-1}$) respectivement ;

K_{LF} et a_{LF} : Constantes de Langmuir-Freundlich ;

K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie standard ($Joule mole^{-1}$)

ΔS° : Entropie standard ($Joule mole^{-1} K^{-1}$)

ΔG° : Energie libre de Gibbs standard ($KJ mole^{-1}$)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits ($8,314 Joule mole^{-1} K^{-1}$)

DCO: la Demande Chimique en Oxygène ($mgd'O_2.L^{-1}$)

v : la vitesse de réaction.

k : Constante de vitesse (min^{-1})

α : l'ordre de la réaction

kr: Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique

($mmol L^{-1} min^{-1}$),

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption ($L mmol^{-1}$)

NHE : Normal Hydrogen Electrode

LISTE DES ABBREVIATIONS

ε : Coefficient d'absorption $M^{-1} cm^{-1}$

h^+_{VB} : trous de la bande de valence

e^-_{CB} :électrons de la bande de conduction

UV : Ultraviolet

UV-Vis: Ultraviolet-visible

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 5 |

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|----|
| I.1. INTRODUCTION..... | 7 |
| I.2. LES ARGILES..... | 7 |
| I.2.1 Origines et définitions..... | 7 |
| I.3. HALLOYSITE..... | 7 |
| I.3.1. Introduction..... | 7 |
| I.3.2 Structure et morphologie de l'halloysite..... | 8 |
| I.3.3 Halloysite de Djebel Debbagh..... | 8 |
| I.3.4. Utilisation de l'halloysite..... | 8 |
| I.3.4.1. Halloysite comme adsorbants..... | 9 |
| 1.3.4.1.1. Halloysite brute..... | 9 |
| 1.3.4.1.2. Halloysite modifiée..... | 9 |
| I.3.4.2. Halloysite comme catalyseur..... | 13 |
| I.4. DICLOFENAC..... | 15 |
| I.4.1. Introduction..... | 15 |
| I.4.2. Définition..... | 16 |
| I.4.3. Toxicité de DCF sur les organismes et l'environnement..... | 17 |
| I.4.4. Mécanismes conventionnels élimination du diclofénac..... | 19 |
| I.4.4.1. Biodégradation de diclofénac..... | 19 |
| I.4.4.2. Oxydation de diclofénac..... | 20 |
| I.4.4.3. Photodégradation du diclofénac..... | 20 |
| I.4.4.4. Photodégradation catalytique de diclofénac: Photocatalyse..... | 23 |
| I.4.4.5. Ozonation..... | 25 |

SOMMAIRE

| | |
|---------------------------------|----|
| I.5. CONCLUSION..... | 25 |
| REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES..... | 26 |

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITEDOPEE AU FER

| | |
|---|----|
| II.1. INTRODUCTION..... | 39 |
| II.2. TRAITEMENT THERMIQUE ET CHIMIQUE DE L'HALLOYSITE..... | 40 |
| II.2.1. Structure et propriétés de l'halloysite..... | 40 |
| II.2.2. Procédure..... | 40 |
| II.3. ADSORPTION D'EAU ET DE TOLUENE..... | 42 |
| II.3.1. Mode opératoire d'adsorption d'eau et de toluène..... | 43 |
| II.3.2. Isothermes expérimentales..... | 43 |
| II.4. HALLOYSITE MODIFIEE PAR LE FER..... | 45 |
| II.4.1. Introduction..... | 45 |
| II.4.2. Application de l'halloysite dopée au fer..... | 46 |
| II.4.3. Préparation de l'halloysite modifiée par le fer..... | 48 |
| II.4.4. Analyse par fluorescence X (XRF)..... | 51 |
| II.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 51 |
| II.4.6. Caractérisation morphologique MEB..... | 53 |
| II.4.7. Analyse thermogravimétrie et thermodifférentielle (ATG et ATD)..... | 55 |
| II.4.8. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR)..... | 57 |
| II.4.9. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis solide..... | 59 |
| II.5. CONCLUSION..... | 62 |
| REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES..... | 63 |

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

| | |
|--|----|
| III.1. INTRODUCTION..... | 69 |
| III.2. MODE OPERATOIRE..... | 72 |
| III.2.1. Choix de la longueur d'onde optimale..... | 73 |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----|
| III.2.2. détermination de la courbe d'étalonnage..... | 74 |
| III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES..... | 74 |
| III.3.1. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat..... | 74 |
| III.3.2. Effet de pH..... | 75 |
| III.3.3. Effet des différents matériaux sur l'adsorption du diclofénac..... | 77 |
| III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION..... | 78 |
| III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre..... | 79 |
| III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre..... | 80 |
| III.4.3. Diffusion intra-particulaire..... | 82 |
| III.4.4. Modèle d'Elovich..... | 84 |
| III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION..... | 85 |
| III.5.1. AFFINITE D'ADSORPTION..... | 87 |
| III.5.2. Description des isothermes..... | 88 |
| III.5.2.1 Isotherme de Langmuir..... | 88 |
| III.5.2.2. Modèle de Freundlich..... | 90 |
| III.5.2.3. Le modèle de Redlich-Peterson..... | 92 |
| III.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES..... | 95 |
| III.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS..... | 97 |
| III.8. ETUDE PAR FTIR..... | 98 |
| III.9. MECANISME D'INTERACTION..... | 100 |
| III.10. COCLUSION..... | 102 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 104 |
| CHAPITRE IV: PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE | |
| DICLOFENAC | |
| IV.1. INTRODUCTION..... | 111 |
| IV. 2.TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE..... | 112 |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----|
| IV.2.1. Préparation des solutions..... | 112 |
| IV.2.2. Dispositif expérimental..... | 113 |
| IV.2.3. Techniques analytiques..... | 114 |
| IV.2.3.1. Spectrométrie d'absorption UV/Visible..... | 114 |
| IV.2.3.2. Dosage des ions chlorure..... | 114 |
| IV.2.3.3. Demande chimique en oxygène DCO..... | 114 |
| IV.3. PHOTODEGRADATION DE DCF EN ABSENCE DE CATALYSEUR..... | 114 |
| IV.3.1. Influence de pH..... | 116 |
| IV.3.2. Photodégradation de diclofenac..... | 117 |
| IV.3.3. Cinétique de la dégradation..... | 120 |
| IV.3.4. Dosage de chlorures..... | 121 |
| IV.3.5. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)..... | 121 |
| IV.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DCF EN PRESENCE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE..... | 123 |
| IV.4.1. Introduction..... | 123 |
| IV.4.2. Procédure expérimentale..... | 124 |
| IV.4.3. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis..... | 124 |
| IV.4.4. Optimisation de la quantité de H600-5N..... | 126 |
| IV.4.5. Influence du pH..... | 127 |
| IV.4.6. Cinétique de la photocatalyse..... | 128 |
| IV.4.7. Suivi par la DCO..... | 130 |
| IV.4.8. Effet de la concentration initiale de DCF..... | 131 |
| IV.4.9. Modélisation de la cinétique de dégradation..... | 132 |
| IV.5. PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE CO OXYDANT: ION PERSULFATE..... | 135 |
| IV.5.1. Introduction..... | 135 |
| IV.5.2. Principe..... | 136 |

SOMMAIRE

| | |
|---|-----|
| IV.5.3. Photolyse de diclofenac en présence des ions persulfate..... | 138 |
| IV.5.4 Photocatalyse de diclofénac en présence de H600-5N combiné à $K_2S_2O_8$ | 139 |
| IV.5.4.1 Optimisation de la concentration de $K_2S_2O_8$ | 139 |
| IV.6. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DICLOFENAC EN PRESENCE DE L'HALLOYSITE MODIFIEE..... | 140 |
| IV.6.1. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis..... | 140 |
| IV.6.2. Effet de la masse du catalyseur..... | 141 |
| IV.6.3. Cinétique de la photocatalyse..... | 142 |
| IV.6.4. Effet de la concentration initiale..... | 144 |
| IV.6.5. Modélisation de la cinétique de dégradation..... | 144 |
| IV.6.6. Suivi de la DCO..... | 146 |
| IV.6.7 Analyse par FTIR..... | 147 |
| IV.6. 8. ACTIVITE CATALYTIQUE..... | 148 |
| IV.7. APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE A LA DEGRADATION DU DCF..... | 150 |
| IV.7.1. Matrice du plan factoriel fractionnaire..... | 150 |
| IV.7.2. Analyse statistique des résultats..... | 152 |
| IV.7. 3. Modélisation mathématique..... | 155 |
| IV.7.4. Visualisation du modèle mathématique..... | 158 |
| IV.8. CONCLUSION..... | 159 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 161 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 169 |

LISTES DES FIGURES

LISTES DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1: Structure schématique d'un nanotube d'halloysite.

Figure I.2: Formation de dimères par photolyse directe de diclofénac

Figure I.3: Mécanisme de la phototransformation de diclofénac

Chapitre II

Figure II.1: Schéma représentative de l'attaque acide

Figure II.2: Adsorption d'eau par les halloysites modifiées.

Figure II.3: Adsorption de toluène par les halloysites modifiées.

Figure II.4: Organigramme du protocole de préparation de H600-xN dopé par le fer.

Figure II.5: Diffractogrammes de l'halloysite brute H, H600-5N-Fe et H600-3N-Fe.

Figure II.6a: Analyse MEB de H (a) et H600-5N (b)

Figure II.6b: Analyse MEB de H600-5N-Fe (c)

Figure II.6c: Analyse MEB de H600-3N-Fe (d).

Figure II.7a: ATG de l'halloysite brute H

Figure II.7b: ATD et ATG de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe.

Figure II.8: Spectre FTIR de H600-5N et H600-5N-Fe

Figure II.9: Spectres de réflectance diffuse UV-vis de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe

Figure II.10: Spectres d'absorption UV-Visible solide de H: (a); H600-5N (b);

H600-3N-Fe: (c) et H600-5N-Fe: (d).

Chapitre III

Figure III.1: la formule chimique de diclofénac sodique

Figure III. 2: Spéciation du diclofénac en fonction du pH

Figure III.3: Équilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac.

Figure III.4: Évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

Figure III.5: Évolution de l'absorbance à 275 nm en fonction de la concentration de DCF.

LISTES DES FIGURES

- Figure III.6:** Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du diclofénac
- Figure III.7:** Effet du pH sur la quantité adsorbée de diclofénac.
- Figure III.8 :** Quantité de diclofénac adsorbée sur les solides halloysitiques
- Figure III.9:** Évolution de la quantité de diclofénac adsorbé en fonction du temps ; (a): pour différents adsorbants à 25°C; (b): pour H600-3N à 25, 40 et 55°C.
- Figure III.10:** Évolution de t/Q_t en fonction du temps et de température pour le H600- 3N.
- Figure III.11:** Évolution de la quantité de diclofénac adsorbée par H600-3N en fonction de $t^{1/2}$ (a): indique les trois segments linéaires du processus de diffusion; (b): indique la diffusion intra-particulaire; [diclofénac] = 200 mg L⁻¹ et pH = 5,5.
- Figure III.12:** Évolution de Q_t en fonction de Ln(t) pour H600-3N
- Figure III.13:** Isothermes d'adsorption de diclofénac par (a):H,(b):H600 et (c) H600-3N
- Figure III.14:** Affinité d'adsorption du diclofénac sur H, H600-0N et H600-3N à 55°C.
- Figure III.15.** Variation de Ln(Q_e) en fonction de Ln(C_e) pour l'adsorption du diclofénac sur (a): H et (b) : H600-3N selon le modèle de Freundlich.
- Figure III.16:** Isothermes pour H (halloysite brute) : selon le modèle Redlich-Peterson (-) et les données expérimentales (ou Δ ou o); isothermes pour H600-0N et H600-3N : selon le modèle Langmuir-Freundlich (-) et les données expérimentales (ou Δ ou o); pH=5,5 et t=2h.
- Figure III.17:** Évolution de Ln(K_d) en fonction de 1/T.
- Figure III.18:** Spectres FTIR du H600-3N, du DCF et du H600-3N chargé en DCF.
- Figure III.19:** Interactions diclofénac - halloysite traitée thermiquement et lixiviée à l'acide.

Chapitre IV

- Figure IV.1:** (a): Photo de la chambre (b) schéma du dispositif expérimental
- Figure IV.2:** Effet du pH sur la photodégradation de diclofénac
- Figure IV.3 :** Spectre d'absorbance de diclofénac avant et après photolyse

LISTES DES FIGURES

Figure IV.4 : Spectre d'absorption de DCF après photodégradation en fonction du temps [22].

Figure IV.5 : Concentration restante de DCF en fonction du temps de traitement.

Figure IV.6 : Cinétique de pseudo premier ordre de la dégradation de diclofénac.

Figure IV.7: Concentration des chlorures libérés dans la solution en fonction du temps.

Figure IV.8:Évolution de la DCO en fonction du temps.

Figure IV.9: Spectre d'absorption du DCF en présence de l'halloysite modifiée

Figure IV.10: Évolution du taux de dégradation en fonction des différents solides halloysitiques

Figure IV.11: Évolution du taux de dégradation de DCF en fonction de la quantité de H600- 5N

Figure IV.12: Effet du pH sur la dégradation catalytique de DCF

Figure IV.13: Oxydation photocatalytique du diclofénac en présence de H600-5N, suivie par spectroscopie UV-vis

Figure IV.14 : Évolution de la concentration de DCF en fonction du temps.

Figure IV.15 : $\ln ([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps de traitement.

Figure IV.16 : $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps d'après Malefane et al. [39]

Figure IV.17 : Taux de dégradation calculé à partir de la DCO en fonction du temps

Figure IV.18 : Taux de dégradation en fonction de la concentration initiale de DCF.

Figure IV.19 : Effet de la concentration initiale du DCF sur la cinétique de dégradation

Figure IV.20 : Variation de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de DCF.

Figure IV.21 : Évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$

Figure IV.22: Spectre d'absorption du DCF en absence et en présence de différentes concentrations de $K_2S_2O_8$

Figure IV.23: Taux de dégradation de DCF en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$

Figure IV.24: Spectre d'absorption du DCF en présence de halloysite brute et modifiée.

Figure IV.25: Évolution du taux de dégradation de DCF en fonction de la quantité de H600- 5N-Fe

LISTES DES FIGURES

Figure IV.26 : Évolution de la concentration de DCF en fonction du temps.

Figure IV.27 : Évolution de $\ln ([DCF]_0/DCF)$ en fonction du temps de traitement

Figure IV.28 : Évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration initiale de DCF

Figure IV.29 : Variation de $\ln ([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps et de concentration initiale de DCF.

Figure IV.30 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale de DCF.

Figure IV.31 : Evolution de la DCO en fonction du temps.

Figure IV.32 : Spectre FTIR de H600-6N-Fe, DCF et H600-5N-Fe/DCF

Figure IV.33 : Mécanisme de la photodégradation catalytique de DCF en présence de H600-5N-Fe.

Figure IV.34 : Diagramme de Pareto

Figure IV.35 : Diagramme des interactions

Figure IV.36 : Surfaces tridimensionnelles du modèle représentant le taux de dégradation en fonction du temps de dégradation et du catalyseur.

Figure IV.37 : Surfaces tridimensionnelles du modèle représentant le taux de dégradation en fonction du temps de dégradation et du catalyseur.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau II.1: Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

Tableau II.2: Analyse chimique et propriétés texturales des solides halloysitiques

Tableau II.3: Adsorption en masse d'eau ou de toluène.

Tableau II.4: Composition chimique des différentes halloysites

Chapitre III

Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du diclofénac [1-6]

Tableau III.2: Conditions Opératoires

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre

Tableau III.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Tableau III.5: Paramètres de diffusion intra-particulaire

Tableau III.6: Paramètres du modèle d'Elovich

Tableau III.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Redlich-Peterson

Tableau III.10: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de diclofénac par H et H600-xN.

Tableau III.11: Comparaison des capacités d'absorption du DCF pour différents adsorbants.

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre IV

Tableau IV.1: Bandes spectrales UV-vis des différents produits organiques intermédiaires [23]

Tableau IV.2: Constante apparente du premier ordre pour les différentes concentrations initiales de DCF pour H600-5N

Tableau IV.3: Constante apparente du premier ordre en fonction de la concentration initiale pour H600-5N-Fe

Tableau IV.4: Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Tableau IV.5: Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à la dégradation de DCF en absence et en présence de H600-5N et H600-5N-Fe.

Tableau IV.6 : Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés.

Tableau IV.7: Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats non planifiés.

Résumé:

Les polluants émergents (PE), un groupe de contaminants nouveaux et non réglementés, présents dans l'environnement à des concentrations très faibles. Parmi eux, les produits pharmaceutiques (PhC), et en particulier les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), sont omniprésents et résistants aux méthodes traditionnelles de traitement des eaux, posant un risque pour l'environnement aquatique et la santé humaine. Le diclofénac sodique (DCF), un AINS couramment utilisé, est particulièrement préoccupant en raison de sa persistance dans l'environnement aquatique, ce qui peut nuire à la faune et perturber les écosystèmes. Les techniques actuelles pour éliminer les AINS des eaux usées incluent la dégradation biologique, la biofiltration, les processus d'oxydation avancés (POA), la filtration sur membrane et l'adsorption.

L'étude se concentre sur l'utilisation de l'halloysite algérienne modifiée, un minéral argileux naturel avec une structure cristalline unique, pour éliminer le DCF. L'halloysite est extraite du site de Djebel Debbagh en Algérie et subit un traitement thermochimique pour améliorer ses performances. L'objectif est d'utiliser l'halloysite modifiée comme adsorbant et catalyseur dans la dégradation photocatalytique du DCF, avec une caractérisation approfondie des solides obtenus.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres, couvrant un examen de la littérature sur les argiles et l'halloysite, les propriétés et la toxicité du diclofénac, le traitement thermique et chimique suivi d'une élaboration d'un catalyseur magnétique à base d'halloysite et de fer, et une étude détaillée de l'adsorption et de la dégradation photocatalytique du DCF par les différents matériaux halloysitiques modifiée.

Cette recherche vise à développer des méthodes efficaces et respectueuses de l'environnement pour traiter les contaminants pharmaceutiques dans l'eau, en utilisant des matériaux locaux et modifiés comme l'halloysite pour surmonter les défis posés par les polluants émergents.

Ces matériaux ont été employés comme adsorbant pour récupérer ce polluant et le meilleur adsorbant était le H600-3N avec une quantité adsorbée de 165 mg g⁻¹ après 2h d'équilibre.

Par la suite, nous explorerons la dégradation photocatalytique de ce polluant : en premier lieu, nous utiliserons les solides H600-xN comme catalyseur, ensuite nous allons réaliser la synthèse d'un matériau hybride à base de H600-xN et le fer d'où le taux de dégradation a augmenté de 74% à 88,5% après 2h d'irradiation.

Summary:

Emerging pollutants (EPs), a group of new and unregulated contaminants present in the environment at very low concentrations. Among them, pharmaceuticals (PhCs), and in particular non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), are ubiquitous and resistant to traditional water treatment methods, posing a risk to the aquatic environment and human health.

Diclofenac sodium (DCF), a commonly used NSAID, is of particular concern because of its persistence in the aquatic environment, which can harm wildlife and disrupt ecosystems. Current techniques for removing NSAIDs from wastewater include biological degradation, biofiltration, advanced oxidation processes (AOPs), membrane filtration and adsorption.

The study focuses on the use of modified Algerian halloysite, a natural clay mineral with a unique crystalline structure, to remove DCF. The halloysite is extracted from the Djebel Debbagh site in Algeria and undergoes thermochemical treatment to improve its performance. The aim is to use modified halloysite as an adsorbent and catalyst in the photocatalytic degradation of DCF, with in-depth characterisation of the solids obtained.

The manuscript is structured in four chapters, covering a review of the literature on clays and halloysite, the properties and toxicity of diclofenac, the thermal and chemical treatment followed by the development of a magnetic catalyst based on halloysite and iron, and a detailed study of the adsorption and photocatalytic degradation of DCF by the various modified halloysite materials.

This research aims to develop effective and environmentally friendly methods for treating pharmaceutical contaminants in water, using local and modified materials such as halloysite to overcome the challenges posed by emerging pollutants.

These materials were used as adsorbents to recover this pollutant and the best adsorbent was H600-3N with an adsorbed quantity of 165 mg g⁻¹ after 2h of equilibrium.

Next, we will explore the photocatalytic degradation of this pollutant: firstly, we will use the H600-xN solids as a catalyst, then we will synthesise a hybrid material based on H600-xN and iron from which the degradation rate increased from 74% to 88.5% after 2h of irradiation.

INTRODUCTION GENERALE

الملخص:

الملوثات الناشئة (Eps)، وهي مجموعة من الملوثات الجديدة وغير المنظمة الموجودة في البيئة بتركيزات منخفضة للغاية. ومن بين هذه الملوثات، المواد الصيدلانية (PhCs)، ولا سيما العقاقير غير الستيرويدية المضادة للالتهابات، منتشرة في كل مكان ومقاومة للطرق التقليدية لمعالجة المياه، مما يشكل خطراً على البيئة المائية وصحة الإنسان. شكل ديكلوفيناك الصوديوم (DCF)، وهو أحد مضادات الالتهاب غير الستيرويدية شائعة الاستخدام، مصدر قلق خاص بسبب ثباته في البيئة المائية، مما قد يضر بالحياة البرية ويعطل النظم الإيكولوجية. تشمل التقنيات الحالية لإزالة مضادات الالتهاب غير الستيرويدية غير الستيرويدية من مياه الصرف الصحي التحلل البيولوجي، والترشيح الحيوي، وعمليات الأكسدة المتقدمة (AOPs)، والترشيح الغشائي والامتزاز. تركز الدراسة على استخدام الهالويسيت الجزائري المعدل، وهو معدن طيني طبيعي ذو بنية بلورية فريدة من نوعها، لإزالة مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور. يُستخرج الهالويسيت من موقع جبل دباغ في الجزائر ويخضع لمعالجة كيميائية حرارية لتحسين أدائه. والهدف هو استخدام الهالويسيت المعدل كمادة ماصة ومحفزة في التحلل التحفيزي الضوئي لفوران ثنائي الفينيل متعدد الكلور، مع توصيف متعمق للمواد الصلبة التي تم الحصول عليها. تم تنظيم المخطوطة في أربعة فصول، تغطي استعراضاً للأدبيات حول الطين والهالويسيت، وخصائص وسمية الديكلوفيناك، والمعالجة الحرارية والكيميائية متبوعة بتطوير محفز مغناطيسي يعتمد على الهالويسيت والحديد، ودراسة مفصلة لامتزاز وتحفيز ضوئي لفوران ثنائي الفينيل متعدد الكلور بواسطة مواد الهالويسيت المعدلة المختلفة.

يهدف هذا البحث إلى تطوير طرق فعالة وصديقة للبيئة لمعالجة الملوثات الصيدلانية في المياه، باستخدام مواد محلية ومعدلة مثل الهالويسيت للتغلب على التحديات التي تفرضها الملوثات الناشئة.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polluants émergents (PE) constituent un groupe important de nouveaux contaminants qui ont attiré l'attention en raison de leur présence dans divers systèmes environnementaux [1]. La dénomination d'émergent a été allouée à tout composé qu'il soit chimique ou biologique sans statut réglementaire. Ces composés ne sont pas détectables par les méthodes standards car ils sont présents dans les eaux à des concentrations de l'ordre du ng L^{-1} [2]. Les produits pharmaceutiques (PhC) font partie de ce type de polluant et sont considérés comme de potentiels contaminants. Ils sont issus de plusieurs origines telles que les rejets domestiques et hospitaliers, les ruissellements agricoles et les eaux usées industrielles. La contamination des sources d'eau potable, est en augmentation, tout comme leur consommation par l'homme et la médecine vétérinaire. Ils sont omniprésents dans l'environnement aquatique à cause de leur persistance et leur résistance au traitement des eaux par les processus traditionnels [3].

Parmi les PhC, les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) sont l'une des classes de médicaments les plus utilisées et les plus prescrites pour traiter la douleur et l'inflammation, y compris les douleurs articulaires, l'arthrite, l'endométriose, la goutte, les douleurs dentaires et pour réduire la fièvre et le gonflement [4]. Étant donné que les AINS sont souvent vendus en toute sécurité sans ordonnance, en tant que médicaments « en vente libre », leur utilisation peut être largement sous-estimée [5], tandis que leur écotoxicité dans certains contextes peut être très importante [6]. Les propriétés physico-chimiques de certains de ces composés, telles que leur hydrophilie et leur stabilité, entraînent souvent une élimination incomplète lors du traitement traditionnel des eaux usées.

Le diclofénac sodique est l'un des produits anti-inflammatoires non stéroïdiens couramment utilisés comme analgésique, anti-arthritique et anti-rhumatismal. Il a été inscrit en 2015 sur la première liste de vigilance de la directive cadre sur l'eau (DCE) car il est le plus détecté [7]. Il a été considéré comme susceptible de présenter un risque significatif pour l'environnement aquatique et indirectement pour la santé humaine.

En raison de son hydrophilie et de sa stabilité, le diclofénac (DCF) persiste dans l'environnement aquatique. Sa présence et son accumulation constante dans les

INTRODUCTION GENERALE

systèmes aquatiques peuvent avoir des effets néfastes sur la faune aquatique [8],

INTRODUCTION GENERALE

perturber les processus écologiques et entraîner des changements dans les communautés biologiques et par effet boomerang, il peut nuire à la santé humaine. Les stations d'épuration traditionnelles ne parviennent pas toujours à l'éliminer efficacement à cause de sa faible biodégradation.

De nombreuses techniques sont mises à contribution pour éliminer les AINS en général et le diclofénac en particulier, lors du traitement des eaux usées, notamment la dégradation biologique, la biofiltration les processus d'oxydation avancés (POA), la filtration sur membrane et l'adsorption [9].

Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'adsorption de DCF sur différents adsorbants [10-14]. L'adsorption joue un rôle fondamental dans de nombreux processus physiques, chimiques et industriels, et sa compréhension continue d'évoluer grâce aux recherches scientifiques. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est favorisée sur des matériaux présentant une importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés respectueux de l'environnement et énergétiquement efficaces pour décomposer les polluants non biodégradables. La photocatalyse hétérogène est une de ces méthodes d'oxydation avancée. Elle implique l'activation d'un semi-conducteur par une énergie supérieure à son gap énergétique, ce qui excite les électrons, se trouvant au niveau inférieur, et crée des paires électron-trou. Ces dernières génèrent des radicaux $\bullet\text{OH}$ capables d'oxyder un certain nombre de composés organiques. Les photocatalyseurs, souvent des oxydes de métaux de transition, sont choisis pour leur stabilité et leur réactivité. Ils peuvent être utilisés sous forme de poudres ou fixés sur un support solide pour faciliter leur récupération et réutilisation.

Ces dernières années, le processus photocatalytique hétérogène a été largement appliqué pour la dégradation de divers produits pharmaceutiques en raison de ses nombreux avantages [15-16]. Que se soit en adsorption ou en catalyse, ces deux techniques nécessitent l'emploi d'un matériau avec d'excellentes propriétés physicochimiques, un caractère non toxique et un faible coût.

Les minéraux argileux naturels ont récemment fait l'objet d'une attention considérable en tant que matériaux alternatifs moins coûteux, non toxiques, largement disponibles et dotés de propriétés multifonctionnelles selon le type d'argile.

INTRODUCTION GENERALE

Parmi ces minéraux se trouve l'halloysite qui est un silicate naturel en couches ayant la structure cristalline de la kaolinite, mais les couches unitaires de halloysite sont séparées par une monocouche de molécules d'eau, elle se caractérise par un rapport de 1:1 entre les couches tétraédriques de silicium-oxygène et les couches octaédriques d'aluminium-oxygène. L'Algérie est un pays qui possède de nombreux gisements d'argile, tels que l'halloysite, mais leur utilisation est limitée à l'industrie des céramiques traditionnelles.

Il y a un certain nombre d'années que le laboratoire SEA2M s'intéresse à l'halloysite et sa modification afin de rendre l'halloysite apte à une grande variété d'applications [17-20].

L'halloysite ou DD3, utilisée dans cette étude, est extraite du site de Djebel Debbagh (gisement N°3) dans la région Est de l'Algérie à la wilaya de Guelma. Elle a subi au préalable un traitement thermochimique dans le but de modifier ses propriétés physicochimiques. Ce dernier consistait en une calcination à 600°C suivie d'une activation chimique par attaque acide pour augmenter la surface spécifique et la porosité du matériau. Les solides utilisés sont nommés H600-xN. H, pour halloysite, 600 pour la température de calcination et x représente la normalité de HCl, ce dernier a servi à l'attaque acide de l'halloysite.

L'objectif de cette étude consiste à éliminer le diclofénac en utilisant les différents solides halloysitiques. Dans un premier temps, ces matériaux seront employés comme adsorbant pour récupérer ce polluant. Par la suite, nous explorerons la dégradation photocatalytique de ce polluant : en premier lieu, nous utiliserons les solides H600-xN comme catalyseur, ensuite nous allons réaliser la synthèse d'un matériau hybride à base de H600-xN et le fer. Les solides obtenus seront caractérisés par DRX, ATD, ATG, XRF, FTIR et UV solide et employés comme catalyseurs dans la photocatalyse du diclofénac. Récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation d'oxydes de fer comme catalyseur. Cependant, ces derniers ont tendance à s'agglomérer facilement en raison de la petite taille de leurs particules [21]. L'utilisation de l'halloysite comme modèle pour le développement d'hybrides utiles dans les applications catalytiques, est très intéressante. Cette particularité, l'halloysite la doit à sa structure tubulaire, sa grande surface et son important volume poreux.

Le manuscrit en question s'articule autour de quatre chapitres. Le premier offre un examen approfondi de la littérature concernant les argiles en général et l'halloysite en

INTRODUCTION GENERALE

particulier, avec une attention accentuée sur leurs utilisations dans l'adsorption et la catalyse. Les propriétés physiques et chimiques de diclofénac, y compris sa toxicité et les méthodes d'élimination font également l'objet de ce chapitre. Le deuxième chapitre est dédié à l'élaboration et caractérisation d'un nanocomposite, à base de l'halloysite modifiée et le fer, par la méthode de sol-gel.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du diclofénac par l'halloysite modifiée par des procédés thermique et chimique. L'étude a pris en compte différents facteurs tels que le pH, le temps, la température et la concentration initiale du polluant. Cette recherche implique une étude de la cinétique d'adsorption, la détermination d'isothermes sur la base des données expérimentales, leur interprétation mathématique, l'évaluation des caractéristiques thermodynamiques du processus et une analyse par FTIR permettant la compréhension des phénomènes qui régissent l'adsorption du diclofénac.

Le dernier chapitre porte sur la photodégradation du diclofénac en absence et en présence des solides halloysitiques comme catalyseurs. Le suivi du traitement est rendu possible en considérant trois paramètres principaux: la concentration résiduelle de DCF, la titration des ions chlorure générés dans la solution et la demande chimique en oxygène (DCO). Enfin, l'activité catalytique sera discutée grâce à l'analyse spectroscopique FTIR. Une ultime partie, est dédiée à la planification des expériences en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres expérimentaux tels que le temps de traitement, concentration,ainsi que leur influence sur la photodégradation de diclofénac. Nous terminerons le manuscrit par une conclusion générale qui englobera tous les résultats trouvés.

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Liu, Catalysis by Supported Single Metal Atoms. *ACS Catalysis*, 7(1) (2017) 34–59.
- [2] E. Nyankson, D. Rodene, R.B. Gupta, Advancements in crude oil spill remediation research after the Deepwater Horizon oil spill, *Water Air Soil Pollut.* 227 (2016) 29.
- [3] S. Pap, M. A. Taggart, L. Shearer, Y. Li, S. Radovic, M. T. Sekulic, Removal behaviour of NSAIDs from wastewater using a P-functionalised microporous carbon, *Chemosphere* 264 (2021) 128439.
- [4] N.Y. Mlunguza, S. Ncube, P. Nokwethemba Mahlambi, L. Chimuka, L.M. Madkizela, Adsorbents and removal strategies of non-steroidal antiinflammatory drugs from contaminated water bodies, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103142.
- [5] J.C.G. Sousa, A.R. Ribeiro, M.O. Barbosa, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard Mater.* 344 (2018) 146e162.
- [6] N. Richards, M. Gilbert, M. Taggart, V. Naidoo, A Cautionary Tale: Diclofenac and the Dramatic Impact on Vultures, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Inc 2018.
- [7] European Commission. JRC Technical report – Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive, 2015.
- [8] J. Lienert, T. Buerki, B.I. Escher, Reducing micropollutants with source control: substance flow analysis of 212 pharmaceuticals in faeces and urine. *Water Sci. Technol.* 56 (2007) 87–96.
- [9] M.J. Ahmed, Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. *J. Environ. Manage* 190 (217) 274e282.
- [10] A.I. Moral-Rodriguez, R. Leyva-Ramos, F. Carrasco-Marín, M.I. Bautista-Toledo, A.F. Pérez-Cadenas, Adsorption of diclofenac from aqueous solution onto carbon xerogels: Effect of synthesis conditions and presence of bacteria, *Water Air, Soil Pollut.* 231 (2020) 17.
- [11] X. Lin, M.H. Song, W. Li, W. Wei, X. Wu, J. Mao, Y.S. Yun, Optimized design of quaternary amino-functionalized chitosan fibers for ultra-high diclofenac adsorption from wastewater, *Chemosphere* 357 (2024) 141970.

INTRODUCTION GENERALE

- [12] T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly (m-phenylenediamine) composite. *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 83–91.
- [13] A.C.S. Guerra, M.B. de Andrade, T.R. Tonial dos Santos, R. Bergamasco, Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets, *Environ. Technol.* 42 (2019), 2599–2609.
- [14] A. Nayak, P. Chaudhary, B. Bhushan, K. Ghai, S. Singh, M. Sillanpää, Removal of emergent pollutants: A review on recent updates and future perspectives on polysaccharide-based composites vis-à-vis traditional adsorbents, *Int. J. Biol. Macromol.* 258 (2024) 129092.
- [15] B. Rebollo, A. Jiménez, R. Trujillano, V. Rives, A. Gil, M.A. Vicente, Hydrocalumite–TiO₂ hybrid systems synthesized from aluminum salt cake for photodegradation of ibuprofen, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 112395.
- [16] T.L. Nguyen, T.H. Pham, N.M. Viet, P.Q. Thang, R. Rajagopal, R. Sathaya, S.H. Jung, T. Kim, Improved photodegradation of antibiotics pollutants in wastewaters by advanced oxidation process based on Ni-doped TiO₂, *Chemosphere*, 302 (2022), 134837.
- [17] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656.
- [18] M. Khelifa, S. Mellouk, G. L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *Micropor. Mesopor. Mater.* 348 (2023) 112412.
- [19] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Coruh, A. Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalin. Water Treat. J.* 207 (2020) 410.
- [20] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalin. Water Treat. J.* 113 (2018) 213–226.
- [21] Y. Zhang, P. Chen, F.F. Wen, B. Yuan, H.G. Wang, Fe₃O₄ nanospheres on MoS₂ nanoflake: electrocatalysis and detection of Cr (VI) and nitrite. *J. Electroanal. Chem.* 761 (2016) 14e20.

CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

L'argile est une matière première naturelle utilisée dans de nombreux domaines depuis l'Antiquité. Ces matériaux argileux constituent généralement un mélange naturel complexe de minéraux avec des tailles de particules et des propriétés physiques et chimiques très différentes [1]. Chaque minéral argileux est formé dans un environnement, chimique et climatique, spécifique avec lequel il se trouve en équilibre. Ceci explique la diversité des minéraux argileux [2].

I.2. LES ARGILES

I.2.1. Origine et définition

Le terme argile trouve son origine du mot grec argilos, dérivé d'argos qui signifie blanc [3]. Ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [4]. Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile; le terme englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie, la définition dépend de la discipline concernée. Historiquement, le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2 μm dans une roche caractérisée par un comportement plastique [5]. Chimiquement, les argiles sont des roches sédimentaires de la famille des silicates, composées de minéraux argileux, les aluminosilicates, plus ou moins hydratés et présentant une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse [6].

Le géologue ou le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 micromètres selon les cas. Les ingénieurs sont plus préoccupés par la plasticité des matériaux argileux, quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements thermiques [4].

I.3. HALLOYSITE

I.3.1. Introduction

L'halloysite a été décrite pour la première fois en 1826 par P. Berthier [7], comme étant une argile minérale de la famille des kaolinites [8]. Son nom vient du baron belge et géologue Jean-Baptiste d'Omalius d'Halloy (1789-1875), qui l'a trouvée dans les dépôts zincifères d'Angler, en Belgique.

Ainsi décrite par Joussein et al. [9], l'halloysite est abondante à la fois dans les roches altérées et dans les sols. Elle a été identifiée comme ayant été formée par l'altération hydrothermale de silicates primaires ou de grande variété de roches volcaniques dans les régions tropicales et subtropicales humides [9-10], sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de surface de l'écorce terrestre [11]. Elle peut être aussi de nature sédimentaire, résultant du dépôt de kaolinites primaires dans des fosses de sable.

I.3.2. Structure et morphologie de l'halloysite

L'halloysite est une argile de type 1:1 formée de tétraèdres de Si-O et d'octaèdres d'Al-OH. Sa structure chimique est similaire à celle de la kaolinite, la dickite ou encore la nacrite ; la différence étant la présence d'une couche d'eau entre ses feuillets [8]. Sa formule empirique est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ses principaux éléments chimiques constitutifs sont l'oxygène (55,78%), l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). Le minéral se présente sous deux formes: une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (qui correspond à celui de la kaolinite). Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10 Å) se déshydrate irréversiblement pour donner la métahalloysite (7 Å) [12]. Il est quasiment impossible de manipuler l'halloysite (10 Å) sans altérer sa composition en eau, néanmoins la déshydratation n'est totale qu'entre 400 et 550°C où sa structure commence à disparaître [13]. La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tubes. D'après Bates et al. [14], cet enroulement vient corriger un défaut dans la structure de l'halloysite, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique. L'halloysite se présente sous trois formes différentes : sphères, plaques et cylindres. Cette variation de forme est due à la structure cristalline, la composition chimique et l'effet de la déshydratation naturelle. De ces trois formes, la plus répandue est celle de cylindres creux (Figure I.1), d'où son abréviation en anglais HNTs (halloysite nanotubes). Ses dimensions sont, généralement : un diamètre intérieur de 1-30 nm, un diamètre extérieur de 30-50 nm et une longueur comprise entre 10 et 200 µm [15].

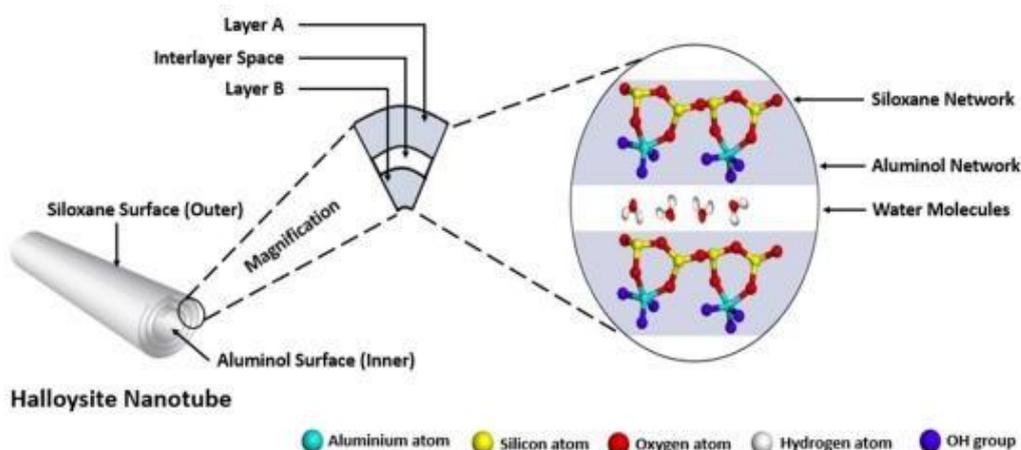


Figure I. 1. Structure schématique d'un nanotube d'halloysite [16].

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles: les groupements internes qui se situent, entre les couches, à l'intérieur des nanotubes et les externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de cette structure multicouche, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et seule une faible proportion sont situés à la surface. La surface de l'halloysite est, par conséquent, principalement composée de liaisons Si–O–Si. La densité des groupes hydroxyles étant beaucoup plus faible dans l'halloysite que dans d'autres silicates tels que les kaolinites ou les montmorillonites [15].

I.3.3. Halloysite de Djebel Debbagh

Le gisement du Djebel Debbagh couvre une superficie de 391 kilomètres carrés, il est situé à 17 km de la ville de Hammam Debbagh. Le kaolin de Djebel Debbagh (DD) est un mélange de deux phases: la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se différencient par leurs couleurs, blanche grisâtre pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'argile DD3 (Djebel Debbagh gisement N°3).

I.3.4. Utilisation de l'halloysite

Jusqu'à 2005, l'halloysite était utilisée pour produire des céramiques fines [17] et comme charge d'additif dans les polymères, les plastiques et autres composites similaires [18].

Depuis, de nombreuses nouvelles utilisations et applications potentielles ont été proposées et appliquées notamment à l'adsorption et la catalyse, en raison de ses propriétés et de sa

morphologie. L'halloysite est le seul minéral argileux que l'on trouve majoritairement sous forme de nanotubes. Ces derniers sont considérés comme des alternatives idéales pour la préparation d'adsorbants et de catalyseurs pour la décontamination des eaux usées et l'élimination de différents types de polluants.

I.3.4.1. Halloysite comme adsorbants

1.3.4.1.1. Halloysite brute

Dans certains travaux, les propriétés d'adsorption de l'halloysite non traitée ont été rapportées pour l'élimination des métaux lourds et les colorants tels que Zn [19], Ag [20] Co [21] et le méthyl violet [22].

Soltanzadeh et al. [19] ont étudié l'élimination du Zn(II) d'une solution aqueuse par les nanotubes d'halloysite naturels comme adsorbants en suivant divers paramètres physicochimiques. Les résultats expérimentaux ont indiqué que l'élimination du Zn(II) est influencée par le pH et la force ionique, le meilleur pH étant inférieur à 7,5. Le processus d'élimination de Zn(II) par l'halloysite est assez rapide et 4 h ont suffi pour atteindre l'équilibre. Ce phénomène implique que l'élimination du Zn(II) par l'halloysite est principalement attribuée à la sorption chimique ou à la complexation de la surface plutôt qu'une sorption physique.

L'adsorption d'ions d'argent Ag(I) sur des nanotubes halloysitiques en solution aqueuse a été étudiée par Kiani et al. [20] dans un système discontinu. Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale des ions argent, de la température et du pH initial. La capacité maximale atteinte est de 109,79 mg g⁻¹ pour une concentration initiale de 110 mg L⁻¹; soit une élimination de 99,8%, à pH=6. Le pH joue un rôle important dans l'adsorption de ces ions métalliques sur la surface de l'halloysite. Le mécanisme d'adsorption s'explique par l'attraction électrostatiques des ions d'argent chargés positivement avec la surface de l'halloysite chargé négativement.

Des nanotubes naturels d'halloysite ont été appliqués pour éliminer le radiocobalt des eaux usées selon différents paramètres tels que le temps de contact, le pH, la force ionique, la présence d'ions étrangers et la température d'adsorption en utilisant une technique par lots [21]. Les résultats expérimentaux montrent que les nanotubes d'halloysite ont un rendement satisfaisant pour une élimination rentable des eaux usées contenant du cobalt avec une efficacité maximale de 99,8%, obtenue après 30 minutes.

L'un des tous premiers exemples signalé d'utilisation de l'halloysite naturelle pour l'élimination de colorants remonte à 2008, lorsque Liu et Zhao [22] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène par des nanotubes d'halloysite. Ils ont constaté qu'après 30 minutes de traitement les nanotubes d'halloysite pouvaient adsorber efficacement le colorant en présentant une capacité d'adsorption maximale de 84,32 mg g⁻¹ et le processus d'adsorption a été influencé par l'augmentation de la concentration initiale du colorant et une température plus basse dans un milieu basique.

1.3.4.1.2. Halloysite modifiée

Les nanotubes d'halloysite ont une chimie de surface particulière étant constituée par un groupe silanol sur la surface extérieure et des groupes aluminol dans le lumen interne. En raison de cette distribution de charge, les molécules ayant des charges négatives interagissent avec la partie interne de nanotubes, tandis que les molécules ayant des charges positives interagissent avec la surface externe.

La présence de ces groupes offre la possibilité de se combiner à différents groupes fonctionnels par le biais de forces de Van Der Waals, de liaisons hydrogènes, d'interactions électrostatiques et covalentes.

Plusieurs stratégies de modifications ont été appliquées au fil des ans pour rendre l'halloysite compatible à différentes applications. Les traitements visant à améliorer sa surface externe sont réalisés en introduisant des groupes fonctionnels ou en modifiant la morphologie de surface de l'halloysite elle-même, ce qui en fait une interface flexible utilisable dans différentes applications.

L'élargissement de la surface spécifique des nanotubes en affinant la paroi du tube ou en construisant des nanopores au sein de la paroi solide peut améliorer leurs performances dans les implémentations relatives à l'interface. Récemment, plusieurs chercheurs ont rapporté les progrès de la nanoporosité de l'halloysite par une attaque acide ; en effet, le traitement de l'halloysite avec des acides provoque un élargissement du diamètre de lumen interne en raison de la dissolution des groupes alumine en présence d'acides [23].

Des acides tels que l'acide sulfurique [23], l'acide acrylique, l'acide acétique [24] et l'acide chlorhydrique [25] ont été utilisés pour élargir le lumen.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

En 2012, Abdullayev et al. [23] ont étudié l'effet du traitement acide sur l'halloysite, par acide sulfurique à différentes concentrations et températures pour éliminer sélectivement l'oxyde d'aluminium et agrandir le diamètre de lumen des nanotubes.

Un traitement avec une concentration de 0,1 M et une température de 333 K a permis d'agrandir le diamètre de lumen de 12 à 21 nm tout en préservant le diamètre de tube externe à 50 nm. Le traitement acide a aussi provoqué une augmentation de la surface spécifique de 47,8 à 267 m² g⁻¹ et le volume des pores de 0,314 à 0,829 cm³ g⁻¹.

Ils ont constaté aussi que la température joue un rôle critique dans l'agrandissement du lumen : des températures plus élevées provoquaient un élargissement non uniforme de lumen, tandis que le traitement à l'acide à des températures inférieures à 70°C avait produit une halloysite avec un lumen uniforme.

La dissolution d'alumine a lieu par diffusion d'ions hydrogène dans la lumière interne, puis ils ont réagi chimiquement avec l'alumine sur la paroi interne du tube selon la réaction suivante enfin, transport des produits de la réaction hors de lumen.



Ils ont utilisé ces nanotubes traités à l'acide pour le chargement et la libération d'inhibiteur de corrosion. Grâce à la gravure à l'acide, la capacité de chargement de l'inhibiteur de corrosion a multiplié par 4 par rapport au chargement par la technique d'encapsulation conventionnelle montrant l'efficacité de la technique.

Des acides faibles tels que l'acide acétique et l'acide acrylique ont également été utilisés pour modifier lumen de l'halloysite. Garcia et al. [24] avaient constaté que les acides faibles élargissent le lumen par une attaque relativement moins vigoureuse, tout en gardant la structure tubulaire intacte.

Une autre technique a été utilisée par Belkassa et al. [25] qui ont étudié l'effet de la calcination de l'halloysite à 600°C suivi par un traitement acide par HCl afin d'améliorer la capacité d'adsorption de violet cristal. La calcination à 600 °C a entraîné la déshydroxylation et la séparation des phases de SiO₂ et Al₂O₃ amorphes. En raison de la déshydroxylation, l'hydrophilie de l'halloysite est réduite, ce qui conduit à l'affinité avec les molécules hydrophobes du violet cristal. En outre, le traitement acide provoque la dissolution des couches d'Al₂O₃ et la formation de micropores améliorant par la suite la surface spécifique

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

pour atteindre une surface spécifique de 503,3 g/m². La capacité d'adsorption de violet cristal est passée de 104,3 mgg⁻¹ pour l'halloysite non modifiée à 194,5 mgg⁻¹ pour l'halloysite calcinée à 600 °C et traitée chimiquement avec HCl à 0,5 N.

D'autres stratégies de modification ont été rapportées afin de produire un bon adsorbant des métaux lourds tels que le Cr(VI), les produits pharmaceutiques, les colorants tels que le bleu de méthylène, le vert malachite ou encore la rhodamine B [26-30].

Pour augmenter le taux d'adsorption pour Cr(VI), Ballay et al. ont synthétisé un nanocomposite de HNT enrobé de polypyrrole. Le polypyrrole est l'un des polymères les plus couramment étudiés, écologiquement stable, non toxique, avec une bonne conductivité électrique et des propriétés importantes d'échange d'ions. La technique utilisée est la polymérisation oxydative in situ du pyrrole sur des HNT en utilisant le FeCl₃ comme oxydant à température ambiante. Ceci, dans le but d'augmenter la charge positive de surface et, par conséquent, améliorer la capacité d'adsorption des ions chromate anioniques. Les auteurs ont rapporté une capacité d'adsorption maximale de 149,25 mgg⁻¹ pour Cr(VI) à un pH de 2,0 à 25 °C [26].

Une autre technique consiste à intercaler une autre molécule entre les feuillets de l'halloysite. Mellouk et al. ont eu recours à cette méthode pour intercaler les molécules d'acétates de sodium à l'intérieur des feuillets de l'halloysite. L'adsorption des ions de cuivre Cu(II) a indiqué que le matériau intercalé a une capacité d'adsorption maximale de 52,3 mgg⁻¹ contre seulement 24,8 mgg⁻¹ pour l'halloysite brute [27].

Dans le même contexte, Mehdi et al. [29] ont intercalé des molécules d'un tensioactif le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) au sein de l'halloysite brute. Le taux d'intercalation obtenu était de 42%. Les auteurs ont montré qu'avec une expansion basale de 26,0 Å, l'organohalloysite nanotubulaire pourrait être un adsorbant très efficace pour la décontamination des eaux usées [28]. L'halloysite a été également préintercalée par le DMSO puis intercalée par HDTMA et mise à contribution dans l'adsorption de diclofénac. Les résultats ont montré que ce matériau composite, avec un taux d'intercalation de 75%, a une capacité d'adsorption vis-à-vis du diclofénac de 154,3 mg g⁻¹ contre 37,8 mg g⁻¹ pour l'halloysite brute.

Dans une autre étude, un matériau polyvalent, composé de nanoclusters de cuivre (CuNCs) et de nanotubes de halloysite (HNT) (CuNCs@HNT), a été fabriqué de manière respectueuse de

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

l'environnement et employé pour la récupération du chrome hexavalent (Cr(VI)). La capacité d'adsorption maximale des CuNCs@HNT est de $79,14 \pm 6,99 \text{ mg g}^{-1}$ à un pH de $5 \pm 0,1$ [30].

Les modèles de cinétique du pseudo-second ordre, de diffusion intra-particulaire et d'isotherme de Freundlich correspondent bien aux données expérimentales, ce qui implique que la chimisorption, la diffusion multiphase et la distribution de couches multimoléculaires se sont produites pendant l'adsorption.

Liu et Zhou et al. [31] ont préparé des perles composites d'hydrogel contenant du chitosane et des nanotubes d'halloysite par une méthode de goutte et de précipitation au pH. Les perles composites d'hydrogel ont été utilisées pour éliminer le bleu de méthylène et le vert de malachite des solutions aqueuses, présentant une stabilité thermique améliorée et une capacité d'adsorption renforcée, et l'ajout de l'halloysite peut augmenter considérablement le taux d'adsorption des billes de chitosane pour les deux colorants ($72,60$ et $276,9 \text{ mg g}^{-1}$ pour le bleu de méthylène et le vert de malachite respectivement).

Wierzbicka et al. [32] ont effectué une modification de l'halloysite en utilisant des ultrasons, un traitement chimique par l'ajout de l'acide sulfurique et chargement d'un polymère qui s'agit de la résine oligocyclopentadiène pour l'élimination du colorant rhodamine B (RhB) des solutions aqueuses. Il a été constaté que l'adsorption était étroitement liée au pH de la solution, avec un pH optimal de 2,0 pour maximiser l'efficacité de la récupération de ce colorant. Les résultats montrent que les données d'adsorption à l'équilibre s'alignent efficacement avec le modèle isotherme de Freundlich et que la dynamique d'adsorption correspond à un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre. Quant à la capacité d'adsorption, elle est de $17,8 \text{ mg g}^{-1}$ après 60 min de traitement.

I.3.4.2. Halloysite comme catalyseur

Ces dernières années, l'halloysite a suscité une attention croissante de la part des chercheurs dans les domaines des sciences des matériaux et de la technologie, comme en témoigne le grand nombre de publications [33]. L'hypothèse de son utilisation comme catalyseur a été émise en 2004, lorsque des nanotubes d'halloysite traités à l'acide ont été utilisés dans la dégradation du polystyrène en fioul [34]. Les résultats obtenus ont montré que le nanomatériau était prometteur avec une sélectivité des aromatiques supérieure à 99%.

Cependant, l'halloysite présente plusieurs inconvénients tels que l'hétérogénéité de sa taille et sa capacité à former des liaisons hydrogène en surface, ce qui entraîne une détérioration de

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

son affinité pour d'autres matériaux et la formation d'agglomérats. D'autres chercheurs ont également proposé des nanotubes d'halloysite fonctionnalisés au TiO_2 [35-37], ZnS [38], Ag [39] et Cd [40] pour l'élimination des polluants des milieux aqueux basée sur le double mécanisme d'adsorption et de photodégradation.

Panagiotaras et al. [35] ont préparé des nanoparticules d'halloysite- TiO_2 en employant une technique sol-gel, suivie d'un traitement hydrothermal des échantillons sous des conditions modérées. Les nanoparticules préparées ont montré une importante activité photocatalytique dans la décomposition du fongicide tebuconazole TEB $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$, [(RS)-1-p chlorophényl-4,4-diméthyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylméthyl)-pentan-3-ol], sous irradiation de la lumière UV. La meilleure efficacité de photodégradation avec un taux de 47,4% du TEB, a été obtenue avec le nanomatériau halloysite 10%- TiO_2 90%.

Dans une autre étude, Papoulis et al. [36] ont utilisé les nanocomposites halloysite- TiO_2 pour la dégradation, sous irradiation UV et visible, d'un composé organique volatil: le toluène gazeux. Le matériau obtenu a donné des résultats prometteurs étant 6,7 fois plus efficace que le titane commercial P25.

Li et al. [37] ont proposé une méthode facile pour synthétiser des nanotubes cristallins hétérogènes HNT- TiO_2 . Ces nanotubes préparés ont présenté une dégradation photocatalytique plus élevée de la Rhodamine B et du violet de gentiane que le catalyseur standard commercial de titane P25 et les nanotubes d'halloysite purs sous irradiation à la lumière visible.

Ces résultats s'expliquent par la combinaison de la structure unique de l'halloysite et les propriétés des nanoparticules de TiO_2 qui favorisent grandement leur application pratique pour éliminer les polluants organiques des eaux usées.

Balázs Zsirka et al. [38] ont synthétisé des nanocomposites d'halloysite contenant des nanoparticules d'oxyde de zinc avec une teneur en ZnO de 2 à 28 m/m% à l'aide d'un précurseur d'hydroxyde préparé par précipitation chimique et traitement thermique ultérieur. L'activité photocatalytique des nanocomposites préparés a été évaluée par la dégradation d'un composé phénolique (4-nitrophénol) sous irradiation UV en phase liquide. La meilleure performance a été observée pour l'échantillon H- ZnO -28% en éliminant 39% du composé test 4-NF initial après 300 min d'irradiation.

Zou et al. [39] ont préparé des nanocomposites d'Ag supportées sur des nanotubes d'halloysite, par une synthèse simple et verte en utilisant le polyphénol du thé (PT) comme

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

réducteur, pour la décomposition photocatalytique du bleu de méthylène. Les résultats obtenus ont montré que le catalyseur préparé présentait une excellente activité catalytique sur le bleu de méthylène. L'activité photocatalytique de ce catalyseur synthétisé a été confirmée par l'évolution du CO₂ générée par la dégradation de colorant.

Vinokurov et al. [40] ont proposé une synthèse innovante assistée par ligand qui a permis de générer des nanoparticules de CdS tant sur la surface externe que dans les cavités internes des tubes d'halloysite. L'efficacité de ces catalyseurs hybrides a été évaluée pour la génération photocatalytique d'hydrogène en utilisant des solutions aqueuses de sulfure de sodium et de sulfite de sodium (Na₂S/Na₂SO₃), exposées à une lumière visible de longueur d'onde $\lambda = 450$ nm. Ces nanocomposites ont montré une activité catalytique supérieure et une grande stabilité dans la libération d'hydrogène sous rayonnement visible; l'activité spécifique était de 20 mmol d'hydrogène par heure et par gramme de CdS.

I.4. DICLOFENAC

I.4.1. Introduction

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement, est devenue un problème mondial et constitue un grand défi pour la communauté scientifique. En raison de leurs utilisations excessives en médecine humaine et vétérinaire, les produits pharmaceutiques ont été détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même dans l'eau potable [41]. Les premières traces de la présence des résidus médicamenteux dans les effluents et dans les milieux aquatiques remontent aux années 80.

Etant donné les effets indésirables suspectés des produits pharmaceutiques, qui représentent un véritable danger et posent de graves problèmes pour la faune, la flore et la santé humaine, une attention scientifique considérable a été consacrée à leur présence [42-44].

Lors de la consommation des produits pharmaceutiques, la plupart d'entre eux n'est pas totalement métabolisée dans le corps humain et leur excrétion constitue l'une des principales sources de résidus pharmaceutiques dans l'environnement, ainsi connus comme micropolluants émergents, allant du microgramme au nanogramme par litre [45,46].

Les produits pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement à travers une variété d'activités humaines, y compris l'élimination illégale des médicaments inutilisés ou périmés,

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

les rejets de l'industrie pharmaceutique, les eaux usées des hôpitaux, les médicaments vétérinaires, les égouts municipaux et les usines de traitement des eaux usées [47-49].

De ce fait, depuis une dizaine d'années, les recherches sur le devenir de ces molécules lors de leur rejet dans l'environnement se sont multipliées ainsi que sur le développement de procédés susceptibles de les éliminer.

Le traitement conventionnel dans les stations d'épuration des eaux usées ne semble pas être en mesure d'éliminer complètement les traces de polluants pharmaceutiques émergents [50]. Cela affecte grandement la réutilisation des eaux usées traitées comme alternative intéressante dans l'irrigation et la maintenance. La recharge des eaux souterraines dans les régions arides et semi-arides provoque l'accumulation de ces polluants dans le sol [51].

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens en vente libre, tels que le diclofénac sont parmi les polluants émergents les plus étudiés et les plus rencontrés à des concentrations pertinentes dans l'environnement [52-54].

Petrie et al. [53] ont souligné que la situation est alarmante car ces contaminants n'apparaissent pas individuellement dans l'environnement, mais plutôt sous forme d'un mélange toxique. Ils peuvent ainsi provoquer des effets synergiques indésirables. Plusieurs études menées avec succès en peu de temps sur la détection, l'impact et le devenir des anti-inflammatoires non stéroïdiens dans le sol existent. Différentes techniques physico chimiques telles que la photolyse, la dégradation photocatalytique, l'ozonation, l'irradiation ultrasonique et des procédés d'oxydation avancés, ont été utilisées pour éliminer ces contaminants dans l'environnement [55].

I.4.2. Définition

Le diclofénac (acide 2-[(2,6-Dichlorophényl)amino]benzène-acétique), commercialisé sous les noms de voltaren, voltarol, dicloflex, difen, cataflam, modifénac, voveran, arthrotec et zolterol, entre autres, avec diverses combinaisons de doses de médicaments, est un médicament appartenant à la famille des anti-inflammatoires non stéroïdien (AINS)[56-58]. Il est largement utilisé dans les soins médicaux humains pour traiter l'inflammation et la douleur associées à différentes maladies rhumatismales et non rhumatismales. C'est l'un des anti-inflammatoire non stéroïdien les plus souvent prescrits: des études basées sur les données de santé des Services de marketing intercontinentaux(IMS) qui couvre 82 % de la population mondiale de 86 pays ont révélé qu'à l'heure actuelle, en moyenne, 1 443 ± 58 tonnes de DCF

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

sont consommées dans le monde [59]. Dans cette étude, les auteurs ont également indiqué que 39,5% du DCF était consommé en Asie et 28,7% en Europe. Cependant, il ne s'agit que d'une indication sur la consommation de DCF pour les applications liées à la santé humaine et exclut donc la consommation de DCF à des fins vétérinaires. À l'heure actuelle, il est impossible de calculer la consommation totale de DCF car les données de consommation vétérinaire sont peu disponibles.

Le diclofénac est fréquemment détecté dans l'environnement. Des mesures de concentration montrent que le diclofénac est présent dans les eaux de surfaces jusqu'à 1130ngL^{-1} [60], et dans les eaux souterraines jusqu'à $0,75\text{ mg L}^{-1}$ [61], et des concentrations allant de quelques ngL^{-1} à des dizaines de μgL^{-1} , avec des niveaux détectables (ngL^{-1}) dans les eaux potables [62]. Ainsi, sa concentration moyenne mondiale dans les rivières est estimée à $0,021\pm 0,722\ \mu\text{g L}^{-1}$, et dans l'eau douce, dans des cas extrêmes, a même été enregistrée dans la gamme des $\mu\text{g L}^{-1}$ [62,63]. En outre, la présence de diclofénac a été observée à la fois dans les boues d'épuration, à des concentrations allant jusqu'à 87 ng g^{-1} , et dans les sols, où les concentrations observées atteignent $5,6\text{ ng g}^{-1}$ de sol, en fonction de l'évolution des conditions climatiques [64].

Après administration par voie orale, le temps de demi-vie de diclofénac dans le corps est de 2 heures. Les données de métabolisme rapportent que 65% sont éliminés dans les urines (seulement 6% restent sous forme inchangé) sous forme des dérivés hydroxylés et 35% de la dose sont éliminés sous formes de métabolites fécaux qui ne sont pas encore identifiés [59].

I.4.3. Toxicité de DCF sur les organismes et l'environnement

Le DCF est fréquemment détecté sous forme de traces de contaminants émergents (CE) qui peuvent agir négativement sur de nombreuses espèces non ciblées et provoquent un risque toxique pour les écosystèmes. La plupart des études sur les effets toxiques du DCF étaient axées sur ses effets néfastes sur les organismes aquatiques, notamment les bactéries, les algues, les mollusques, les crevettes, les copépodes, les moules, les crustacés et les poissons [65-69]. Le DCF a été classé dans la liste de surveillance de l'Union Européenne (UE) et avait déjà affecté de manière nuisible plusieurs espèces environnementales, même à faibles concentrations.

D'une façon générale, la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement peut contaminer les organismes vivants surtout s'ils sont bioaccumulables.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Selon Miao et al. [70], le premier cas signalé de dommages écologiques majeurs dans l'environnement terrestre dû aux produits pharmaceutiques, est un déclin catastrophique de trois espèces de vautours Gypsen Asie du Sud. Ces espèces sont considérées en "danger critique d'extinction" à cause d'un empoisonnement dû à la consommation de carcasses contenant des résidus de DCF aux Pakistan, Inde, Bangladesh et Népal. Ces résidus ont provoqué une insuffisance rénale car, selon les recherches suivies, il est bioaccumulable dans leur chaîne alimentaire [71, 63]. En effet, les vautours ont été exposés à la nourriture contaminée lorsqu'ils se sont nourris de carcasses de bovins traités au DCF peu de temps avant leur mort [72,73].

Malgré l'interdiction de son utilisation vétérinaire en 2006 (Inde, Népal, Pakistan) et en 2010 (Bangladesh), des résidus de diclofénac ont été, encore, trouvés dans des carcasses de bétail et dans des cadavres de vautours sauvages. Des études de population des vautours au Népal et au Pakistan ont montré une inversion des déclin depuis les interdictions du diclofénac vétérinaire [74,75].

Dans une étude menée par Ajima et al. [76], les effets toxiques du diclofénac ont été étudiés chez le poisson-chat africain *C. gariepinus* par un essai biologique statique renouvelable aigu et chronique. La CL50 96 h du DCF pour *C. gariepinus* était de 25,12 mg L⁻¹. L'exposition au DCF a engendré une toxicité aiguë et a entraîné un comportement anormal et la mortalité de certains poissons.

En 2004, Schwaiger et al. [77] ont montré que le diclofénac peut provoquer des atteintes rénales chez les poissons comparables à celles des humains et des mammifères. Pour des concentrations de l'ordre du milligramme par litre, le DCF peut également entraîner une toxicité chronique pour les invertébrés [78] et retarder d'éclosion des embryons des poissons zèbre [79]. Une exposition au DCF à 0,1 µg L⁻¹, affectait les processus biochimiques de la lentille, plante de la famille des Fabacées alors qu'une concentration de 0,2 µg L⁻¹ avait un impact négatif sur les poissons d'eau douce [80].

La toxicité chronique du diclofénac a également été étudiée par Parolini et al. [80] aux niveaux moléculaire et biochimique chez *Daphnia magna*. L'exposition à 2 mg L⁻¹ de diclofénac a entraîné une mortalité de 50 % de *D. magna* après 21 jours d'exposition et une réduction significative de la production d'œufs à une concentration de 0,50 mg L⁻¹. Tandis qu'une exposition de 96 heures à 50 µg L⁻¹ de diclofénac a induit des changements substantiels dans l'expression de certains gènes liés à la détoxification, à la croissance, au développement

et à la reproduction. Leur expression a été inhibée après 24 heures et une sur-expression a été observée après 48 heures d'exposition.

Une étude menée par Yokota et al. [81] a indiqué qu'une exposition de 14 jours au diclofénac à des concentrations supérieures à $37 \mu\text{g L}^{-1}$ a causé un arrêt de la reproduction, probablement dû à une anovulation chez les femelles et induise des anomalies mandibulaires chez des mâles en raison de la perturbation de la fonction des ostéoclastes.

D'après l'étude de Quiroga-Santos et al. [82], le diclofénac a induit une peroxydation lipidique chez le poisson *Cyprinus carpio* (à des concentrations de l'ordre de mgL^{-1}) produisant des espèces réactives de l'oxygène ainsi que des micronoyaux après 24, 48 et 96 heures d'exposition.

I.4.4. Mécanismes conventionnels élimination du diclofénac

I.4.4.1. Biodégradation de diclofénac

Dans ce domaine, plusieurs études se sont penchées sur le devenir du diclofénac dans l'environnement. Les boues activées sont utilisées dans les processus biologiques intensifs dans les stations d'épuration. Ces procédés sont basés sur l'oxydation des matières organiques par les micro-organismes pour une minéralisation complète. Malheureusement, cette approche est insuffisante puis que l'élimination n'est que de 21 à 40% de la concentration initiale de diclofénac [83].

Le champignon *Pleurotus ostreatus* a été étudié pour évaluer sa capacité à éliminer le diclofénac issu des eaux usées hospitaliers. Le test de dégradation a été réalisé dans un bioréacteur à lit fluidisé en mode discontinu et continu (temps de rétention hydraulique compris entre 1,63 et 3 jours). En mode discontinu, le diclofénac a disparu en moins de 24 heures. En mode continu, l'élimination du diclofénac était 100% et 70% [84].

Poirier-Larabie et al. [85] ont étudié la biodégradation du diclofénac et des produits de conversion à l'obscurité dans des conditions environnementales contrôlées. Dans des conditions aérobies, le DCF était dégradé par des mécanismes redox et formait un produit hydroxylé (5-hydroxydiclofenac), un produit décarboxylé (diclofénac décarboxylé) et un produit nitrosé (nitroso diclofénac). Une diminution de 42% de la concentration de diclofénac a été observée après 57 jours d'exposition. Aucune dégradation significative n'a été observée dans des conditions anaérobies après 70 jours d'exposition.

Moreira et al. [86] ont réalisé la biodégradation du diclofénac par l'intermédiaire d'une souche bactérienne *Labrys portucalensis* F11. La biotransformation de 70 % du DCF (1,7-34 μM), fournie comme seule source de carbone, a nécessité 30 jours. La dégradation complète indiquée par la libération stœchiométrique de chlore et l'absence de détection de métabolites à la fin des expériences a été atteinte par co-métabolisme avec l'acétate, sur une période de 6 jours pour 1,7 μM et 25 jours pour 34 μM de DCF. La dégradation du DCF par la souche F11 procède principalement par des réactions d'hydroxylation. La formation d'espèces benzoquinone-imine comme métabolite clé semble être une étape centrale de la voie de dégradation.

I.4.4.2. Oxydation de diclofénac

Rodriguez-Alvarez et al. [87] ont étudié l'oxydation du diclofénac par le permanganate de potassium. Il s'agit d'un oxydant puissant largement employé dans le traitement de l'eau potable. La cinétique d'oxydation et la voie de transformation de diclofénac a été étudiée à différentes concentrations de permanganate, de chlorures, de phosphates et de pH en utilisant le plan d'expériences. En fonction de ces facteurs, les demi-vies étaient comprises entre 3 et 558 h pour le diclofénac, ce qui correspond à des constantes apparentes du second ordre comprises entre 0,27 et 7,4 $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. La concentration en permanganate était le facteur le plus important pour la cinétique d'oxydation de diclofénac, mais le pH jouait également un rôle important dans la réaction, qui était plus rapide à un pH acide.

Dans des études cinétiques de chloration réalisées par Soufan et al. [88], des solutions de diclofénac de 10 μM préparées dans l'eau pure, ont été étudiées dans une gamme de pH de 4 à 10 et en présence d'un excès de chlore total. Ils ont montré que les valeurs des constantes cinétiques apparentes de réaction de chlore sur le DCF sont faibles et qu'elles diminuent lorsque le pH du milieu passe de 6 ($k_{\text{app}} = 4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$) à 8 ($k_{\text{app}} = 0.5 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$). Plusieurs produits de dégradation formés lors de la chloration du DCF ont été identifiés. Ces composés pourraient provenir d'une attaque électrophile initiale du chlore sur le cycle aromatique ou la fonction amine du DCF.

I.4.4.3. Photodégradation du diclofénac

La photolyse directe implique l'absorption directe des photons par les polluants, conduisant à des réactions chimiques. Cette absorption n'est possible que si les polluants contiennent des fonctions chimiques. Dans une étude menée par Arany et al. [89] concernant la dégradation du diclofénac sous irradiation ultraviolette sous vide, les auteurs ont considéré que les espèces

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

radicalaires responsables de la dégradation du composé sont les atomes d'hydroxyle, d'hydropéroxy et d'hydrogène. Les résultats obtenus indiquent que le produit issu de la conversion du diclofénac est un dérivé hydroxylé, formant éventuellement deux acides acétiques : 1-(8-chlorocarbazolyl) et 1-(8-hydroxycarbazolyl).

La photolyse directe de diclofénac a été, également, entreprise en utilisant les rayonnements UVC de longueur d'onde de 254 nm. La dégradation a nécessité 60 minutes avec un taux d'élimination de 99 % et que cette réaction suit une cinétique de pseudo premier ordre [90].

Keen et al. [91] ont étudié la photolyse directe de DCF dans l'eau ultrapure sous rayonnement UV. Ce phénomène se traduit par la combinaison de deux molécules mères ou la combinaison de la molécule mère et du produit de conversion pour former un dimère. La photolyse de DCF entraîne une déchloration, une cyclisation, une décarboxylation et une hydroxylation avec de nombreux sous-produits. Selon le schéma de la figure I.4, il a été montré que l'oxygène singulet contribue à la formation de dimères lors de la photolyse UV de diclofénac, par la formation d'une molécule intermédiaire d'époxydes. Ce fait indique la participation de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) et de l'oxygène dissous dans la photodégradation du diclofénac.

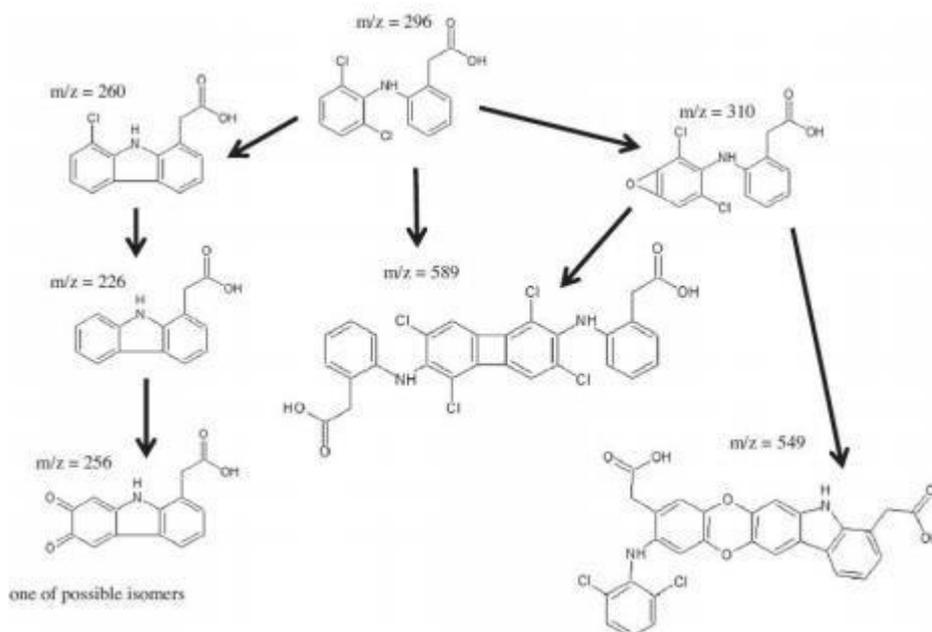


Figure I.2. Formation de dimères par photolyse directe de diclofénac.

Salgado et al. [92] ont utilisé des lampes multicolores (200-450 nm) pour étudier la dégradation du diclofénac dans l'eau purifiée et les eaux usées filtrées et non filtrées dans les usines de traitement des eaux usées. Les résultats obtenus montrent que l'effet de dégradation

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

est meilleur dans l'eau pure où elle est quasi complète après quelques minutes. La constante de vitesse est égale à $0,04181 \text{ s}^{-1}$ par rapport à $0,01571 \text{ s}^{-1}$ et $0,00835 \text{ s}^{-1}$ dans les eaux usées filtrées et non filtrées respectivement. Dans les eaux usées, la photolyse directe du diclofénac conduit à la formation de six photoproduits obtenus par différentes voies : décarboxylation, déshalogénéation, hydroxylation, cyclisation et oxydation. La figure ci-dessous montre plusieurs des photoproduits observés lors de la dégradation du diclofénac (Figure I.5).

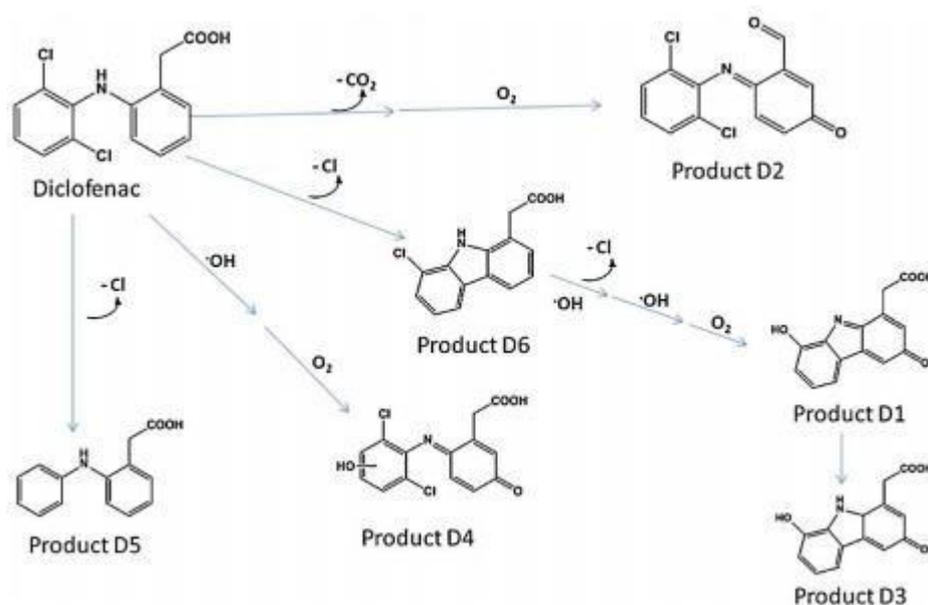


Figure I.3. Mécanisme de la phototransformation de diclofénac.

Parra-Enciso et al. [93] ont entamé la dégradation de 1 mg L^{-1} de DCF en utilisant le système à ultrasons (US) et le processus combiné de US/photo-Fenton à 40 kHz . L'effet des conditions de fonctionnement des procédés US et US/photo-Fenton sur la dégradation du DCF, en particulier la puissance de l'US, le pH de la solution et les concentrations de Fe^{2+} et de H_2O_2 , a été étudié. En outre, la cinétique de dégradation du DCF a été ajustée aux modèles Okitsu et Serpone. Le modèle Serpone a donné le meilleur ajustement (valeurs R^2 égales à $0,966$ et $0,972$ pour le système US et le processus US/photo-Fenton, respectivement). Les valeurs des constantes cinétiques trouvées sont $0,034 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et $0,153 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivement. Une élimination du DCF de $70,30 \%$ a été obtenue par le système US en 120 min . Cependant, en appliquant le processus US/photo-Fenton, une élimination de $94,42 \%$ a été obtenue en 45 min dans des conditions de fonctionnement optimales. Par la suite, les résultats obtenus ont été extrapolés à plus grande échelle, dans une matrice d'eau réelle dans

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

des conditions de fonctionnement optimales. Une diminution du pourcentage d'élimination du DCF a été observée (18,71 % et 35,32 %, lorsque les procédés US et US/photo-Fenton ont été appliqués pendant 120 min et 45 min de traitement, respectivement) dans l'eau de surface, ce qui a été attribué à la teneur en espèces organiques et inorganiques, limitant le potentiel d'oxydation et de minéralisation de l'AOP testé.

Les études menées par d'Iovino et al. [94] ont montré que la photolyse directe est très efficace pour l'élimination de DCF qui réagit rapidement avec les radicaux $\bullet\text{OH}$. Une durée de traitement d'une minute était suffisante pour obtenir une dégradation de DCF proche de 60%, tandis qu'après un temps d'irradiation de 5 minutes, le diclofénac fut presque complètement traité avec un taux d'élimination supérieure à 98%.

I.4.4.4. Photodégradation catalytique de diclofénac: Photocatalyse

La photolyse indirecte implique des photosensibilisants naturels autres que les polluants tels que les oxydes métalliques, le nitrate et les acides humiques, qui absorbent la lumière et deviennent excités électroniquement. Ces intermédiaires chimiques très réactifs, réagissent ensuite directement avec certaines molécules organiques, qui dégradent certains micropolluants.

Olatunde et al. [95] ont synthétisés des composites d'oxyde de graphène réduit (rGO) et de Cu_3BiS_3 (CBS) par un processus solvothermique. L'activité photocatalytique du composite a été étudiée dans un processus d'activation du persulfate (PS) assisté par UV pour la dégradation du diclofénac. Un certain nombre de paramètres ont été considérés à savoir, le pH, le dosage du catalyseur du persulfate. Les résultats obtenus après 60 min d'irradiation ont montré que l'efficacité de dégradation du procédé a atteint 85% en utilisant 30 mg de catalyseur, une concentration en PS de 5 mM et un pH de solution de 7. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a été appliqué au processus de dégradation, avec une constante de vitesse apparente k_{app} de $5,2 \times 10^{-3}$ et de $3,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour le processus photocatalytique direct et le processus d'activation du persulfate respectivement. La vitesse du processus UV/PS/rGO-CBS était environ 7,23 fois supérieure à celle du processus UV-rGO-CBS (15%).

Dans une étude rapportée par Rueda-Salaya et al. [96], la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 10 mg L^{-1} de DCF sous rayonnement solaire simulé a été évaluée à l'aide d'un semi-conducteur ZnO modifié par l'incorporation de fluor avec différentes quantités. Les résultats obtenus ont montré une dégradation complète du DCF accompagnée d'une libération totale d'ions chlorure et un taux d'environ 90% avec une énergie accumulée de 400 kJ/m^2 . Les

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

conditions opératoires optimum étaient 1g L^{-1} de catalyseur ZnO-F 20% en poids et un pH initial de 6,2.

Différentes nanostructures à base d'oxyde de cobalt (2 et 3) et l'oxyde de tungstène(6) ont été évalués pour la dégradation du DCF sous irradiation à la lumière visible par Malefan et al. [97]. La synthèse de ces nanocomposites a été réalisée en considérant différentes concentrations d'acétate de cobalt 2,61 eV. Le catalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{WO}_3$, de band gap de 2,61 eV, obtenu à partir d'une concentration en acétate de cobalt de 0,02M a montré l'efficacité de dégradation la plus élevée. L'étude s'est effectuée à différentes pH avec un taux maximal de 98,7% obtenu pour la dégradation de 15 ppm de DCF à pH=10,7.

Huimin et al. [98] ont étudié la dégradation du DCF par un processus électrochimique d'oxydation avancée avec des anodes en diamant dopées au bore (DDB). Deux électrodes bipolaires ont été utilisées émergées dans une solution de Na_2SO_4 utilisée comme électrolyte. Au cours de ce processus d'électrolyse, les anodes (DDB) sont capables de produire des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés ($\cdot\text{OH}$) à partir de l'oxydation de l'eau.

Du nitrate de sodium (NaNO_3), du sulfate de sodium (NaSO_4) et du phosphate de sodium (Na_3PO_4) ont été utilisés pour comparer l'effet de ces différents électrolytes. Les résultats ont montré que l'élimination du DCF a suivi une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $0,0429\text{ min}^{-1}$ en présence de SO_4^{2-} , $0,0263\text{ min}^{-1}$ en présence de NO_3^- et $0,0111\text{ min}^{-1}$ en présence de PO_4^{3-} . La dégradation était beaucoup plus rapide avec une concentration de 50 mmol L^{-1} de SO_4^{2-} avec un taux d'élimination de 88% après une réaction de 30 min. Dans le but d'améliorer l'élimination du DCF, l'ajout de 2 mmol de Cl^- a donné une élimination totale (100%) après 15 min de réaction d'électrolyte.

Gerbaldo et al. [99] ont étudié l'élimination du DCF par un procédé Photon-Fenton hétérogène en utilisant le rayonnement UV, le H_2O_2 comme agent oxydant et les ferrites de cobalt comme photocatalyseur. Ces derniers sont obtenus par la méthode Pechini et calcinés à 600 et 800°C. La température de calcination a amélioré la cristallinité de la ferrite, la génération des radicaux hydroxyles et a favorisé la diminution de la bande interdite dans le photocatalyseur calciné à 800°C (1,9 eV pour 600°C et 1,1 eV pour 800°C). L'activité catalytique la plus élevée a été attribuée à la ferrite de cobalt calcinée à 800°C, atteignant une dégradation complète de 40 mg L^{-1} de DCF et 86% de sa minéralisation.

I.4.4.5. Ozonation

L'ozonation a été traditionnellement utilisée dans le traitement de l'eau potable, afin de contrôler les odeurs et le goût, aussi pour la désinfecter. Cette technique est connue pour être un traitement efficace pour la destruction des produits pharmaceutiques.

Une caractéristique clé de l'ozone est sa décomposition en radicaux $\bullet\text{OH}$. Ces derniers sont des agents oxydants plus puissants que l'ozone lui-même, induisant une oxydation indirecte ou s'attaquent sélectivement à certains groupes fonctionnels de molécules organiques par un mécanisme électrophile [100,101]. La réaction du DCF avec l'ozone implique une hydroxylation qui forme une gamme de sous-produits. Le DCF a été effectivement dégradé, au delà de la limite de détection par ozonation, et a été complètement dégradé à une dose d'ozone de $2,3 \text{ mg L}^{-1}$ [102,103].

I.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre consacré aux considérations théoriques, nous avons exposé l'origine et définitions des argiles en général, et de l'halloysite en particulier en développant divers points dont sa structure, ses propriétés, sa morphologie ou encore ses différentes utilisations ...

Comme illustration, nous avons examiné la performance de l'halloysite brute et l'halloysite modifiée comme adsorbant de certains polluants et comme catalyseur en explorant plusieurs recherches scientifiques.

Ce chapitre s'est également intéressé aux contaminants, particulièrement les produits pharmaceutiques. Nous avons exposé les dangers que représente, sur la santé humaine et animale, la présence de diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, dans les eaux usées, et attiré l'attention sur le devenir des eaux usées, à cause de sa sur-utilisation. Ensuite, ses différentes propriétés physico-chimiques ont été détaillées et nous avons montré sa toxicité sur les organismes vivants.

Une étude bibliographique a été effectuée sur l'élimination du diclofénac en développant les études sur sa biodégradabilité, sa dégradation par les procédés d'oxydation avancés, par catalyse homogène, par ozonation et surtout par photocatalyse. Nous avons produit un résumé général sur chacune de ces méthodes et les principaux résultats obtenus pour l'élimination du diclofénac.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Références Bibliographiques

- [1] F. Daud Sarruf, V. J. Pereda Contreras, R. Miliani Martinez, M. V. Robles Velasco, A. Rolim Baby, Review, The Scenario of Clays and Clay Minerals Use in Cosmetics/Dermocosmetics, *Cosmetics* 11 (2024) 7.
- [2] L. A. Walshire, H. Zhang, Z. H. Nick, B. R. Breland, K. A. Runge, F. X. Han, Modification of Surface Properties of Clay Minerals with Exopolysaccharides from *Rhizobium Tropicum*, *ACS Earth Space Chem.* 8 (2024) 137–147.
- [3] A. Hortolomeu, D. C. Mirila, A.-M. Ros, F. M. Nedeff, I. Scutaru, D. Ureche, R. Sturza, A.-L. Fînaru, I. D. Nistor, Chemically Modified Clay Adsorbents Used in the Retention of Protein and Polyphenolic Compounds from Sauvignon Blanc White Wine, *Nanomater.* 14 (2024) 588.
- [4] Z. Li, Q. Yang, J. Zhang, H. Zeng, X. Wang, H. Jiang, W. Zhang, R. Wu, W. Hu, Study on the sintering behavior of the ceramic precursor Daqiuni clay, *Ceram. Int.* B 50 (2024) 15720-15731.
- [5] F. Bergaya, B.K.G Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, 1st edition. Elsevier Science, (2006) 1246.
- [6] J. Durville, P. Pothérat, *Géologie. Techniques de l'ingénieur*, C204, 1997.
- [7] P. Berthier, Analyse de l'halloysite. *Ann. Chim. Phys.* 32 (1826) 332–335
- [8] G.J Churchman, R.M Carr, The definition and nomenclature of halloysites, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 382–388.
- [9] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals, a review. *Clay Miner.* 40(2005) 383–426.
- [10] O.A. Chadwick, R.T. Gavenda, E.F. Kelly, K. Ziegler, C.G. Olson, W.C. Elliott, D.M. Hendricks, The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils, *Chem. Geol.* 202 (2003) 195–223.
- [11] G.J. Churchman, The alteration and formation of soil minerals by weathering. In: Sumner, M.E. (Ed.), *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, Florida (1999) 3-76.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [12] L.T. Alexander, G.T. Faust, S.B. Hendricks, H.Insley, H.F. McMurdie, Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Mineral.* 2 (1943) 1–18.
- [13] S. Bordeepong, D. Bhongsuwan, T. Pungrassami, T. Bhongsuwan, Characterization of halloysite from Thung Yai district, Nakhon Si Thammarat province, in southern Thailand Songklanakarin, *J. Sci. Technol.* 3 (2011) 599–607.
- [14] T.F. Bates, F.A. Hildebrand, A. Swineford, Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Mineral.* 6 (1950) 237–248.
- [15] L. Fu, D. Fan, J. Zhang, P. Ouyang, J. Fan, H. Yang, Microstructure and properties of halloysite nanotubes and modification methods: A comprehensive review, *Appl. Clay Sci.* 253 (2024) 107348.
- [16] M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani, Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 261 (2018) 82-101.
- [17] G.J. Churchman, P. Pasbakhsh, D.J. Lowe, B.K.G. Theng, Unique but diverse: some observations on the formation, structure and morphology of halloysite, *Clay Miner.* 51 (2016) 395–416.
- [18] M.K. Kundu, P. Pal, G. Hatui, C.K. Das, S.S. Kalra, Investigation on crystallinity, performance and processability of naturally occurring halloysite nanotubes compatibilized sPS/LCP thermoplastic nanocomposites, *J. Polym. Res.* 22 (2015) 2-12
- [19] M. Soltanzadeh, I. Ahadzadeh, G. Kiani, Adsorption study of Zinc ion onto halloysite nanotubes using taguchi's design of experimental methodology, *Int. J Nano Dimens.* 9 (2018) 246-259.
- [20] L.T. Duyen, L.T.P. Thao, B.H. Bac, Research on the adsorption of Co^{2+} ions using halloysite clay and the ability to recover them by electrodeposition method, *Green Process Synth.* 13 (2024) 20230160.
- [21] J. Li, F. Wen, L. Pan, Z. Liu, Y. Dong, Removal of radiocobalt ions from aqueous solutions by natural halloysite nanotubes, *J. Radioanal. Nucl Chem.* 295 (2012) 431–438.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [22] M. Sadiku, T. Selimi, A. Berisha, A. Maloku, V. Mehmeti, V. Thaçi, N. Hasani, Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Adsorption onto Halloysite Nanoclay: Experiment and Theory, *Toxics* 10 (8) (2022) 445.
- [23] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvo, Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide, *ACS Nano*. 6 (2012) 7216–26.
- [24] D. Garcia-Garcia, J.M. Ferri, L. Ripoll, M. Hidalgo, J. Lopez-Martinez, R. Balart, Characterization of selectively etched halloysite nanotubes by acid treatment, *Appl. Surf Sci.* 422 (2017) 616–625.
- [25] K. Belkassa, M. Khelifa, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656.
- [26] N. Ballav, H. J. Choi, S. B. Mishra, A. Maity, Polypyrrole-coated halloysite nanotube clay nanocomposite: Synthesis, characterization and Cr(VI) adsorption behaviour, *Appl. Clay Sci.* 102(2014) 60-70.
- [27] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid Interface Sc*, 360 (2) (2011) 716-724.
- [28] K. Mehdi, S. Bendenia, G. L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.* 73 (2019) 131-139.
- [29] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana and A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125226.
- [30] A.K. Deb, B. Biswas, R. Naidu, M.M. Rahman, Mechanistic insights of hexavalent chromium remediation by halloysite-supported copper nanoclusters, *J. Hazard. Mater.* 421 (2022) 126812.
- [31] Q. Peng, M. Liu, J. Zheng, C. Zhou, Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads, *Microporous Mesoporous Mater.* 201 (2015) 190–201.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [32] E. Wierzbicka, K. Kuśmierk, A. Świątkowski, I. Legocka, Efficient Rhodamine B Dye Removal from Water by Acid- and Organo-Modified Halloysites, *Minerals* 12 (3) (2022) 350.
- [33] L. Fu, D. Fan, J. Zhang, P. Ouyang, J. Fan, H. Yang, Microstructure and properties of halloysite nanotubes and modification methods: A comprehensive review, *Appl. Clay Sci.* 253 (2024) 107348.
- [34] J.W. Tae, B.S. Jang, J.R. Kim, I. Kim, D.W. Park, Catalytic degradation of polystyrene using acid-treated halloysite clay. *Solid State Ionics.* 172 (2004), 129–133.
- [35] D. Panagiotarasa, V. Bekiarib, E. Stathatosc, D. Papoulisd, G. Panagopouloa, A.N. Kalarakisa, I. Iliopouloa, E. Kourkoutaa, P. Mavrokotaa, Use of halloysite–TiO₂ nanocomposites for the decomposition of tebuconazole fungicide in water, *Desalin. Water Treat.* 127 (2018) 132-139.
- [36] D. Papoulis, S. Komarneni, D. Panagiotaras, E. Stathatos, D. Toli, K.C.Christoforidis, M. Fernandez-Garcia, H. Li, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Halloysite–TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 132–133 (2013) 416–422.
- [37] C. Li, J. Wang, S. Feng, Z. Yang, S. Ding, Low-temperature synthesis of heterogeneous crystalline TiO₂-halloysite nanotubes and their visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 8045–8054.
- [38] B. Zsirka, V. Vágvölgyi, E. Horváth, T. Juzsakova, O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, J. Kristóf, Halloysite -Zinc Oxide Nanocomposites as Potential Photocatalysts, *Minerals* 12(4) (2022) 476.
- [39] M. Zou, M. Du, H. Zhu, C. Xu, Y. Fu, Green synthesis of halloysite nanotubes supported Ag nanoparticles for photocatalytic decomposition of methylene blue, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 325302.
- [40] V.A. Vinokurov, A.V. Stavitskaya, E.V. Ivanov, P.A. Gushchin, D.V. Kozlov, A.Y. Kurenkova, P.A. Kolinko, E.A. Kozlova, Y.M. Lvov, Halloysite Nanoclay Based CdS Formulations with High Catalytic Activity in Hydrogen Evolution Reaction under Visible Light Irradiation, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (12) (2017) 11316–11323.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [39] D. Domaradzka, U. Guzik, D. Wojcieszynska, Biodegradation and biotransformation of polycyclic non-steroidal anti-inflammatory drugs, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2015) 229–239.
- [40] B. Bonnefille, E. Gomez, F. Courant, A. Escande, H. Fenet, Diclofenac in the marine environment: A review of its occurrence and effects, *Mar. Pollut. Bull.* 131 (2018) 496–506.
- [41] L.M. Madikizela, S. Ncube, L. Chimuka, Analysis, occurrence and removal of pharmaceuticals in African water resources: a current status, *J. Environ. Manag.* 253 (2020) 109741.
- [42] J.R. Thelusmond, E. Kawka, T.J. Strathmann, A.M. Cupples, Diclofenac, carbamazepine and triclocarban biodegradation in agricultural soils and the microorganisms and metabolic pathways affected. *Sci. Total. Environ.* 640 (2018) 1393-1410.
- [43] A.J. Ebele, T. Oluseyi, D.S. Drage, S. Harrad, M.A.E. Abdallah, Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria, *Emerg. Contam.* 6 (2020) 124–132.
- [44] S.C. Monteiro, A.B. Boxall, Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 202 (2010) 53-154.
- [45] J.P. Bavumiragira, J.Ge, H.Yin, Fate and transport of pharmaceuticals in water systems: a processes review, *Sci. Total Environ.* 823 (2022) 153635.
- [46] A. Marchlewicz, D. Domaradzka, U. Guzik, D. Wojcieszynska, *Bacillus thuringiensis* B1 is a gram-positive bacterium able to degrade naproxen and ibuprofen. *Water Air Soil Pollut.* 227 (2016) 197.
- [47] V.S. Bessa, I.S. Moreira, M.E. Tiritan, P.M.L. Castro, Enrichment of bacterial strains for the biodegradation of diclofenac and carbamazepine from activated sludge, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 120 (2017) 135-142.
- [48] N. Rosman, W.N.W. Salleh, M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, Z. Harun, Hybrid membrane filtration-advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residue, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 236–260.
- [49] W. Schmidt, C.H. Redshaw, Evaluation of biological endpoints in crop plants after exposure to non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): Implications for

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

phytotoxicological assessment of novel contaminants, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 212-222.

[50] N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plants: a review. *Environ. Int.* 69 (2014) 28-39.

[51] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 72 (2015) 3-27.

[52] B. He, J. Wang, J. Liu, X. Hu, Eco-pharmacovigilance of non-steroidal anti-inflammatory drugs: necessity and opportunities, *Chemosphere* 181 (2017) 178–189.

[53] B.R. Glick, Using soil bacteria to facilitate phytoremediation, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 367-374.

[54] D. Liu, J. Wang, J. Zhou, Q. Xi, X. Li, E. Nie, X. Piao, Z. Sun, Fabricating I-doped TiO₂ photoelectrode for the degradation of diclofenac: Performance and mechanism study, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 968-978.

[55] O. Oral, C. Kantar, Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: Performance in batch and fixed-bed continuous flow systems, *Sci. Total Environ.* 664 (2019) 817-823.

[56] M.S. Shamsudin, S.F. Azha, S. Ismail, A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (3) (2022) 107541

[57] V. Acuña, A. Ginebreda, J. R. Mor, M. Petrovic, S. Sabater, J. Sumpter, D. Barceló, Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example, *Environ. Int.* 85 (2015) 327–333.

[58] C.M. Gopal, K. Bhat, B.R. Ramaswamy, V. Kumar, R.K. Singhal, H. Basu, H. N. Udayashankar, S.G. Vasantharaju, Y. Praveenkumarreddy, Y. Shailesh, K. Lino, Balakrishna, Seasonal occurrence and risk assessment of pharmaceutical and personal care products in Bengaluru rivers and lakes, India *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105610.

[59] L. Yang, J.T. He, S.H. Su, Y.F. Cui, D.L. Huang, G.C. Wang, Occurrence, distribution, and attenuation of pharmaceuticals and personal care products in the riverside

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

groundwater of the Beiyun River of Beijing, China. *Environmental Science and Pollution Research*. 24(18) (2017) 15838–15851.

[60] S. Joachim, R. Beaudouin, G. Daniele, A. Geffard, A. B. Nilles, C. Tebby, O. Palluel, O. Dedourge-Geffard, M. Fieu, M. Bonnard, M. Palos-Ladeiro, C. Turiès, E. Vulliet, V. David, P. Baudoin, A. James, S. Andres, J.M. Porchr, Effects of diclofenac on sentinel species and aquatic communities in semi-natural conditions *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 211 (2021) 111812.

[61] Q. Fu, D. Fedrizzi, V. Kosfeld, C. Schlechtriem, V. Ganz, S. Derrer, D. Rentsch, J. Hollender, Biotransformation changes bioaccumulation and toxicity of diclofenac in aquatic organisms, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 4400–4408.

[62] M. Biel-Maeso, C. Corada-Fernandez, P.A. Lara-Martin, Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Environ. Pollut.* 235 (2018) 312–321.

[63] L. Lonappan, S.K. Brar, R.K. Das, M. Verma, R.Y. Surampalli, Diclofenac, and its transformation products: environmental occurrence and toxicity - A review, *Environ. Int.* 96 (2016) 127–138.

[64] S. Jodeh, F. Abdelwahab, N. Jaradat, I. Warad, W. Jodeh, Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC), *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 20 (2016) 32–38.

[65] E. Rosales, S. Diaz, M. Pazos, M.A. Sanromán, Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug diclofenac by different advanced oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.* 208 (2019) 130-141.

[66] B. M. Souza, M. W. C. Dezotti, R. A. R. Boaventura, V. J. P. Vilar, Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 448-457.

[67] P.K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63 (2006) 113-130.

[68] S.C. Monteiro, A.B. Boxall, Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils, *Environ. Toxicol. Chem.* 28 (2009) 2546-2554.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [69] H. Yamamoto, Y. Nakamura, S. Moriguchi, Y. Nakamura, Y. Honda, I. Tamura, Y. Hirata, A. Hayashi, J. Sekizawa, Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water Res.* 43 (2009) 351-362.
- [70] X. S. Miao, F. Bishay, M. Chen, C. D. Metcalfe, Occurrence of antimicrobials in the final effluents of wastewater treatment plants in Canada. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 3533-3541.
- [71] J. L. Oaks, M. Gilbert, M. Z. Virani, R. T. Watson, C. U. Meteyer, B. A. Rideout, H. L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. Iqbal Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A. Ahmed Khan, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature* 427 (2004) 630-633.
- [72] J. Chen, H. Gao, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhou, C. Li, H. Gao, Developmental Toxicity of diclofenac and elucidation of gene regulation in zebrafish (*Danio rerio*). *Sci. Rep.* 4 (2014) 4841.
- [73] R. E Green, M. A. Taggart, K. R. Senacha, B. Raghavan, D. J. Pain, Y. Jhala, R. Cuthbert, Rate of decline of the Oriental White-Backed Vulture population in India estimated from a survey of diclofenac residues in carcasses of ungulates. *PloS ONE* 2 (2007) e686.
- [74] J.M.I. Chaudhry, D.L.Ogada, R.N. Malik, M.Z.Virani, M.D Giovanni, First evidence that populations of the critically endangered Long-billed Vulture *Gyps indicus* in Pakistan have increased following the ban of the toxic veterinary drug diclofenac in South Asia. *Bird Conserv. Internat.* 22 (2012) 389–397.
- [75] T. H. Galligan, K. P. Bhusal, K. Paudel, D. Chapagain, A. B. Joshi, I. P. Chaudhary, A. Chaudhary, H.M. Baral, R.J. Cuthbert, and R.E.Green, Partial recovery of Critically Endangered *Gyps* vulture populations in Nepal. *Bird Conserv. Internatn.* 30 (2019) 87-102.
- [76] Ajima, M.N.O.; Ogo, O.A.; Audu, B.S.; Ugwoegbu, K.C. Chronic diclofenac (DCF) exposure alters both enzymatic and haematological profile of African catfish, *Clarias gariepinus*. *Drug Chem. Toxicol.* 38 (2015) 383–390.
- [77] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R. D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac, *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 141-150.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [78] B. Ferrari, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359- 370.
- [79] A.V. Hallare, H.R. Köhler, R. Triebkorn, Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO, *Chemosphere* 56 (2004) 659-666.
- [80] M. Parolini, Toxicity of the non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) acetyl salicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Sci. Total Environ.* 740 (2020)140043.
- [81] H. Yokota, K. Higashi, E.Hanada, E.Matsuzaki, Y.Tsuruda, T. Suzuki, E. Nakano, S. Eguchi, Recovery from reproductive and morphological abnormalities in medaka (*Oryziaslatipes*) following a 14-day exposure to diclofenac. *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (2017) 3277–3283.
- [82] E.H. Quiroga-Santos, M. Galar-Martínez, S. García-Medina, E. GascaP'erez, S. Cano-Viveros, K. Ruíz-Lara, L.M. Gomez-Olivan, H. Islas-Flores, Geno-cytotoxicity and congenital malformations produced by relevant environmental concentrations of aluminum, diclofenac and their mixture on *Cyprinus carpi*, An interactions study, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 82 (2021) 103555.
- [83] E. Navrozidou, N. Remmas, P. Melidis, D.G. Karpouzias, G. Tsiamis, S. Ntougias, Biodegradation potential and diversity of diclofenac-degrading microbiota in an immobilised cell biofilter. *Processes* 7 (2019) 554.
- [84] L. Palli, F. Castellet-Rovira, M. Perez-Trujillo, D. Caniani, M. Sarra-Adroguer, R. Gori, Preliminary evaluation of *Pleurotus ostreatus* for the removal of selected pharmaceuticals from hospital wastewater, *Biotechnol. Progr.* 33 (6) (2017) 1529-1537.
- [85] S. Poirier-Larabie, P. A. Segura, C. Gagnon, Degradation of the pharmaceuticals diclofenac and sulfamethoxazole and their transformation products under controlled environmental conditions, *Sci. Total Environ.* 557-558 (2016) 257-267.
- [86] I.S. Moreira, V.S. Bessa, S. Murgolo, C. Piccirillo, G. Mascolo, P.M.L. Castro, Biodegradation of diclofenac by the bacterial strain *Labrys portucalensis* F11. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 152 (2018) 104–113.

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

- [87] T. Rodríguez-Álvarez, R. Rodil, J.B. Quintana, S. Triñanes, R. Cela, Oxidation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with aqueous permanganate. *Water Res.* 47(9) (2013) 3220–3230.
- [88] M. Soufan, M. Deborde, B. Legube, "Aqueous chlorination of diclofenac: Kinetic study and transformation products identification, *Water Res.* 46 (2012) 3377- 3386.
- [89] E. Arany, J. Láng, D. Somogyvári, O. Láng, T. Alapi, I. Ilisz, K. GajdaSchrantz, A. Dombi, L. Kőhidai, et K. Hernádi, Vacuum ultraviolet photolysis of diclofenac and the effects of its treated aqueous solutions on the proliferation and migratory responses of *Tetrahymena pyriformis*, *Sci. Total Environ.* 468-469 (2014) 996-1006.
- [90] C. P. Katsumata , M. P. S. Parizi , A. M. Lastre-Acosta , A.C.S. C. Teixeira , Low Pressure UV Photolysis of the Pharmaceutical Compounds Acetaminophen, Atenolol, Bezafibrate, Diclofenac and Ibuprofen , *Water* 14 (2022) 3165.
- [91] O.S. Keen, E.M. Thurman, I. Ferrer, A. D. Dotson, K.G. Linden, Dimer formation during UV photolysis of diclofenac, *Chemosphere* 93 (2013) 1948-1956.
- [92] R. Salgado, V.J. Pereira, G. Carvalho, R. Soeiro, V. Gaffney, C. Almeida, V.V. Cardoso, E. Ferreira, M.J. Benoliel, T.A. Ternes, A. Oehmen, M.A.M. Reis, J.P. Noronha, Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater , *J. Hazard. Mater.* 244-245 (2013) 516-527.
- [93] C. Parra-Enciso, B.S. Avila, A. Rubio-Clemente, G.A. Peñuela, Degradation of diclofenac through ultrasonic-based advanced oxidation processes at low frequency, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (5) (2022) 108296.
- [94] P. Iovino, S. Chianese, S. Canzano, M. Prisciandaro, D. Musmarra, Photodegradation of diclofenac in wastewaters, *Desalin. Water Treat.* 61 (2017) 293-297.
- [95] O.C. Olatunde, D.C. Onwudiwe, UV-light assisted activation of persulfate by rGO-Cu₃BiS₃ for the degradation of diclofenac, *Results Chem.* 4 (2022) 100273.
- [96] L. Rueda-Salaya, A. Hernández-Ramírez, L. Hinojosa-Reyes, J.L. Guzmán-Mar, M. Villanueva-Rodríguez, E. Sánchez-Cervantes, Solar photocatalytic degradation of diclofenac aqueous solution using fluorine-doped zinc oxide as catalyst. *J. Photochem. Photobiol. A.* 391(2020) 112364.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [97] M. E. Malefane, U. Feleni, & A. T. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2019) 103560.
- [98] H. Qiu, P. Fan, X. Li, G. Hou, Electrochemical degradation of diclofenac by boron doped diamond anode: degradation mechanism, pathways and influencing factors, *Water Sci. Technol.* 84 (2021) 431–444.
- [99] M. V. Gerbaldo, S. G. Marchetti, V.R. Elías, S. N. Mendieta, M. E. Crivello, Degradation of anti-inflammatory drug diclofenac using cobalt ferrite as photocatalyst. *Chem. Eng. Res. Des.* 166 (2021) 237–247.
- [100] C.V. Rekhate, J.K.Srivastava, Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater—A review. *Chem. Eng. J. Adv.* 3 (2020) 100031.
- [101] N. E. Paucar, I. Kim, H. Tanaka, C. Sato, Ozone treatment process for the removal of pharmaceuticals and personal care products in wastewater. *Ozone: Sci. Eng.* 41 (2019) 3-16.
- [102] F.J. Beltrán, P. Pocostales, P. Alvarez, A. Oropesa, Diclofenac removal from water with ozone and activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 768-776.
- [103] S.K. Alharbi, W.E. Price, J. Kang, T. Fujioka, L.D. Nghiem, Ozonation of carbamazepine, diclofenac, sulfamethoxazole and trimethoprim and formation of major oxidation products, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 29340-29351.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

II.1. INTRODUCTION

Durant ces dernières années, les nanomatériaux ont connu un essor considérable en raison de leur petite taille, leur grande surface spécifique ainsi que leur activité catalytique accrue. Ces nanomatériaux sont obtenus à partir de différentes sources telles que les métaux, les oxydes métalliques, les polymères et les composés inorganiques [1]. Or, il se trouve que les minéraux argileux sont également une source, parmi lesquels figure l'halloysite. Il s'agit d'un minéral argileux de composition aluminosilicate, connue sous le nom de nanotube d'halloysite (HNT) à cause de sa structure tubulaire. Cette dernière lui offre un certain nombre d'avantages quant à son application dans divers domaines. Néanmoins à l'état brut les propriétés physico-chimiques de l'halloysite sont insignifiantes, elles peuvent être améliorées par la modification de leur surface.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la modification d'une halloysite par le fer dans le but de développer un catalyseur avec des performances catalytiques fortes intéressantes. Cette étude vise à combiner les avantages de la morphologie de ce minéral avec les propriétés électrique et magnétique du métal. Après modification, les solides halloysitiques obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction par les rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse spectrophotométrie UV/Vis solide. Cette dernière permet de déterminer la bande gap.

Avant son utilisation, l'halloysite avait, déjà, subi une calcination à 600 °C [2] et une attaque acide par HCl à différentes concentrations. Les solides obtenus sont nommés H600-xN, x, étant la normalité de l'acide [3].

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

II.2. TRAITEMENT THERMIQUE ET CHIMIQUE DE L'HALLOYSITE

II.2.1. Structure et propriétés de l'halloysite

L'halloysite, connue sous le nom de nanotube (HNT), est un d'aluminosilicate de formule $Al_2(OH)_4SS_2O_5 \cdot nH_2O$ et se présente sous forme hydratée. Elle est constituée d'une couche tétraédriques et une couche octaédrique intercalées par une molécule d'eau. La surface externe est principalement constituée de groupes siloxanes (Si-O-Si), ainsi que d'aluminol (Al-OH) et de silanol (Si-OH). Tandis que la surface interne lumen est exclusivement constituée de groupes aluminol. Les groupes présents sur la surface extérieure de l'halloysite HNT lui confèrent un potentiel zêta négatif, en revanche les groupes présents dans lumen interne confèrent un potentiel zêta positif.

Récemment, diverses stratégies de modification de la surface des HNT ont élargi le potentiel d'utilisation des nanotubes pour différentes applications. La chimie de surface modifiable des nanotubes permet à leur interface de devenir réceptive à la modification par de nombreuses molécules hôtes. La modification de la surface interne est réalisée via une attaque acide, alors que la modification externe est rendue possible par adsorption de nanoparticules telles que les oxydes de fer [1].

II.2.2. Procédure

La matière première utilisée dans cette étude est l'halloysite extraite du Djebel Debbagh Guelma (région Est de l'Algérie). Il s'agit d'une argile de type 1 :1 dont la composition chimique est regroupée dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde

| Constituants | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | MnO ₂ | Perte de feu |
|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|--------------|
| Proportions (%) | 46,34 | 37,96 | 0,05 | 0,83 | 0,08 | 0,02 | 0,02 | 1,25 | 15,7 |

L'halloysite est constituée essentiellement de deux oxydes : la silice (SiO₂) et l'alumine (Al₂O₃), les autres éléments sont à l'état de traces.

Le traitement thermique de l'halloysite brute consistait en une calcination à 600°C pendant 2 h dans une atmosphère d'air, afin d'obtenir l'échantillon H600. Par la suite, 1,5g de H600 a été ajouté à 37,5 ml de solution d'acide chlorhydrique (rapport solide/solution:1/25) à différentes concentrations (0,5; 3; 5 et 7 N) à 70°C pendant 4h.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

Les propriétés des halloysites modifiées ont été documentées dans une étude précédente [3]. Le tableau II.2 regroupe la composition chimique et l'analyse texturale de l'halloysite brute et modifiée. Les propriétés texturales ont été évaluées par adsorption-désorption d'azote à 77 K à l'aide d'un dispositif ASAP 2010. La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET et la composition chimique obtenue grâce à la technique ICP-AES (Plasma Inductively Coupled Atomic Emission Spectroscopy).

Tableau II.2: Analyse chimique et propriétés texturales des solides halloysitiques

| Échantillons | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Rapport molaire SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | Surface spécifique (BET) (m ² g ⁻¹) | Volume des micropores (cm ³ g ⁻¹) | Volume des mésopores (cm ³ g ⁻¹) |
|--------------|-------------------------|---------------------------------------|--|--|--|---|
| H | 46,34 | 37,96 | 2,08 | 63,02 | 0,0059 | 0,282 |
| H600-0N | 44,71 | 39,69 | 1,91 | 60,5 | 1,8 | 0,268 |
| H600-0,5N | 57,31 | 26,46 | 3,68 | 115,4 | 7,6 | 0,279 |
| H600-3N | 72,2 | 5,15 | 23,80 | 434,0 | 21,4 | 0,491 |
| H600-5N | 73,03 | 4,59 | 27,05 | 503,3 | 20,3 | 0,597 |
| H600-7N | 73,28 | 4,49 | 27,7 | 364,0 | 15,2 | 0,540 |

H : halloysite brute,
 600: la température de calcination (°C)
 xN: normalité de HCl,
 Exemple :
 H600-0,5N : halloysite calcinée à 600 °C et traitée chimiquement avec 0,5N de HCl.

Le traitement thermique de l'halloysite n'affecte pas sa composition chimique. Il conduit juste au départ de l'eau physisorbée et de constitution. L'eau de constitution n'est autre que les groupements hydroxyles OH, liés à la structure, dont l'élimination entraîne la formation d'une nouvelle phase minérale altérée. En effet, la calcination à 600°C conduit à la déshydroxylation des échantillons [2]. Lors du chauffage, les groupes silanol (Si-OH) se transforment en siloxane (-Si-O-Si-) [4].

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

L'augmentation de la teneur en SiO_2 de la solution engendrée par le traitement chimique compromet la teneur en Al_2O_3 , ce qui entraîne une perte d'ions aluminium à mesure que l'acidité de la solution augmente selon la réaction:



En désaluminant, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ passe de 1,91 à 27,7. La composition de la solution évolue de manière significative jusqu'à une concentration de 3N. La modification chimique par HCl entraîne une augmentation progressive de la surface jusqu'à 5 N. Le maximum atteint est de $503 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le H600-5N, soit un rapport de 8,3 par rapport à H600-0N. Ce résultat indique que le départ de l'Al (phénomène de lixiviation) génère des lacunes qui engendrent un volume de pores important et une grande surface. La diminution de la surface de 503 à $364 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et du volume des mésopores de $0,597$ à $0,54$ quand la concentration en acide augmente de 5 à 7 N, pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure [5]. Par ailleurs, le traitement acide de l'halloysite nanotube (HNT) entraîne une augmentation du diamètre de lumen et une diminution de la longueur du tube [6].

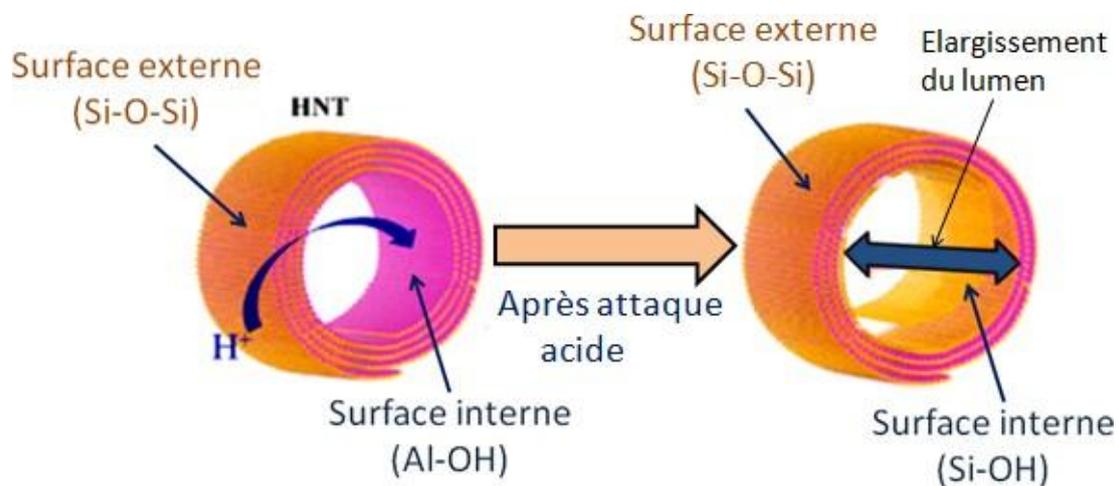


Figure II.1: Schéma représentatif de l'attaque acide

II.3. ADSORPTION D'EAU ET DE TOLUENE

L'adsorption d'eau et de toluène est importante car elle permet de se prononcer, respectivement, sur les caractères hydrophile et hydrophobe d'un matériau. L'hydrophilie traduit la forte attraction qui existe entre un adsorbant et des composés

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

polaires, notamment des molécules d'eau. L'hydrophobicité désigne la forte attraction qui existe entre un adsorbant et des composés non polaires, notamment des composés organiques de type noyaux benzéniques. L'hydrophobicité est importante en ce sens qu'elle permet de se prononcer sur la capacité qu'a un matériau d'adsorber des molécules telles que les produits pharmaceutiques, pesticides et autres.

II.3.1. Mode opératoire d'adsorption d'eau et de toluène

L'adsorption est effectuée en partant d'une masse d'environ une vingtaine de mg. L'échantillon est traité auparavant sous vide à 350°C pour une pression de 10^{-5} mbar. La température est augmentée par palier de 6 °C par minute. Après ce prétraitement, des doses successives d'eau ou toluène sont introduites dans le dispositif. Ce dernier est décrit en détail par Trouvé et al. [7]. Les isothermes expérimentales sont générées en traçant quantité adsorbée (eau ou toluène) selon la pression à l'équilibre de ces deux composés. Les isothermes sont établies par incrémentation de la pression jusqu'à un intervalle exploré suffisamment important.

II.3.2. Isothermes expérimentales

Les isothermes d'adsorption de H₂O et C₆H₅CH₃ sont présentées sur les figures II.2,3.

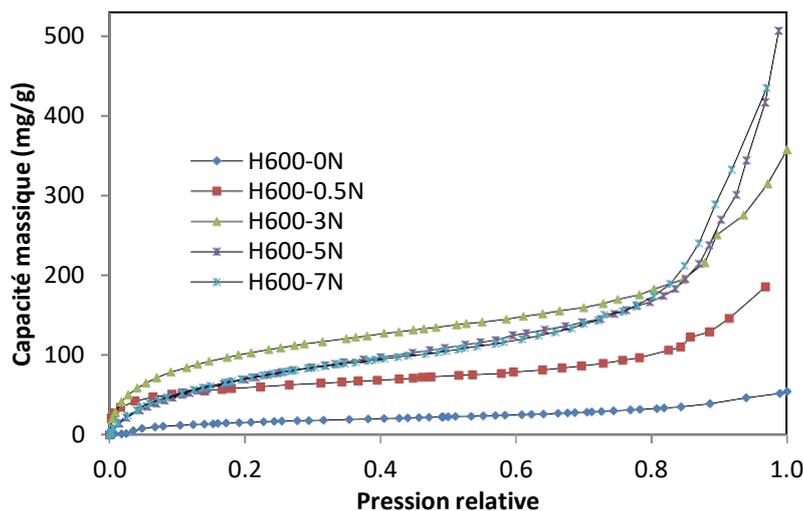


Figure II.2: Adsorption d'eau par les halloysites modifiées.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

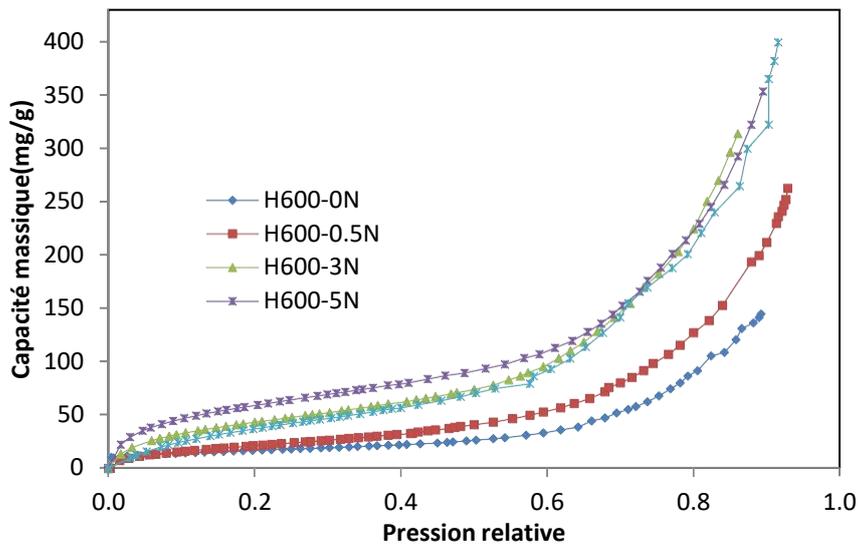


Figure II.3: Adsorption de toluène par les halloysites modifiées.

Les isothermes d'adsorption d'eau et de toluène se ressemblent beaucoup. Elles sont de type II selon la classification IUPAC et correspondent à une adsorption rapide aux pressions faibles, laquelle est due au remplissage de micropores par l'eau ou le toluène. Par la suite, l'adsorption augmente continuellement aux pressions intermédiaires, correspondant au remplissage des mésopores et obtention d'une adsorption multicouche. Aux pressions élevées, c'est-à-dire à des valeurs supérieures à 0,8, l'adsorption croît de façon significative. Cette augmentation correspond au phénomène de condensation capillaire, expliqué par Kelvin. Une exploration plus poussée des isothermes montre qu'à partir d'une concentration de HCl de 3N, la désalumination ne provoque pas une variation significative de l'adsorption d'eau ou de toluène.

Les valeurs d'adsorption d'eau ou de toluène obtenues à pression relative de 0,8 [8] sont illustrées dans le tableau II.3.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

Tableau II.3: Adsorption en masse d'eau ou de toluène

| Matériaux | Adsorption en eau (mg/g) | Adsorption en toluène (mg/g) |
|-----------|--------------------------|------------------------------|
| H600-0N | 32,97 | 91,51 |
| H600-0,5N | 106,08 | 126,98 |
| H600-3N | 182,52 | 224,26 |
| H600-5N | 174,19 | 229,25 |
| H600-7N | 173,84 | 220,49 |

Selon le tableau ci-dessus, l'adsorption d'eau évolue comme suit :

H600-3N > H600-5N > H600-7N > H600-0,5N > H600-0N.

Tandis que celle de toluène se présente ainsi :

H600-5N > H600-3N > H600-7N > H600-0,5N > H600-0N.

En reliant ces séquences avec les propriétés de l'hydrophilie de l'eau et l'hydrophobicité de toluène, H600-3N présente le caractère le plus hydrophile et figure parmi les matériaux les plus hydrophobes. Sachant que des produits pharmaceutiques présentent à la fois des propriétés hydrophile et hydrophobe, H600-3N pourrait jouer un rôle majeur dans l'adsorption de l'anti-inflammatoire diclofénac qui fera l'objet du chapitre III.

II.4. HALLOYSITE MODIFIEE PAR LE FER

II.4.1. Introduction

Le développement de catalyseur hétérogène à base de nanoparticules a reçu une attention considérable par rapport aux catalyseurs homogènes traditionnellement utilisés qui présentent des inconvénients. Les avantages de l'utilisation de nanoparticules métalliques comme catalyseur dans l'industrie chimique sont liés à l'amélioration de la sélectivité et de l'activité du catalyseur grâce au contrôle de la taille des pores et des propriétés physico chimiques des particules. Les nanoparticules magnétiques brutes ou revêtus, qu'ils soient libres ou immobilisés sont exploités dans un nombre croissant d'applications notamment la séparation magnétique [9], la catalyse [10], l'imagerie par résonance magnétique [11] et l'administration de médicaments [12].

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

L'abondance naturelle du fer, sa faible toxicité, ses propriétés magnétiques et sa bande gap appartenant au domaine spectral du visible, donnent aux oxydes à base de fer des avantages par rapport aux autres oxydes semi-conducteurs. Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, faciles à synthétisés avec un faible coût. Il existe 16 types différents d'oxydes/ hydroxydes de fer ; les trois polymorphes les plus étudiés sont la magnétite (Fe_3O_4) de structure spinelle inverse, maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle inverse et l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) de structure rhomboédrique. Un autre oxyde importe est le FeO dont la forme minérale est la wustite.

En raison du rapport surface/volume élevé et de l'activation chimique élevée, ces nanoparticules magnétiques ont tendance à s'agglomérer pour réduire l'énergie et créer de grosses particules avec une efficacité limitée et sont facilement oxydables à l'air [13] conduisant à une perte de magnétisme et une redispersion. Pour dépasser ces contraintes, le développement de stratégie de protection est essentiel pour éviter la dégradation de ces particules. Ces stratégies consistent à les intégrer ou à les recouvrir d'une enveloppe organique ou inorganique, qui peuvent être utilisées pour de nouvelles fonctionnalités, en fonction des applications souhaitées.

Lorsque les nanoparticules sont dispersées sur des supports à grandes surfaces, leurs interactions avec les surfaces du support deviennent importantes dans les réactions catalytiques. La combinaison de nanoparticules magnétiques aux nanomatériaux catalytiques facilite le processus de séparation. Diverses méthodes ont été utilisées pour synthétiser des nanocomposites nanométriques telles que : la méthode sol-gel, la co-précipitation, la décomposition thermique et les méthodes solvothermiques.

II.4.2. Application de l'halloysite dopée au fer

La modification des minéraux argileux par le fer a été étudiée au cours de la dernière décennie afin d'obtenir des nanoparticules utilisés principalement comme catalyseur [14-21]. Les oxydes de fer supportés sur les argiles reçoivent de plus en plus d'intérêt en raison de leurs propriétés et structure particulière ainsi que de leur abondance, leur disponibilité, leur faible coût, une séparation facile et leur recyclabilité [22,23].

Parmi ces recherches, l'halloysite est devenue le centre d'intérêt de plusieurs auteurs. Tsoufi et al. [24] ont réalisé la synthèse d'un matériau hybride en dispersant des

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

nanoparticules de magnétite à la surface de nanotubes d'une halloysite naturelle par la méthode d'imprégnation humide modifiée. Le nanomatériau obtenu a été mis à contribution, dans la décomposition du pentachlorophénol, en tant que catalyseur. Les résultats ont montré une efficacité catalytique et des taux de dégradation beaucoup plus élevés que les nanoparticules de magnétite libres non supportées synthétisées par d'autres méthodes. En outre, il présente un grand potentiel de réutilisation puisqu'il peut être facilement séparé, nettoyé et réutilisé pour de multiples cycles catalytiques sans perte substantielle d'activité catalytique.

Dans une autre étude, Zheng et al. [25] ont préparé un matériau hybride: Halloysite $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ en recouvrant des nanotubes d'halloysite avec du TiO_2 et du Fe_3O_4 . Ce matériau a été employé en tant que catalyseur dans l'élimination du bleu de méthylène par les UV. Les résultats ont conduit à un taux de 100 % contre 80 % obtenu en présence de HNT- TiO_2 . L'halloysite- $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ s'est également séparée de l'eau plus facilement à l'aide d'un aimant au lieu d'être filtrée ou essorée. L'élimination du colorant est due à l'adsorption sur l'halloysite et à la dégradation photocatalytique en présence de TiO_2 de Fe_3O_4 sous la lumière UV.

En parallèle, d'autres chercheurs se sont intéressés à l'application des nanomatériaux magnétiques en tant qu'adsorbants. C'est ainsi que l'adsorption des colorants le bleu de méthylène, le rouge neutre et l'orange de méthyle a été mise en évidence par Xie et al. [26] qui ont utilisé $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ comme précurseurs pour développer un adsorbant magnétique halloysite/ Fe_3O_4 . Des nanoparticules de Fe_3O_4 ont été déposées à la fois sur la surface externe et dans les cavités internes des halloysites. En réduisant les ions ferriques, les nanotubes ont formé des nanoparticules de Fe_3O_4 en raison des groupes hydroxyles présents à leur surface. L'adsorbant magnétique a montré une forte capacité à fixer les colorants cationiques à cause de l'hydrophilicité de la surface externe des HNT.

Duan et al. ont [27] montré que les nanocomposites magnétiques Halloysite- Fe_3O_4 pouvaient être utilisés comme nanocatalyseurs et adsorbants pour l'élimination du violet de méthyle. Le nanocomposite a été synthétisé par précipitation chimique. Il a présenté une capacité d'adsorption élevée par rapport à l'halloysite non modifié.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

Jiang et al. ont [28] synthétisé un nanocomposite Halloysite-Fe₃O₄-carbone via la croissance in situ de nanoparticules de Fe₃O₄ et la carbonisation hydrothermale du glucose à la surface des HNTs. Les auteurs ont constaté que ce nanocomposite préparé fonctionne comme un adsorbant rapide, séparable et superparamagnétique avec une capacité d'adsorption maximale accrue de bleu de méthylène comparativement à l'halloysite brute (HNT) et dopée par le fer (HNTs-Fe₃O₄).

Song et al. [29] ont synthétisé un nanocomposite HNTs-Fe₃O₄ de type cactus pour éliminer par l'adsorption l'arsenic As (III) et As (V). Le nanocomposite HNTs-Fe₃O₄ a présenté une capacité d'adsorption très élevée pour les deux types d'arsenic. Ce nanocomposite de type cactus a résisté à 6 cycles d'adsorption/désorption, avec une efficacité d'élimination de l'arsenic allant jusqu'à 83,36 % après six réutilisations. Avantagusement, l'adsorbant magnétique peut être facilement séparé de l'eau contaminée par l'application d'un champ magnétique externe.

D'autres travaux ont été, également, dédiés à l'application de l'halloysite magnétique comme adsorbant, citons l'élimination du vert B du naphthol [30], du violet de méthyle [31], de UO₂²⁺[32], de Cd(II) et Pb(II) [33], la réduction du Cr (VI) [34] et du nitrophénol [35]. Néanmoins, le volume d'études rapportées sur l'immobilisation des nanoparticules de fer sur l'halloysite reste limité, il n'y a pas eu de rapports qui impliquent l'utilisation des nanoparticules de fer immobilisé sur l'halloysite pour la photodégradation catalytique de produits pharmaceutiques tels que le diclofénac.

Dans la continuité de nos efforts de développement de catalyseurs, nous avons orienté nos recherches vers la synthèse d'un nouveau catalyseur magnétique. La préparation et la caractérisation des solides, à base de fer supportés sur l'halloysite de Djebel Debbagh, sont rapportées dans ce chapitre.

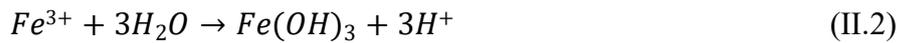
II.4.3. Préparation de l'halloysite modifiée par le fer

Pour la préparation de l'halloysite dopée par le fer, nous avons choisi les deux matériaux halloysitiques ayant la plus grande surface spécifique et qui sont le H600-3N et le H600-5N. L'argile nanocomposite magnétique a été synthétisée en utilisant la méthode sol-gel décrite par Zhou et al. [36].

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

1- 1,5 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ a été dissous dans 30 ml d'eau distillée à température ambiante. Après avoir formé une solution homogène, cette solution a été ajoutée goutte à goutte à 170 mL d'eau distillée bouillante et agitée continuellement à 100°C pendant 1h pour obtenir une solution rouge foncé correspondant à la formation de l'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_3$). La solution de colloïde d'hydroxyde de fer a été, ensuite, refroidie à température ambiante. Notons que l'hydroxyde de fer résulte de la réaction d'hydrolyse du chlorure ferrique $FeCl_3$ (reaction II.2).

2- 0,8 g de poudre d'halloysite traitée (H600-3N et H600-5N) a été ajoutée au colloïde d'hydroxyde de fer et le mélange réactionnel a été agité pendant 24 h à 65°C. Le mélange a, finalement, été filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché à l'air à 100°C toute une nuit puis calciné à 200°C pendant 2h. Le séchage permet la transformation de $Fe(OH)_3$ en $FeOOH$. La calcination, quant à elle, permet la conversion de $FeOOH$ en Fe_2O_3 [37]. Les étapes du processus sont comme suit:



Au final, nous obtenons les solides nommés H600-3N-Fe et H600-5N-Fe. L'organigramme ci dessous regroupe toutes les étapes de synthèse des nanohybrides (Fig. II.4).

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

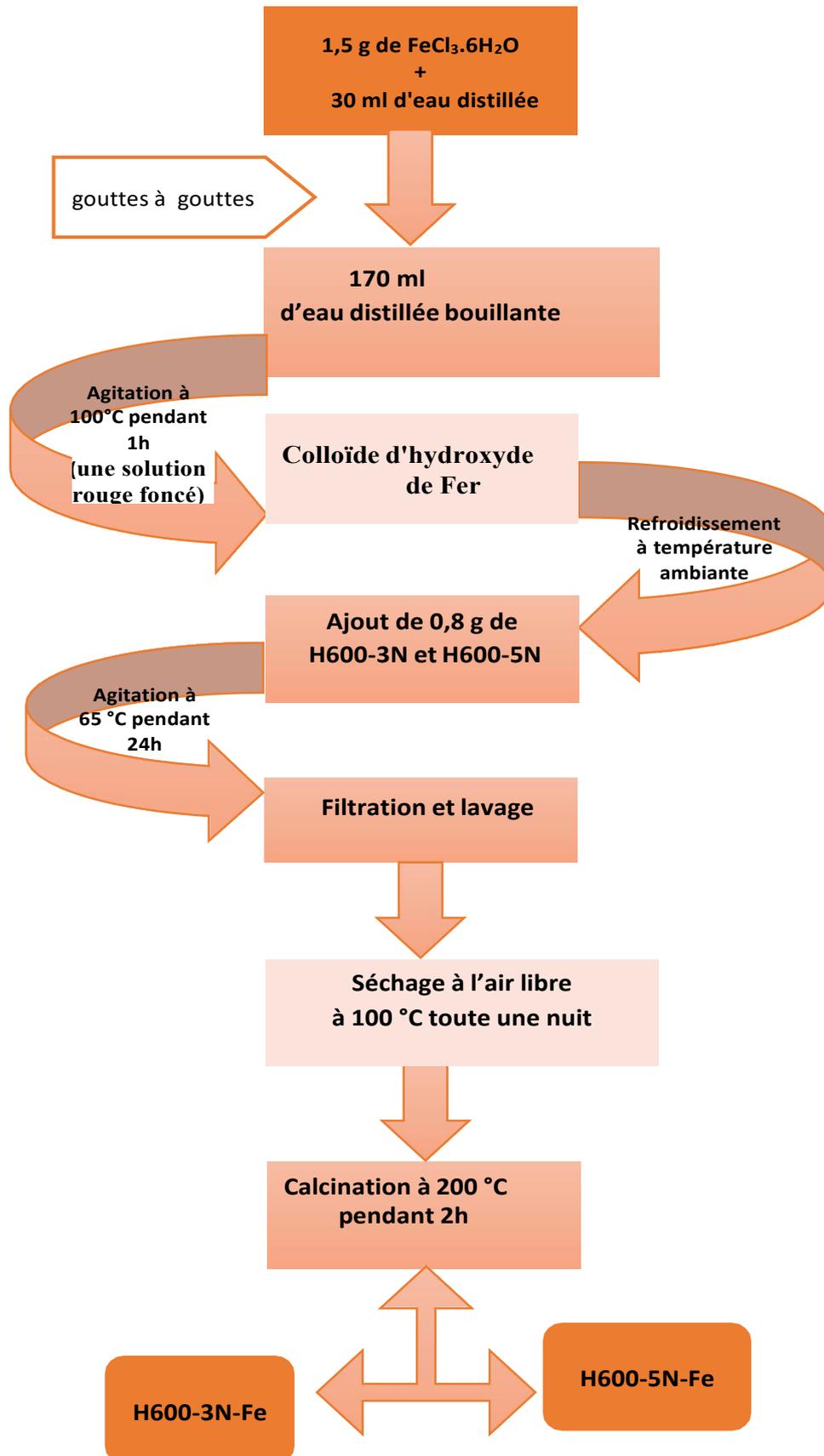


Figure II.4: Organigramme du protocole de préparation de H600-xN dopé par le fer.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

II.4.4. Analyse par fluorescence X (XRF)

La composition chimique de l'halloysite brute et modifiée a été mesurée par la méthode XRF. Les mesures de fluorescence X (XRF) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur Olympus (série Delta) équipé d'une source de rayons X de 4 W (tableau II.4).

Tableau II.4: Composition chimique des différentes halloysites

| | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) |
|-------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| H brut | 40,3 | 43,56 | 0,51 |
| H-600 | 30,5 | 58,15 | 0,36 |
| H-600-3N | 8,44 | 82,50 | 0,07 |
| H-600-5N | 6,64 | 85,44 | 0,07 |
| H-600-3N-Fe | 5,55 | 64,28 | 10,92 |
| H-600-5N-Fe | 4,67 | 65,47 | 11,48 |

Les résultats de l'analyse par fluorescence X montrent que le fer a été bien fixé à la surface des solides halloysitiques étant donné qu'il était absent dans les échantillons non modifiés par le fer. La diminution de la teneur pour les matériaux H600-3N et H600-5N par rapport au brut est due au traitement acide qui non seulement cause la désalumination de l'halloysite mais également la réduction de la teneur en fer. Résultats confortés par ceux de Szczepanik et al. [38].

II.4.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les phases et les structures présentes dans l'halloysite, un minéral argileux naturel, ont été analysées en détail à l'aide d'une technique de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes DRX ont été collectés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Bruker D8 Advance avec un rayonnement Cu-K α , et un balayage de 4-70° en 2 θ . Le système fonctionne à une tension d'accélération de 40 kV et un courant appliqué de 40 mA. Les résultats relatifs à la diffraction des rayons X des échantillons H, H600-5N et H600-5N-Fe sont illustrés dans la figure II.5. Cette analyse a permis de comprendre comment la structure cristalline des échantillons d'halloysite a été modifiée après avoir subi divers processus de traitement.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

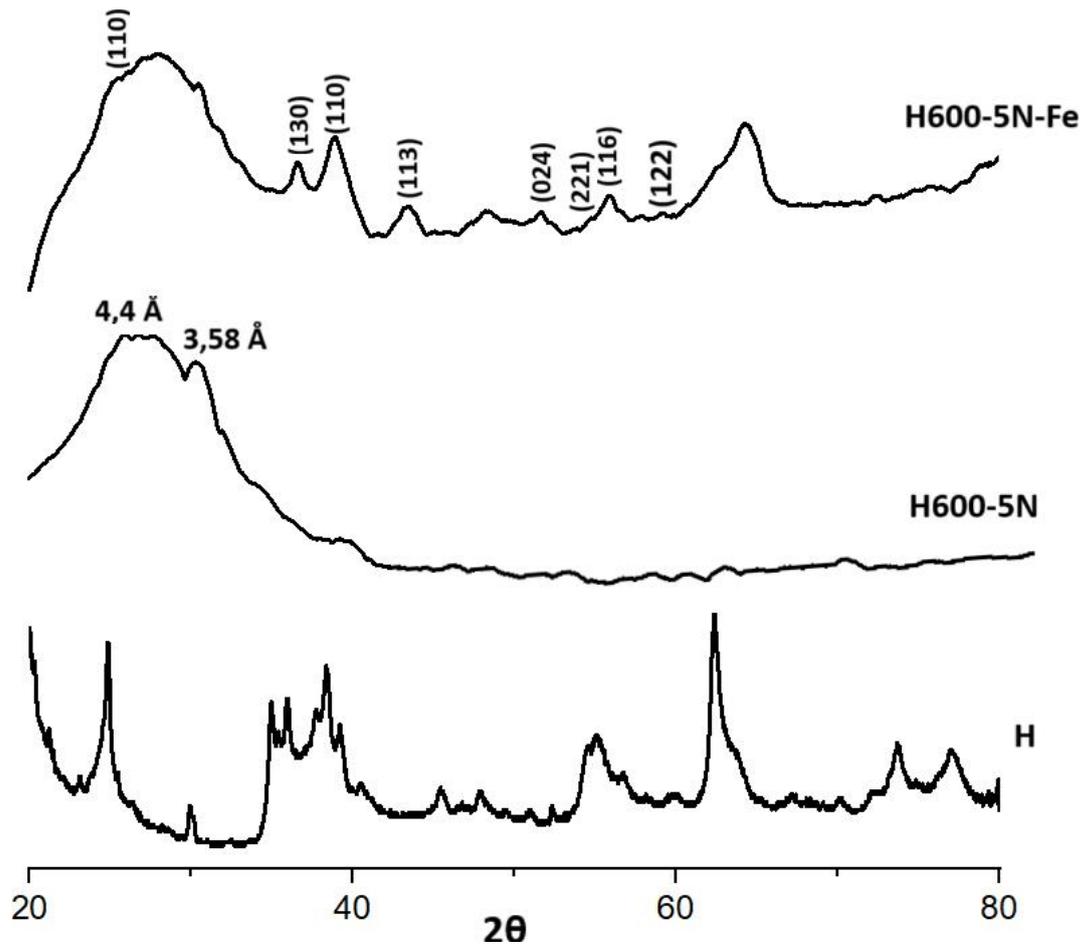


Figure II.5: Diffractogrammes de l'halloysite brute H, H600-5N-Fe et H600-3N-Fe.

Les diagrammes de diffraction produits montrent plusieurs nouveaux pics apparaissant à des valeurs 2θ d'environ $63,03^\circ$; $57,5^\circ$; $53,90^\circ$; $49,40^\circ$; $40,46^\circ$ et $35,58^\circ$. L'indexation des pics a été réalisée sur la base de la fiche JCPDS N° 33-0664.

Ces pics dont les plans cristallographiques sont (214), (122), (116), (024), (113) et (110) sont attribués à l'oxyde de fer connu sous le nom d'hématite, désigné par α - Fe_2O_3 . Les pics à $21,2^\circ$; $33,1^\circ$ et $53,1^\circ$ correspondant aux plans cristallographiques (110), (130) et (221) sont assignés à l'hydroxyde de fer FeOOH . Ces pics caractéristiques sont présents dans les diagrammes de diffraction de l'échantillon H600-5N modifié par le fer, étiquetés comme H600-5N-Fe. Ce résultat montre qu'on est en présence de deux phases cristallines, comme il a été indiqué, dans la réaction II.4, il y a un équilibre entre les deux espèces. Cet équilibre est influencé par la température. En effet, Pinto et al. [39] ont étudié l'effet de température sur cet équilibre et ont montré qu'à 200°C , la transformation de FeOOH en Fe_2O_3 est partielle. Rappelons que H600-5N-Fe a été calciné à 200°C . La présence de ces

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

différents pics prouve que les deux phases cristallines ont été bien fixées sur le H600-5N. Cette observation est corroborée par les résultats de l'analyse XRF qui montre un rapport de 22,5 fois en teneur de fer entre l'halloysite brute et H600-5N-Fe. Notons également que l'halloysite traitée thermiquement et chimiquement (H600-5N) ne contient aucune trace de fer. En parallèle si nous comparons le DRX de H et de H600-5N, nous remarquons que ce dernier ne présente aucun pic caractéristique à l'exception du faible pic à $2\theta = 23,5^\circ$ correspondant à la valeur de d de $4,4 \text{ \AA}$. Cela signifie que H600-5N conserve sa morphologie tubulaire malgré son amorphisation. En revanche, le diagramme DRX de l'halloysite brute présente une réflexion très intense à $4,4 \text{ \AA}$ caractérisant la morphologie tubulaire de l'halloysite [40].

II.4.6. Caractérisation morphologique MEB

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un microscope de type Quanta 450 device. Les clichés MEB de H et H600-5N (Fig. II.6a), H600-5N-Fe (Fig. II.6b) et H600-3N-Fe (Fig. II.6c) sont montrés ci-dessous.

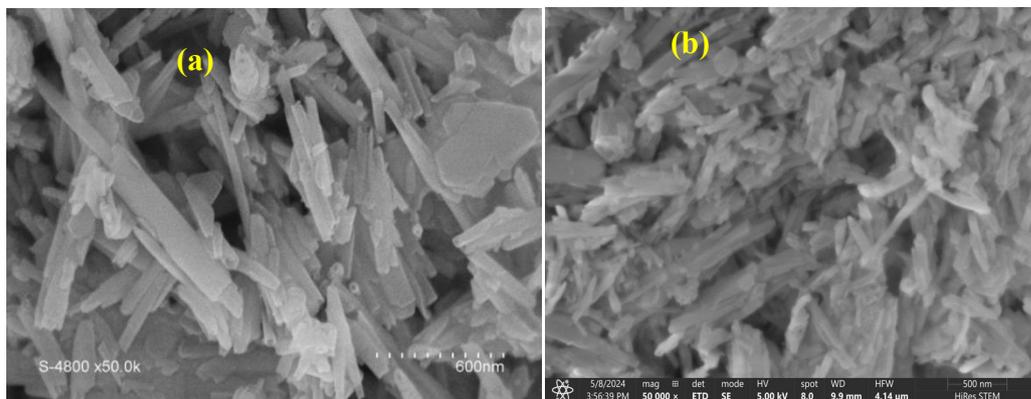


Figure II.6a: Analyse MEB de H (a) et H600-5N (b)

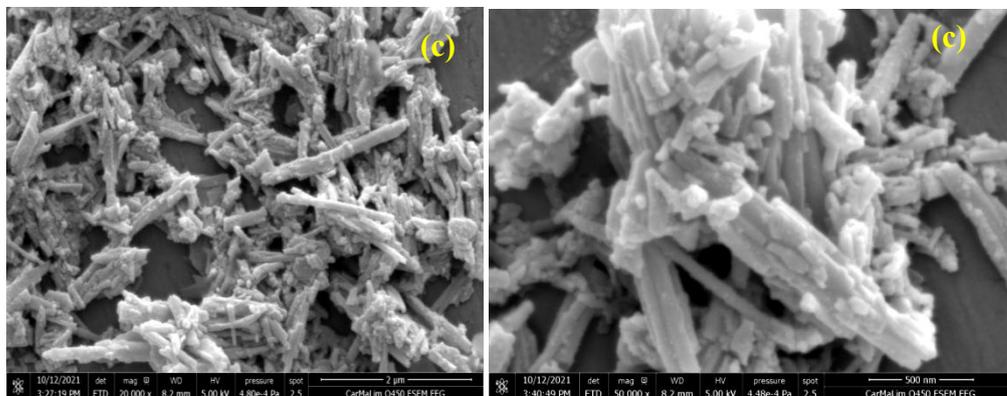


Figure II.6b: Analyse MEB de H600-5N-Fe (c).

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

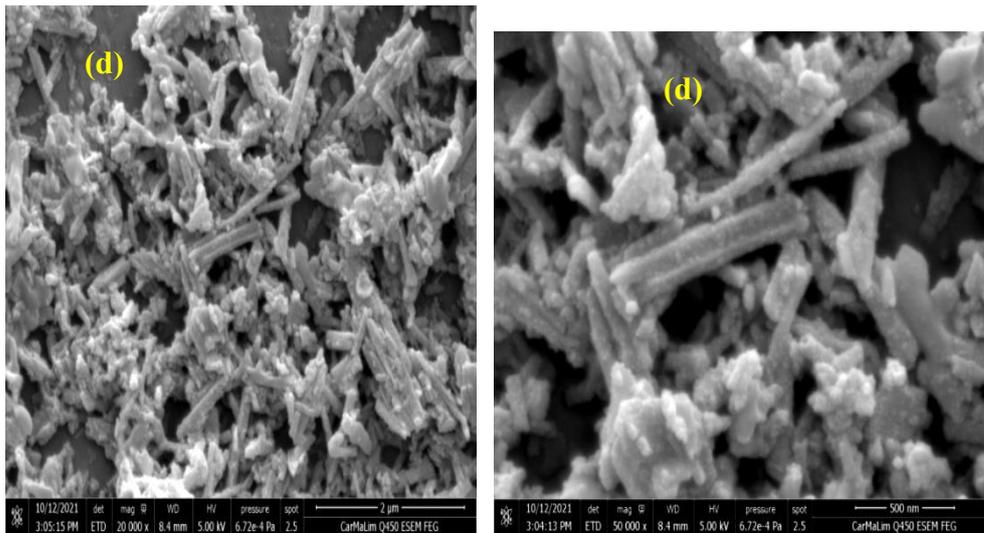


Figure II.6c: Analyse MEB de H600-3N-Fe (d).

Les résultats de l'analyse présentés dans l'image (a) ont clairement révélé la configuration laminée de l'halloysite qui se présente sous forme de tube cylindrique irrégulier avec des diamètres allant de 80 à 193 nm et une longueur de 0,3 à 1,5 μm . Ce résultat est conforme aux valeurs théoriques pour ce type de minéraux argileux, soit une longueur de tubes comprise entre 2 et 3 μm et un diamètre compris entre 0,01 et 1 μm [41,42].

Les effets du traitement acide sur la morphologie de l'halloysite ont, été, également examinés, avec des changements notables dans la structure tubulaire (Fig. II.6a,b). Le traitement à l'acide a rendu les structures tubulaires plus poreuses et endommagées, avec des lésions observées sur les surfaces externes et aux extrémités des tubes. L'attaque acide modifie la longueur et le diamètre des tubes, ce qui se traduit par une réduction de la longueur et une augmentation du diamètre [43,44]. Par rapport à l'halloysite non traitée, les images (b), (c) et (d) montrent que tous les échantillons présentent également une morphologie tubulaire.

Le phénomène de déshydroxylation associé à la lixiviation des ions aluminium altère quelque peu la morphologie tubulaire de l'halloysite. Par ailleurs, les images c et d montrent que la plupart des nanoparticules de fer sont uniformément réparties à la surface de la structure. Cette observation prouve que le processus sol-gel est un moyen fiable pour améliorer l'efficacité du dépôt des nanoparticules d'ions de fer sur les nanotubes. L'attachement pourrait être lié à la surface spécifique élevée, au grand

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

volume des pores et à la présence de groupes hydroxyles sur l'halloysite traitée. Ces

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

derniers constituent des sites actifs potentiels permettant à la surface d'être modifiée afin de faciliter l'accès aux ions métalliques ferreux à la surface de l'halloysite et d'y adhérer facilement.

II.4.7. Analyse thermogravimétrie et thermodifférentielle (ATG et ATD)

L'identification des domaines de températures associées à une perte de poids significative nécessite une étude thermique. Les analyses thermogravimétrie (ATG) et thermodifférentielle ont été effectuées à l'aide de l'instrument Netzsch STA 449 Jupiter, les échantillons ont été soumis à l'action de la chaleur avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, sous un flux d'air sec de 40 ml/min. Le domaine de température considérée s'étale de la température ambiante à 1000 °C.

Les courbes d'analyse thermogravimétrie et thermodifférentielles présentées sur la figure III.7a et b fournissent des informations importantes sur le comportement de dégradation thermique de l'halloysite brute et le nanocomposite synthétisé.

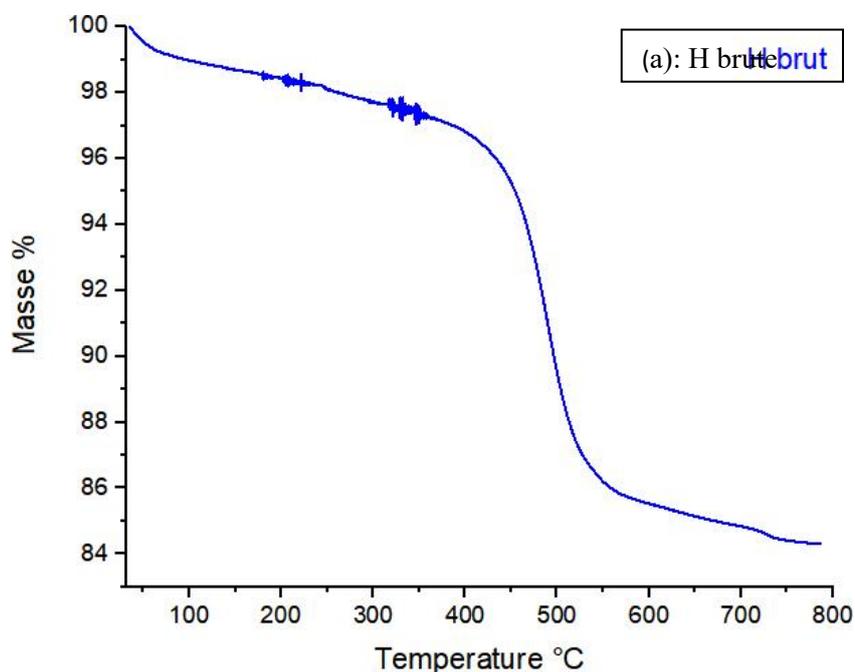


Figure II.7a: ATG de l'halloysite brute H

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

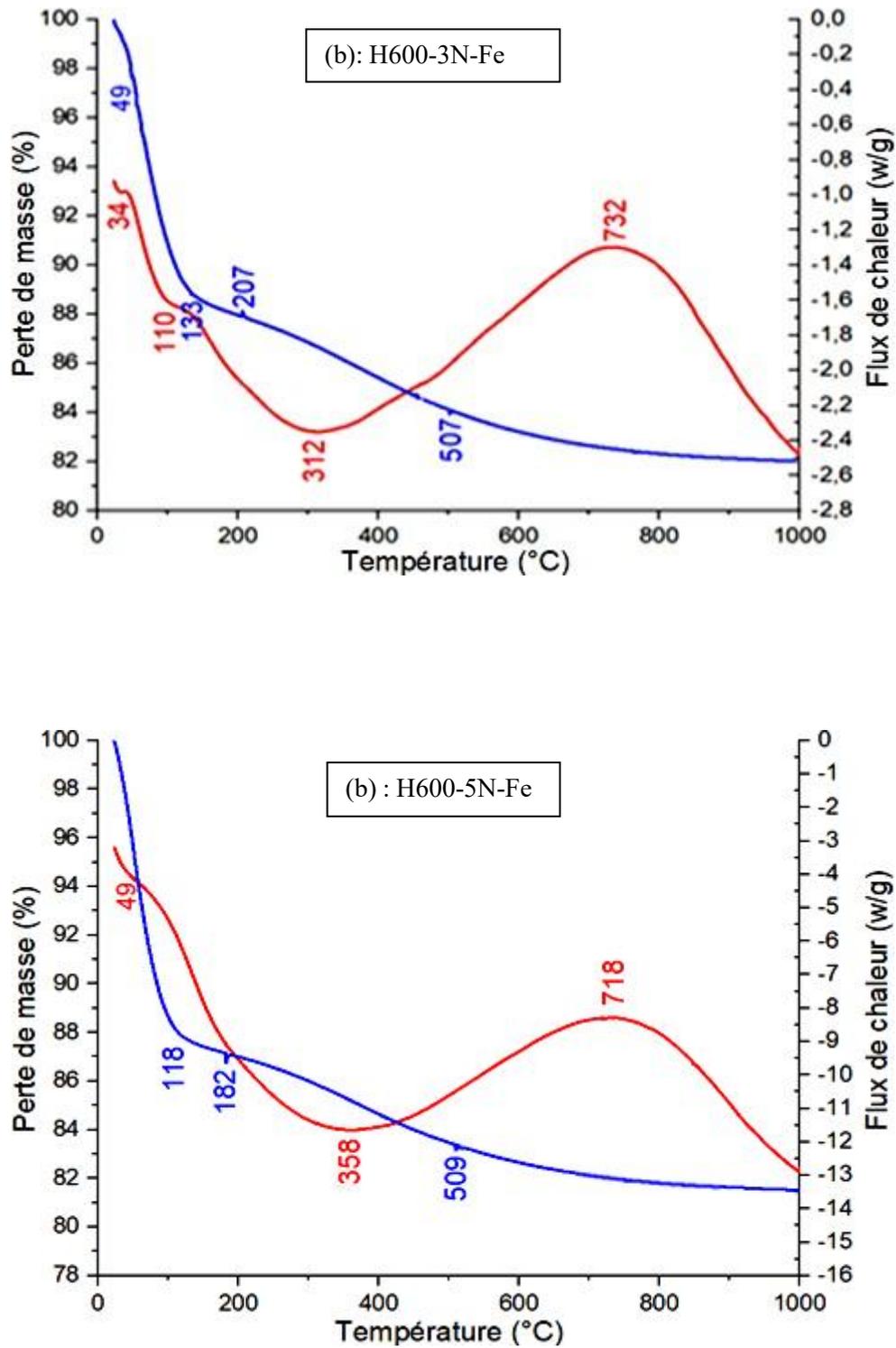


Figure II.7b: ATD et ATG de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

La courbe thermogravimétrique de l'halloysite brute indique une réduction constante de la masse entre la température ambiante et 800°C, la perte de masse totale s'élève à 15,6 %. La perte de masse initiale survenant entre 25 et 125°C peut être attribuée à l'évaporation des molécules d'eau adsorbées sur la surface externe de l'halloysite. La deuxième phase de réduction de la masse, se produisant aux alentours de 200 °C, correspond à l'élimination des molécules d'eau présentes dans l'espace interfoliaire de l'halloysite. La dernière phase de perte de masse observée à environ 400°C provient probablement de l'élimination de l'eau de constitution.

En comparaison, la courbe thermogravimétrique du matériau composite halloysite-fer montre que la phase de dégradation initiale commence à une température un peu plus élevée soit 133 et 118 °C, respectivement, pour H600-3N-Fe et H600-5N-Fe. Ceci est la conséquence de l'interaction des nanoparticules de fer avec l'halloysite et de la réduction du nombre de groupes hydroxyles lors de la formation du nanocomposite. Cette interaction entraîne une diminution de la quantité d'eau adsorbée à la surface. La deuxième phase de perte de masse pour H600-5N-Fe se produit aux alentours de 182°C, tandis que l'inflexion à 509°C correspond au départ des OH de la structure. Ce dernier est accompagné d'une réduction de la masse de moins de 2%, ce qui suggère que le solide H600-5N modifié par le fer subit moins de dégradation thermique que l'halloysite brute. Cela indique que le nanocomposite métal-halloysite possède une meilleure stabilité thermique que le matériau argileux halloysite non modifié.

Les résultats relatifs à l'analyse thermodifférentielle de H600-5N-Fe montrent un pic endothermique intense, centré à 358°C, correspondant au départ des OH associés à FeOOH (réaction II.4). Ce phénomène est accompagné de la transformation complète de FeOOH en $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ [45], laquelle est irréversible [46]. La transition de FeOOH à $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ débute, toutefois, à partir de 140°C [47]. Un deuxième pic exothermique, à 718°C, est du à la transformation de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ [48].

II.4.8. Analyse par spectrophotométrie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie FTIR est une technique de caractérisation, basée sur l'absorption de radiations infrarouges par le matériau à analyser, et qui permet d'identifier les différents groupes fonctionnels présents dans l'échantillon. Les spectres FTIR des échantillons H600-5N et H600-5N-Fe, mesurés dans la région 4000-500 cm^{-1} sont représentés sur la figure II. 8.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

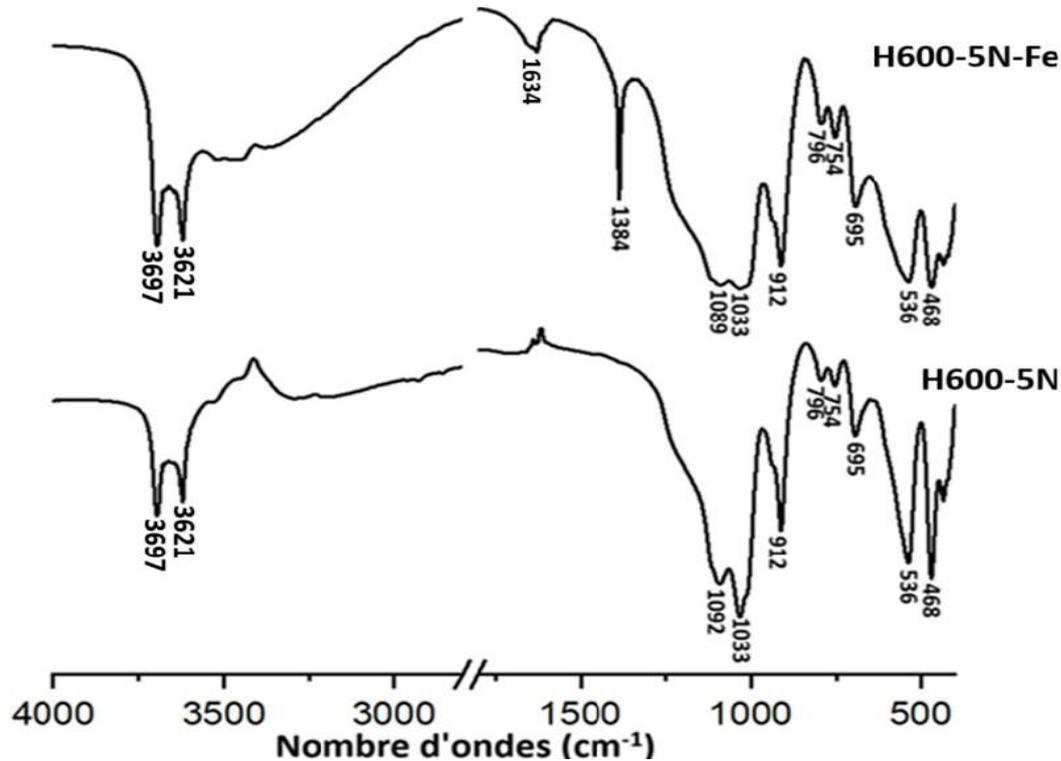


Figure II.8: Spectre FTIR de H600-5N et H600-5N-Fe

Les bandes d'absorption apparaissant pour les deux échantillons à 3697 et 3621 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyle de Al-OH de la surface interne, tandis que la bande à 912 cm^{-1} correspond à la déformation des groupes hydroxyles O-H, dans le plan. Les bandes d'absorption à 1092 et 1033 cm^{-1} sont assignées à la vibration de liaison covalente de Si-O, et la bande à 754 et 796 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation perpendiculaire et symétrique de la liaison Si-O, respectivement. Les bandes principales dans la région des basses fréquences enregistrées à 468, 536 sont dues aux déformations de Si-O et Al-O-Si [24]. Par ailleurs, l'augmentation enregistrée de l'intensité de la bande large à 668 cm^{-1} dans le spectre H600-5N-Fe est attribuée à la présence de particules de fer. Les pics d'absorption à 1634 et 1384 cm^{-1} sont assignés à la vibration d'élongation des OH des molécules d'eau absorbées et aux groupes OH structuraux associés à FeOOH [49].

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

Cependant, les pics caractéristiques de Fe_2O_3 ne peuvent être observés car ils sont confondus avec ceux de halloysite, notamment les pics à 468, 536 et 695 cm^{-1} . Ceci est confirmé par la réduction de l'intensité de ces pics après introduction du fer. Le déplacement de la bande à 1092 cm^{-1} et la diminution de l'intensité de celle à 1033 cm^{-1} indiquent que l'oxygène du groupe siloxane Si-O-Si est impliqué dans la liaison entre l'halloysite et l'hématite. Le déplacement de la bande à 1092 cm^{-1} vers les faibles nombre d'onde montre que le nanocomposite H600-5N-Fe formé est plus stable.

II.4.9. Analyse par spectrophotométrie UV-Vis solide

La détermination de la bande interdite ou band gap d'un matériau est cruciale dans divers domaines de la chimie et de la science des matériaux. La bande interdite représente la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la moins occupée (LUMO) dans un solide. Elle détermine la capacité du matériau à absorber les photons et à participer aux transitions électroniques. En mesurant les propriétés d'absorption et en déterminant la bande interdite des solides en poudre, nous pouvons mieux comprendre leurs applications potentielles. Des bandes interdites différentes correspondent à des propriétés électroniques différentes, qui peuvent être utilisées dans des domaines tels que l'optoélectronique, la photovoltaïque et la technologie des semi-conducteurs.

Afin d'analyser les propriétés d'absorption des matériaux hybrides obtenus et de déterminer leur bande interdite, des spectrophotomètres Burkert UV-Visible Solid ont été utilisés pour mesurer les spectres de réflectance diffuse (200-1000 nm) en utilisant BaSO_4 comme référence. Les spectres de réflectance ont été convertis en unités Kubelka Mink [50] d'absorption équivalente par le logiciel de l'instrument. Cette conversion permet une comparaison plus fiable et standardisée des propriétés d'absorption pour différents échantillons et différentes longueurs d'onde. Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des nanocomposites H600-3N-Fe et H600-5N-Fe sont présentés dans la figure II.9.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

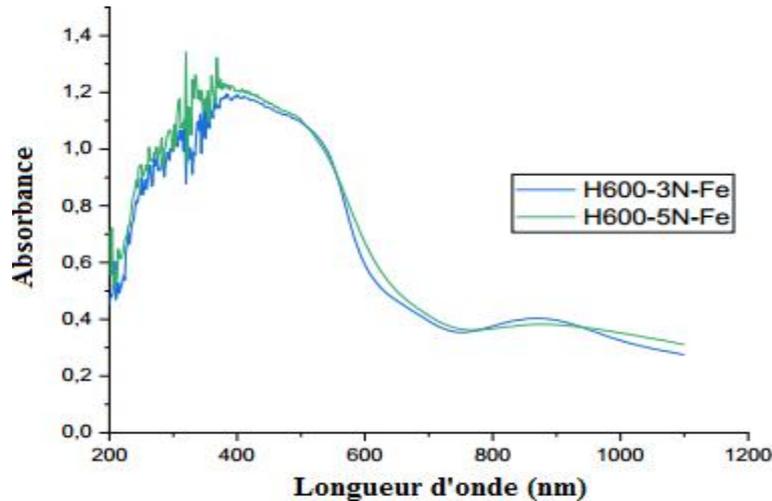


Figure II.9: Spectres de réflectance diffuse UV-vis de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe

La figure II.9 montre les spectres de réflectance diffuse UV-vis de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe. Pour les deux échantillons, une bande d'absorption significative dans la région visible est observée à 550 nm. Ceci est bénéfique pour la génération d'un plus grand nombre d'électrons et de trous photo excités, ce qui peut ensuite favoriser la photocatalyse. Cette observation est confortée par des travaux de certains auteurs qui ont montré que l'halloysite présente une absorption de lumière dans le visible à environ 500 nm [51,52].

La principale absorption de lumière par les échantillons se produit à des longueurs d'onde inférieures à 500 nm. L'énergie de la bande interdite E_g des nanocomposites résultants peut être estimée à partir d'un tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$.

Où α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Planck, ν représente la fréquence de la lumière et n : paramètre dépendant du type de transition; pour la transition indirecte, $n= 1/2$.

Le paramètre α nommé KMF (Kubelka-Munk function) est déterminé à partir de la relation de Kubelka-Munk [50]:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2 \times R}$$
 où R : représente la réflectance ou la quantité de lumière réfléchie par un film de certain épaisseur.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

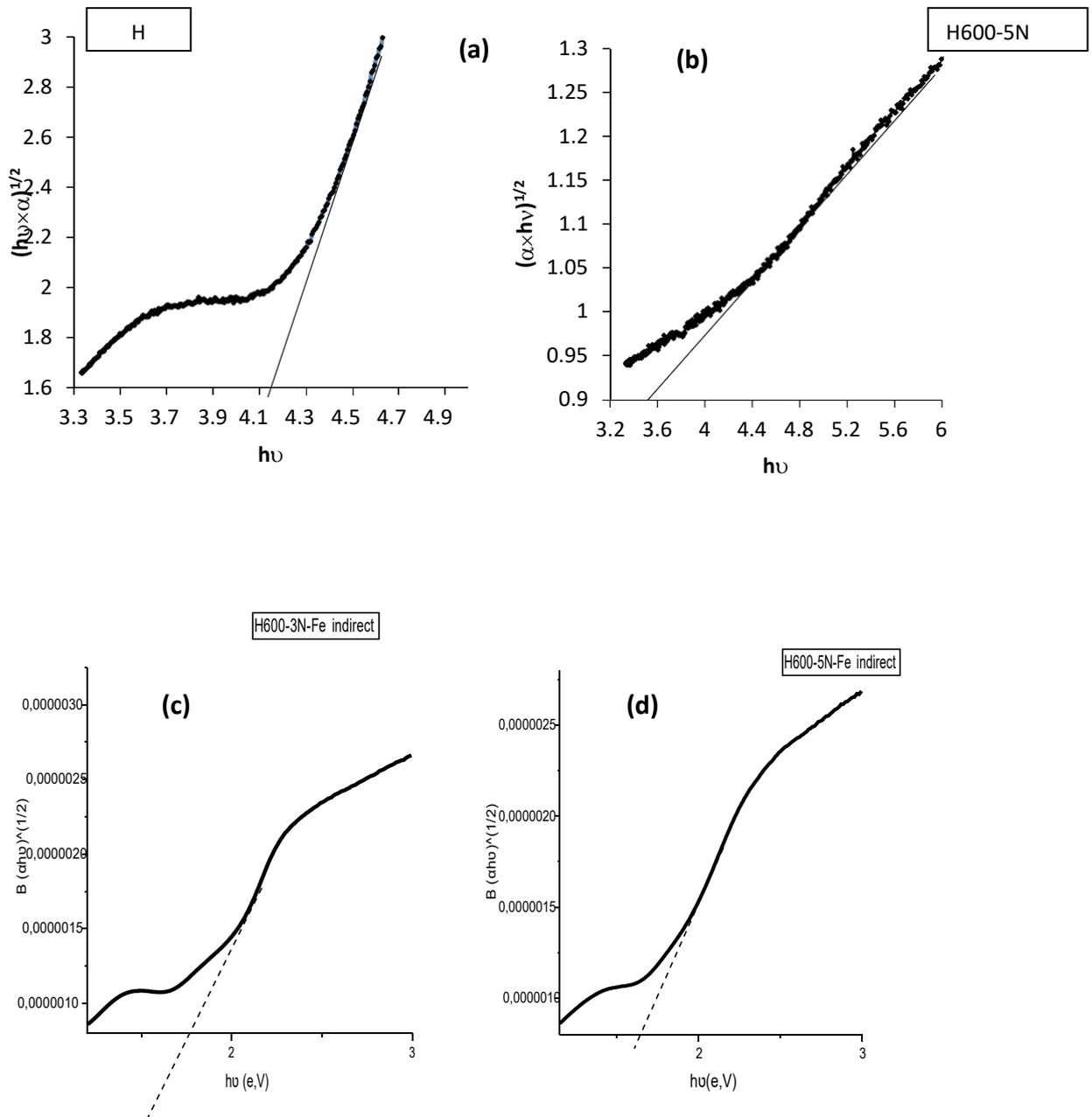


Figure II.10: Spectres d'absorption UV-Visible solide de H (a) ; H600-5N (b) ; H600-3N-Fe (c) et H600-5N-Fe (d).

En traçant $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$, l'intersection de la tangente avec l'axe X donne une bonne approximation de E_g pour les semi conducteurs notamment les nanocomposites à base de fer. Pour le H600-3N-Fe, la valeur de la band gap est de 1,76 eV, elle est de 1,64 eV pour H600-5N-Fe. En revanche, pour le H600-5N elle est de 3,5 eV, tandis que le brut possède une band gap de 4,6 eV. Ces deux dernières

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

valeurs montrent que l'halloysite brute et modifiée, thermiquement et chimiquement, ne présentent aucune absorption dans la région du visible. La valeur de 4,6 eV obtenue pour H est corroborée avec celle trouvée par Guimaraes et al. [53] et qui est égale à 5 eV. L'introduction du fer a nettement réduit la band gap de l'halloysite. Néanmoins si on résonne par rapport au Fe_2O_3 , il n'y a pas eu de changement significatif dans la valeur de sa bande gap puisque le Fe_2O_3 seul possède un gap de 1,9 eV [54]. La diminution de 1,9 à 1,67 eV est due à la présence de H600-5N. Même observation a été faite par Nyankson et Kumar qui ont remarqué que l'introduction de Ag_3PO dans l'halloysite diminue légèrement la valeur de la band gap et que cette réduction est fonction de la quantité d'halloysite ajoutée [55]. Par ailleurs, Kim et al. [56] ont montré que intercalation, par le potassium, du mica, un minéral aluminosilicate à structure en feuillet, a diminué la bande gap du matériau de 7,85 à 2,5 eV.

II.5. CONCLUSION

Ce chapitre porte sur la synthèse d'un matériau hybride ou nanocomposite par la combinaison d'une argile de type 1 :1 et un métal de transition qui est le fer. L'argile en question est une halloysite formée principalement de silice et d'alumine qui a été calcinée à 600°C et traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique. Le choix de l'halloysite modifiée est fait sur la base de ses propriétés remarquables à savoir la surface spécifique et le volume des pores. Ces deux paramètres sont recherchés dans la synthèse des nanocomposites.

La préparation d'argile halloysite chargée d'oxyde de fer a été réalisée en utilisant une voie de synthèse verte respectueuse de l'environnement. Les solides halloysitiques ayant été choisis sont ceux calcinés à 600 °C et traités par HCl à raison de 3 et 5 N soit le H600-3N et le H600-5N. Ces derniers possèdent la plus grande surface spécifique et un volume poreux important. Cette particularité a facilité une interaction intensive dans le mécanisme d'oxydation. Le processus de calcination permet une uniformité de la taille des particules et une forte interaction entre l'oxyde de fer et le support argileux.

Les résultats obtenus par MEB et DRX indiquent que le composite halloysite-fer s'est formée. Ce résultat est probablement dû au grand volume des pores, à la grande

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

surface et aux groupes hydroxyle abondants de l'halloysite modifiée, qui permettent aux ions métalliques de fer d'accéder à sa surface et de s'y adsorber facilement. En effet, l'attaque acide de l'halloysite provoque la dissolution des couches internes, offrant, ainsi, une meilleure accessibilité aux sites d'adsorption externes.

Les résultats de l'ATG ont révélé que le nanocomposite possède une meilleure stabilité thermique que le matériau argileux non modifié. Cette observation est confirmée par le déplacement de la bande, impliquée dans la formation de l'hybride, vers les faibles nombre d'onde. Résultat montré par l'analyse FTIR.

L'analyse par spectroscopie UV/Vis du solide a permis de déterminer les valeurs des bandes interdites des nanocomposites. Ces valeurs sont nettement inférieures à celle trouvée pour l'échantillon brute et H600-5N. L'introduction du fer dans l'halloysite a nettement réduit la band gap et a augmenté, par conséquent, l'absorption dans le visible.

Les nanocomposites obtenus seront utilisés en tant que catalyseurs dans la dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique appartenant à la classe des anti-inflammatoire : le diclofénac. Cette étude fera l'objet du chapitre IV. Pour le chapitre III, il sera consacré à la récupération du diclofénac par les solides halloysitiques obtenus après le traitement thermo-chimique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Tharmavaram, G. Pandey, D. Rawtani, Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 261 (2018) 82–101.
- [2] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 158 (2012) 47–54.
- [3] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.-D. Comparot, A. Khelifa, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 421 (2013) 26–3.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

- [4] L. Novikova, L. Belchinskaya, Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates, in clays. In: Morari do Nascimento, G. (Ed.), Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals. IntechOpen 2016.
- [5] F. Bessaha, N. Mahrez, D. Merouani, S. Sadouki, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Thermal and chemical modification of a halloysite and application to the adsorption of a cationic dye. Algerian J. Environ. Sci. Technol. 2 (2016) 33–39.
- [6] L. W. Wong, P. Pasbakhsh, A. M. Arabi, J. Keeling, J. B. Lee Tan, Halloysite nanotubes from various geological deposits: New insights to acid etching and their impacts on products' characteristics, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021) 106235.
- [7] A. Trouvé, I. Batonneau-Gener, S. Valange, M. Bonne, S. Mignard, Tuning the hydrophobicity of mesoporous silica materials for the adsorption of organic pollutant in aqueous solution. J. Hazard. Mater. 201–202 (2012) 107–114.
- [8] A. Trouvé, Ajustement de l'hydrophobicité de silices mesoporeuses organisées pour de l'adsorption sélective de polluants organiques en présence d'eau, thèse de doctorat, Poitiers, Novembre 2010.
- [9] T. Sen, A. Sebastianelli, I. J. Bruce, Mesoporous silicamagnetite nanocomposite: fabrication and applications in magnetic bioseparations, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 7130.
- [10] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bpnnermann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer and F. Schvth, Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst, Angew. Chem. 116 (2004) 4403.
- [11] Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao and H. Lei, One-pot reaction to synthesize biocompatible magnetite nanoparticles, Adv. Mater. 17 (2005) 1001.
- [12] C. J. Sunderland, M. Steiert, J. E. Talmadge, A. M. Derfus and S. E. Barry, Targeted nanoparticles for detecting and treating cancer, Drug Dev. Res. 67 (2006) 70.
- [13] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Sch"uth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application, Angew. Chem., Int. Ed. 46 (2007) 1222.
- [14] N.S.O. Sze, J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, Pillared laponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of Acid Black 1. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5269–5275.
- [15] J. Chen, L. Zhu, Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water, Chemosphere 65 (2006) 1249–1255.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

- [16] M. Kamali, Y. Xue, M. Khalaj, B. Laats, R. Teunckens, M. Verbist, Maria E. V. Costa, I. Capela, L. Appels, R. Dewil, ZnO/ γ -Fe₂O₃/Bentonite: An Efficient Solar-Light Active Magnetic Photocatalyst for the Degradation of Pharmaceutical Active compounds, *Molecules* 27 (10) (2022) 3050.
- [17] J. Wang, J. Yao, L. Zhu, C. Gao, J. Liu, S. She, X. Wu, A novel Fe-rectorite composite catalyst synergetic photoinduced peroxymonosulfate activation for efficient degradation of antibiotics, *Chemosphere* 289 (2022) 133211.
- [18] C. Xiao, S. Li, F. Yi, B. Zhang, D. Chen, Y. Zhang, H. Chen, Y. Huang. Enhancement of photo-Fenton catalytic activity with the assistance of oxalic acid on the kaolin-FeOOH system for the degradation of organic dyes. *RSC Advances* 10 (32) (2020) 18704-18714.
- [19] T. Bao, M.M. Dantie, K. Wu, X.L. Wei, Y. Zhang, J. Chen, C. Xun Deng, J. Jin, Z.M. Yu, L. Wang, R.L. Frost, Rectorite-supported nano-Fe₃O₄ composite materials as catalyst for P-chlorophenol degradation: Preparation, characterization, and mechanism. *Appl. Clay Sci.* 176 (2019) 66-77.
- [20] M. Menager, M. Sarakha, Simulated solar light phototransformation of organophosphorus azinphos methyl at the surface of clays and goethite, *Environ. Sci. Technol.* 47, 2 (2013) 765–772.
- [21] S. Lubis, Sheilatina, D.W. Sitompul, Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using α -Fe₂O₃/bentonite nanocomposite prepared by mechanochemical synthesis, *Mater. Sci. Eng.* 509 (2019) 012142.
- [22] N. Fattahi, A. Ramazani V. Kinzhybalo, Imidazole-Functionalized Fe₃O₄/Chloro-Silane Core-Shell Nanoparticles: an Efficient Heterogeneous Organocatalyst for Esterification Reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 6384–6389.
- [23] A.N. Vasiliev, L.V. Shvanskaya, O.S. Volkova, A.V. Koshelev, E.A. Zvereva, G.V. Raganyan, I.A. Presniakov, A.V. Sobolev, A.M. Abakumov, Y.M. Lvov, Magnetism of natural composite of halloysite clay nanotubes Al₂Si₂O₅(OH)₄ and amorphous hematite Fe₂O₃, *Mater. Charact.* 129 (2017) 179–185.
- [24] T. Tsoufīs, F. Katsaros, B. J. Kooi, E. Bletsas, S. Papageorgiou, Y. Deligiannakis, I. Panagiotopoulos, Halloysite Nanotube-Magnetic Iron Oxide Nanoparticle Hybrids for the Rapid Catalytic Decomposition of Pentachlorophenol, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 466-474.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

- [25] P. Zheng, Y. Du, D. Lu, X. Ma, Synthesis, adsorption and photocatalytic property of halloysite-TiO₂-Fe₃O₄ composites, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016).
- [26] Y. Xie, D. Qian, D. Wu, X. Ma, Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 959-963.
- [27] J. Duan, R. Liu, T. Chen, B. Zhang, J. Liu, Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions, *Desalination* 293 (2012) 46–52.
- [28] L. Jiang, C. Zhang, J.C. Wei, W.W. Tjiu, W. J.S. Pan, Y.W. Chen, T.X.Liu, Surface Modifications of Halloysite Nanotubes with Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles and Carbonaceous Layers for Efficient Adsorption of Dyes in Water Treatment. *Chem. Res. Chin. Univ.* 30(2014) 971–977.
- [29] X. Song, L. Zhou, Y. Zhang, P. Chen, Z. Yang, A novel cactus-like Fe₃O₄/halloysite nanocomposite for arsenite and arsenate removal from water, *J.Clean. Prod.* 224 (2019) 573–582.
- [30] R. Riahi-Madvaar, M.A. Taher, H. Fazelirad, Synthesis and characterization of magnetic halloysite iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal, *Appl. Clay Sci.* 137 (2017) 101-106.
- [31] J. Dan, R. Liu, T. Chen, B. Zhang, J. Liu, Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination* 293 (2012) 46–52.
- [32] W.He, Y.Chen , W.Zhang, C. Hu, J.Wang, and P.Wang , Removal of UO₂²⁺ from aqueous solution using halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016)170–177.
- [33] P. Maziarz, J. Matusik, Halloysite composites with Fe₃O₄ particles: the effect of impregnation on the removal of aqueous Cd(II) and Pb(II), *Mineralogia*, 48 (2017) 107-126.
- [34] X. Tian, W. Wang, N. Tian, C. Zhou, C. Yang, S. Komarneni, Cr(VI) reduction and immobilization by novel carbonaceous modified magnetic Fe₃O₄/halloysite nanohybrid. *J. Hazard. Mater.* 309 (2016)151–156.
- [35] B. Mu, W. Wang, J Zhang, A. Wang, Superparamagnetic sandwich structured silver/halloysite nanotube/Fe₃O₄ nanocomposites for 4-nitrophenol reduction. *RSC Adv.* 4 (2014) 39439–39445.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

- [36] Q. Zhou, X. Wang, J. Liu, L. Zhang, Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by sol-gel method. *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 619–626.
- [37] T. Sugimoto, M.M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, Formation mechanism of monodisperse peanut-type α -FeO₂ particles from condensed ferric hydroxide gel, *Colloids Surf. A* 19 (1993) 233-247.
- [38] B. Szczepanik, P. Rogala, P. M. Słomkiewicz, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, I. Stabrawa, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water, *Appl. Clay Sci.* 149 (2017) 118–126.
- [39] P. S. Pinto, G. D. Lanza, J. D. Ardisson, R. M. Lago, Controlled Dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β -Lactam Antibiotics, *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (2018) 1-8.
- [40] M. Khelifa, S. Mellouk, G. L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *Micropor. Mesopor. Mater.* 348 (2023) 112412.
- [41] S. R. Levis, P. B. Deasy, Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system, *Int. J. Pharm.* 243(1-2) (2002) 125–134.
- [42] E. Bulut, M. Özacar, I. A. Şengil, Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design, *Micropor. Mesopor. Mater.* 115(3) (2008) 234–246.
- [43] L.W. Wong, P. Pasbakhsh, A. M. Arabi, J. Keeling, J. B. Lee Tan, Halloysite nanotubes from various geological deposits: New insights to acid etching and their impacts on products' characteristics, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106235.
- [44] V. de Abreu Pereira, I. dos Santos Paz, A. Lima Gomes, L. Alves Leite, P.B.A. Fechine, M. Moreira de S. Filho, Effects of acid activation on the halloysite nanotubes for curcumin incorporation and release, *Appl. Clay Sci.* 200 (2021) 105953.
- [45] S. Chander, V.N. Sharma, Reduction roasting/ammonia leaching of nickeliferous laterites, *Hydrometallurgy* 7 (1981) 315-327.
- [46] L. Yin, Y. J. Gao, I. Jeon, H. Yang, J.-P. Kim, Se Y. Jeong, C. R. Cho, Rice-panicle-like γ -Fe₂O₃@C nanofibers as high-rate anodes for superior lithium-ion batteries, *J. Chem. Eng.* 356 (2019) 60–68.

CHAPITRE II: PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE DOPEE AU FER

- [47] T. P. Almeida, M. Fay, Y. Zhu, P. D. Brown, Process Map for the Hydrothermal Synthesis of r-Fe₂O₃ Nanorods, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18689–18698.
- [48] Y. Jin, L.Y. Dang, H. Zhang, C. Song, Q.Y. Lu, F. Gao, Synthesis of unit-cell-thick α -Fe₂O₃ nanosheets and their transformation to γ -Fe₂O₃ nanosheets with enhanced LIB performances, *Chem. Eng. J.* 326 (2017) 292–297.
- [49] Z. Xu, J. Liang, L. Zhou, Template-free hydrothermal synthesis of \hat{A} -FeOOH nanorods and their catalytic activity in the degradation of methyl orange by a photo-fenton-like process, *Open J. Inorg. Non-metallic Mater.* 03 (04) (2013) 8.
- [50] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Physik.* 12 (1931) 593.
- [51] H. Zhu, M.L. Du, M.L. Zou, C.S. Xu, Y. Fu, Green synthesis of Au nanoparticles immobilized on halloysite nanotubes for surface-enhanced Raman scattering substrates, *Dalton Trans.* 41 (2012) 10465-10471.
- [52] D. Papouli, S. Komarneni, A. Nikolopoulou, P. Tsolis-Katagas, D. Panagiotaras, H.G. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Palygorskite- and Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 118–124.
- [53] L. Guimaraes, A. N. Enyashin, G. Seifert, H. A. Duarte, Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11358–11363.
- [54] O. Seo, A. Tayal, J. Kim, C. Song, Y. Chen, Satoshi Hiroi, Y. Katsuya, T. Ina, O. Sakata, Y. Ikeya, S. Takano, A. Matsuda, M. Yoshimoto, Tuning of structural, optical band gap, and electrical properties of room-temperature-grown epitaxial thin films through the Fe₂O₃:NiO ratio, *Scientific Reports* 9 (2019) 4304.
- [55] E. Nyankson, R.V. Kumar, Removal of water-soluble dyes and pharmaceutical wastes by combining the photocatalytic properties of Ag₃PO₄ with the adsorption properties of halloysite nanotubes, *Materials Today Advances* 4 (2019) 100025.
- [56] S.S. Kim, T. V. Khai, V. Kulish, Y.-H. Kim, H. G. Na, A. Katoch, M. Osada, P. Wu, H. W. Kim, Tunable Bandgap Narrowing Induced by Controlled Molecular Thickness in 2D Mica Nanosheets, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4222–4228.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

III.1. INTRODUCTION

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens, tels que le diclofénac, comptent parmi les polluants émergents les plus étudiés, car ils persistent dans l'environnement aquatique en raison de leur hydrophilie et de leur stabilité.

Le diclofénac est l'un des médicaments les plus couramment utilisés dans le monde entier. Sa formule chimique est représentée dans la figure III.1 et ses propriétés physico-chimiques fondamentales sont résumées dans le tableau III.1.

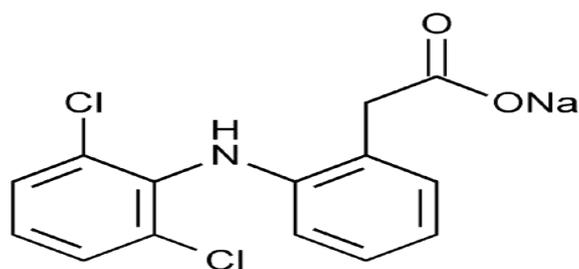


Figure III.1: la formule chimique de diclofenac sodique

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques de diclofénac [1-6]

| | |
|---------------------------------|--|
| Nom chimique | Sel de sodium de l'acide 2-[(2,6-dichlorophényl) amino] benzène acétique |
| Formule chimique | $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ |
| Masse molaire | 318,14 g mol ⁻¹ |
| Solubilité (g L ⁻¹) | 32,40 g.L ⁻¹ à 37°C |
| pKa | 4,15 |
| log K _{ow} | 4,51 |
| log D | 1,15 à pH = 7,4 |
| log K _d | 1,26-2,18 |
| Aspect | une poudre cristalline faiblement hygroscopique, blanche ou légèrement jaunâtre. |

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Le diclofenac peut exister sous différentes structures moléculaires selon la valeur du pH. La figure III.2 montre de manière détaillée la structure moléculaire précise que prend le diclofénac en fonction de la mesure du pH de la solution dans laquelle il est dissous.

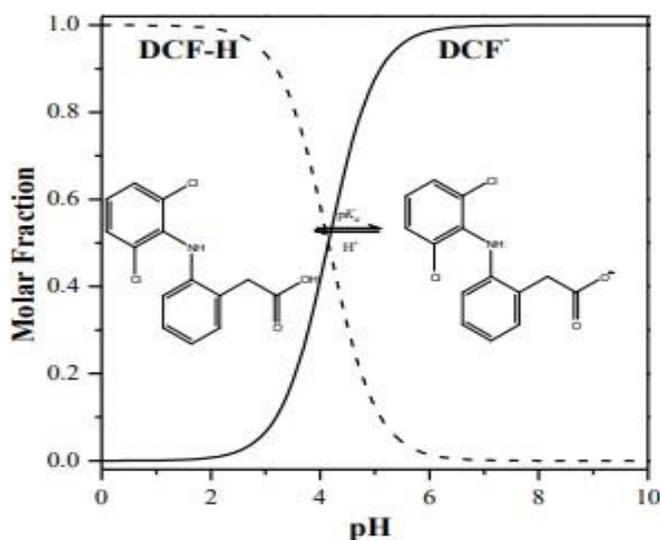


Figure III. 2: Spéciation du diclofénac en fonction du pH [7].

Le DCF est peu soluble dans l'eau, c'est pourquoi les sels de sodium et de potassium sont utilisés pour améliorer sa solubilité et donc l'adsorption du composé, ce qui le rend plus soluble et plus présent dans les matrices aqueuses. La solubilité du diclofénac est affectée par le pH de la solution en raison du pKa du composé. A un pH inférieur au pKa, le DCF a une forme neutre et sa solubilité diminue, ce qui entraîne la précipitation du DCF dans ces conditions. Lorsque le pH est inférieur à 2, le diclofénac se présente sous sa forme moléculaire (DCF-H) non chargée qui n'est pas ionisée via son groupe carboxyle lié à un atome d'hydrogène. Cependant, à des valeurs de pH supérieures à 6, le diclofénac adopte sa forme dissociée (anion DCF⁻) qui est chargée négativement (fig. III.3), en raison de la perte de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle sous l'influence du milieu alcalin [7].

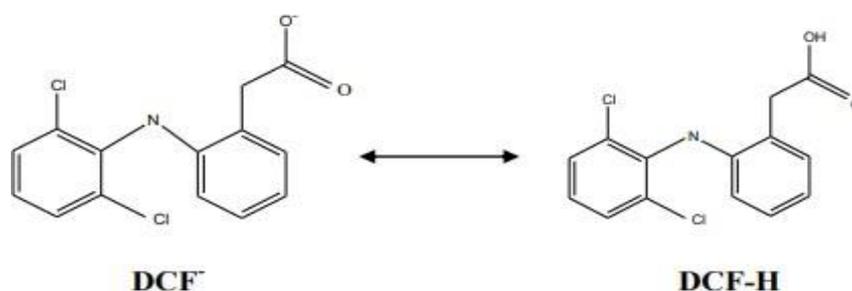


Figure III.3: Équilibre protolytique entre les deux formes de diclofénac.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Quelle que soit sa forme moléculaire, le diclofénac démontre les mêmes propriétés médicamenteuses analgésiques et anti-inflammatoires. Il a été démontré, dans plusieurs études, que ce composé présentait une toxicité limitée sur les bactéries, les algues, les micro-crustacés et les poissons, à court terme, mais pourrait avoir des effets néfastes graves sur les organismes aquatiques, en cas d'exposition prolongée ou répétée. En 2004, une étude de Schwaiger et al [8] a montré que le diclofénac provoquait des problèmes rénaux chez les poissons, similaires à ceux observés chez les mammifères, y compris l'homme, à des concentrations de l'ordre de 1mg L^{-1} . Il peut provoquer une toxicité chronique chez les invertébrés [9] et retarder l'éclosion chez les embryons de poisson zèbre [10]. Il a également provoqué le déclin des populations de vautours au Pakistan, en Inde, au Bangladesh et au Népal parce que ces oiseaux se nourrissaient de carcasses d'animaux traités au diclofénac, ce qui a entraîné une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire et une insuffisance rénale [11]. Une autre étude a été menée par Yakota et al [12] sur des couples de poissons médaka (*Oryzias latipes*) exposés à différentes concentrations de diclofénac, pendant 14 jours. Au cours de l'exposition, la fécondité (nombre d'œufs produits) et la fertilité ont diminué de manière significative chez les poissons femelles exposés à des concentrations supérieures à $37\ \mu\text{g L}^{-1}$. Il a été observé aussi, chez quelques poissons mâles, un défaut de la mâchoire inférieure même à des faibles concentrations de diclofénac, induisant des anomalies mandibulaires persistantes dues à une perturbation de la fonction des ostéoclastes.

Bien que de nombreuses méthodes peuvent être utilisées, pour éliminer ce polluant émergent des masses d'eau polluées, y compris les procédés chimiques, biologiques et physiques, l'adsorption s'est avérée être une approche particulièrement efficace et respectueuse de l'environnement, en raison de ses performances exceptionnelles, de son coût relativement faible et de son impact écologique minimal. Cependant, le développement et l'amélioration continus d'adsorbants à la fois hautement efficaces dans l'élimination de ce polluant émergent et facilement régénérables, après saturation, demeurent un défi scientifique et technique majeur. Cette finalité nécessite davantage d'investigations approfondies tant sur le plan fondamental qu'appliqué, afin de concevoir des matériaux adsorbants toujours plus performants, durables et respectueux de l'environnement, adaptés au traitement à grande échelle des eaux polluées.

L'objectif de cette recherche est d'évaluer la capacité d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement à adsorber le diclofénac dans une solution aqueuse. Nous prenons en compte

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

divers facteurs tels que le pH de la solution, le rapport solide/solution, la concentration initiale de DCF et la température. Cette démarche comprend une analyse cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption et une exploration thermodynamique. Des études approfondies par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été réalisées, afin de mieux appréhender le mécanisme complexe d'interaction entre le DCF et l'adsorbant le plus efficace identifié lors des tests préliminaires.

III.2. MODE OPERATOIRE

Pour chaque expérience d'adsorption réalisée par la méthode du bain thermostatique (Julabo SW22, Allemagne), 20 mg de matériau argileux sont mélangés à 20 ml de solution de diclofénac à différentes concentrations et à pH = 5,5. La variation de température dans le bain est de $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint après 2 heures. La suspension a été ensuite introduite dans une centrifugeuse pendant 20 minutes puis filtrée et le surnageant résultant a alors été analysé à l'aide du spectromètre UV-Vis Shimadzu 1240, à une longueur d'onde d'absorption maximale de 275 nm. La quantité de diclofénac adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale. Différents paramètres tels que le pH, le rapport solide/solution et le temps de contact ont été pris en compte après optimisation.

La quantité de DCF adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'argile (g) est calculée selon la formule suivante :

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

Où :

C_i : Concentration de DCF initiale (mg L^{-1})

C_e : Concentration de DCF à l'équilibre (mgL^{-1}) V :

Volume de la solution (L)

m : Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec:

Q_t : Quantité de DCF adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

C_t : Concentration de DCF à l'instant t (mg L^{-1})

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Les paramètres expérimentaux considérés dans cette étude sont récapitulés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Conditions Opératoires

| | |
|------------------|--|
| Temps de contact | 3, 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 min; $C_{\text{initial}}=200 \text{ mg L}^{-1}$ [solide]/[solution]: 1 g L^{-1} ; T: 25, 40 et $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$; pH: 5,5 |
| Concentration | 60, 100, 150, 200, 300, 400, 500 mg L^{-1} [solide]/[solution]: 1 g L^{-1} ; temps de contact: 2 h; pH: 5,5 |
| Température | 25, 40 et $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$; [solide]/[solution]: 1 g L^{-1} ; temps de contact: 2 h; pH: 5,5 |
| pH | pH 5,5; 6,0; 7,0; 9,0; 11,0 ; T : 25°C [solide]/[solution]: 1 g L^{-1} ; temps de contact: 2 h |

III.2.1. Choix de la longueur d'onde optimale

Le choix de la longueur d'onde a été effectué après un balayage entre 200 nm et 400 nm avec un spectrophotomètre UV-Vis monofaisceau. Le spectre d'absorption résultant, $A = f(\lambda)$, est représenté sur la figure III.4.

L'évolution de la densité optique en fonction de λ présente une forme gaussienne dont le pic se situe à $\lambda_{\text{cara}} = 275 \text{ nm}$, la longueur d'onde caractéristique d'absorption du diclofénac.

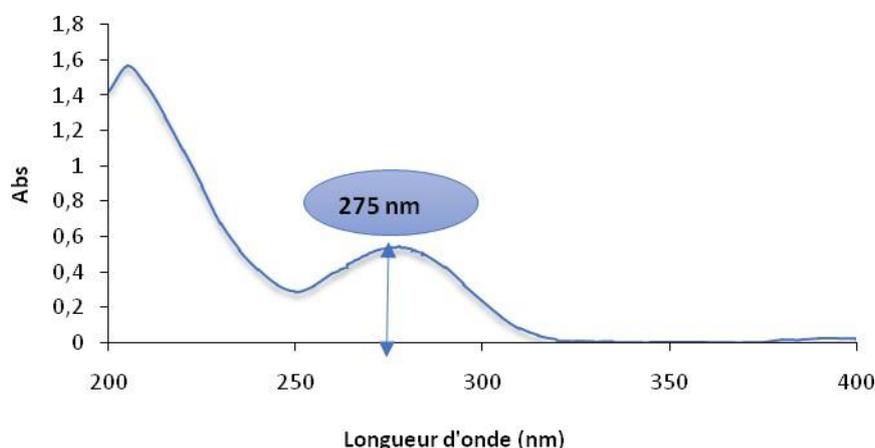


Figure III.4: Évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

L'analyse par spectrophotométrie UV a révélé de façon très claire deux pics d'absorption caractéristiques du diclofénac [13]. Le premier se trouve à 210 nm, le second pic se situe à 275 nm. Les deux bandes d'absorption correspondent à la transition $\pi - \pi^*$. Azougagh et ses collègues [14], dans leur étude, ont identifié de manière certaine deux bandes principales d'absorption du diclofénac, la première à 205,5 nm et la seconde à 275,2nm. Tandis que Aguera et al. ont mis en évidence 2 bandes d'absorption pour le diclofénac l'une à 210 et l'autre à 273nm [15].

III.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

Pour déterminer les différentes concentrations résiduelles en fonction du temps, nous avons tout d'abord établi une courbe d'étalonnage à 275 nm; longueur d'onde caractéristique du DCF. Pour obtenir cette courbe, nous avons considéré les solutions étalons suivantes 05, 10, 15, 20, 25 et 30 mg L⁻¹, la courbe est illustrée sur la figure III.5.

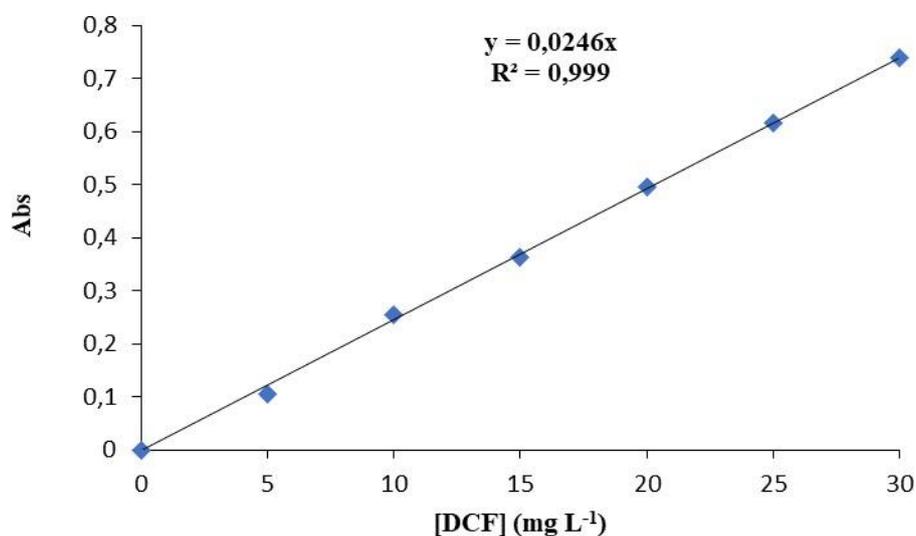


Figure III.5: Évolution de l'absorbance à 275 nm en fonction de la concentration de DCF

La courbe d'étalonnage est une droite avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,999. Cette linéarité est maintenue jusqu'à une concentration de 30 mg L⁻¹.

III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

III.3.1. Effet de rapport adsorbant/ adsorbat

Afin de déterminer la quantité optimale de matériau qui donne la meilleure quantité adsorbée, nous avons varié la masse du matériau argileux (H600-3N) pour un volume de solution égal à

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

1 litre. A cet effet, différentes valeurs de rapport solide/solution de diclofénac ont été considérées: 0,2 à 2 g L⁻¹). Pour chaque valeur testée, nous avons laissé le système atteindre l'équilibre d'adsorption pendant deux heures. La concentration initiale de la solution de diclofénac était de 200 mg L⁻¹ pour chaque test. Après les 2 heures d'équilibre, les échantillons sont centrifugés pendant 30 minutes puis filtrés et la quantité de diclofénac, adsorbée sur le matériau, calculée. Les résultats sont représentés sur le graphique de la figure III.6.

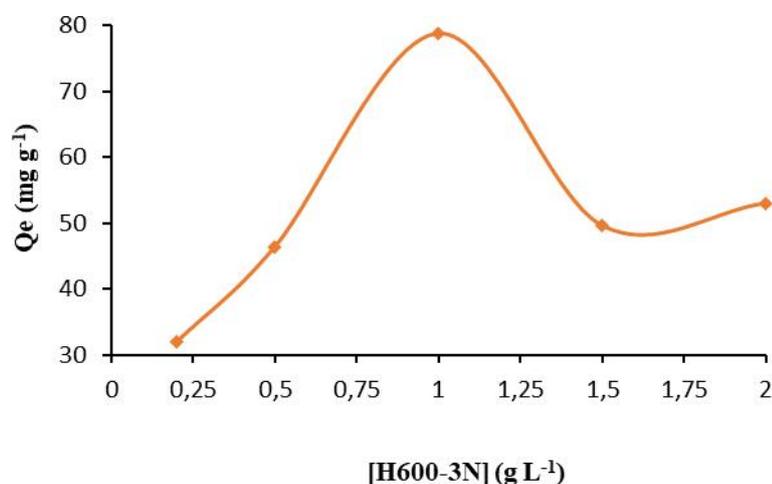


Figure III.6: Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du diclofénac

La figure III.6 montre clairement que lorsque la concentration d'adsorbat augmente de 0,2 à 1 g L⁻¹, la quantité adsorbée sur le solide augmente également de manière significative. Cependant, lorsque la concentration dépasse 1 g L⁻¹ et devient plus élevée, une diminution marquée de la quantité adsorbée est observée. Cette relation entre la concentration de la solution et la quantité adsorbée suggère qu'un rapport optimal entre la masse de solide et le volume de solution se situe autour de 1 g L⁻¹. Même ratio a été considéré dans le cas de l'adsorption du chloramphénicol sur une halloysite modifiée chimiquement [16]. Pour la suite des travaux, ce rapport solide/solution de 1 g L⁻¹ sera pris en considération.

III.3.2. Effet de pH

L'influence du pH sur l'adsorption du DCF a été étudiée dans une gamme de pH allant de 5,5 à 11 avec une concentration initiale de 200 mg L⁻¹ et une période d'équilibre de 2 heures. La figure III.7 montre comment la quantité adsorbée à l'équilibre varie en fonction du pH de la solution.

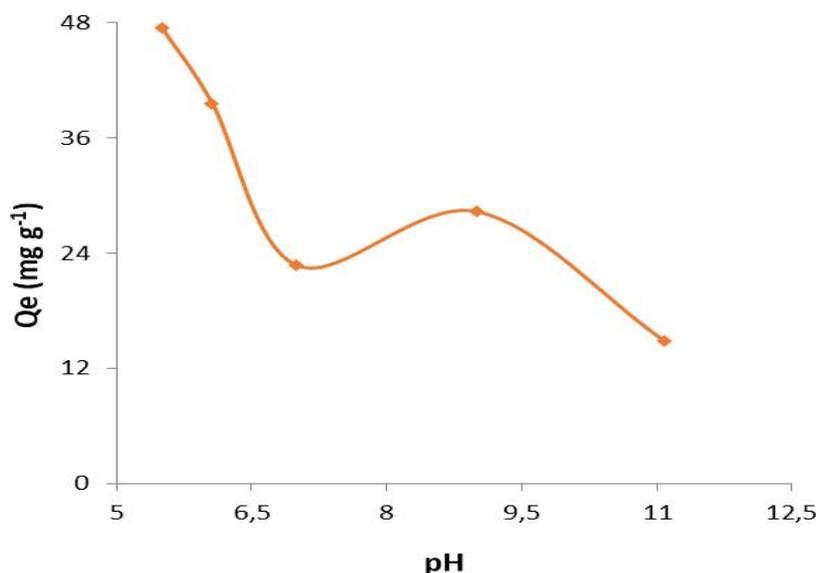


Figure III.7: Effet du pH sur la quantité adsorbée de diclofénac.

La valeur maximale, de la quantité adsorbée de diclofénac, est obtenue à un pH optimal de 5,5, qui correspond au pH de la solution. Au-delà de ce pH, la quantité diminue de manière régulière jusqu'à un pH de 7. Une légère augmentation est observée entre un pH de 7 et 8. Cependant, cette légère augmentation n'est que temporaire. Avec l'augmentation continue de pH jusqu'à 9, la quantité adsorbée se remet alors à diminuer une fois de plus de manière significative.

Dans une publication antérieure [17], nous avons montré que le point isoélectrique, ou IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh a été estimé à 2,5 et son potentiel zêta diminue progressivement, passant de -38 à -56,8 mV lorsque le pH augmente de 5 à 9. De ce fait, la surface de cette argile est positivement chargée pour un pH inférieur à 2,5 et négativement chargée pour un pH supérieur à 2,5. Comme le DCF est un acide organique relativement faible avec un pKa d'environ 4,2, qui le rend peu soluble dans les solutions aqueuses à un pH inférieur à son pKa. Par conséquent, une surface portant une charge plus négative adsorberait probablement moins de DCF, qui est chargé négativement à partir d'un pH d'environ 4,2 [18]. Étant donné que la quantité adsorbée n'a pas diminué de manière substantielle dans la fourchette de pH compris entre 7 et 9, on peut en déduire que l'interaction électrostatique ne constitue probablement pas la composante principale de l'interaction entre le DCF et l'H600 - 3N. Il convient donc d'explorer d'autres mécanismes possibles, tels que les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Filep et al. [19] ont montré que le diclofenac possède une forte capacité à former des liaisons hydrogène avec des sites accepteurs comme -NH, -OH et =O, capturant ainsi les atomes d'hydrogène des groupes -OH₂ et -OH, tandis que les espèces siloxanes présentent une composante hydrophobe substantielle et devraient donc réagir avec les cycles aromatiques [20].

III.3.3. Effet des différents matériaux sur l'adsorption du diclofénac

Nous avons entamé l'adsorption de diclofénac en utilisant comme adsorbant les solides halloysitiques obtenus avant et après traitement thermique et le traitement thermique combiné à l'attaque acide. Les matériaux considérés sont: H, H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N. Cette étude aura pour objectif la connaissance de l'effet de la modification des propriétés des solides halloysitiques sur la capacité d'adsorption du diclofénac.

Ces tests d'adsorption ont été réalisés en tenant compte du temps d'équilibre de 2 heures et une concentration initiale de diclofénac de 200 mg L⁻¹ et une concentration en adsorbant de 1 g L⁻¹. Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure III.8.

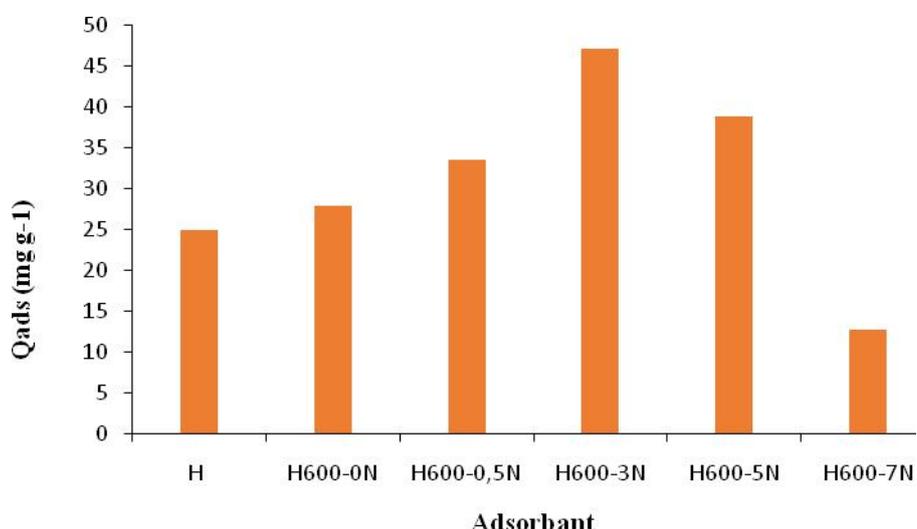


Figure III.8 : Quantité de diclofénac adsorbée sur les solides halloysitiques

Nous remarquons, sur la Figure III.8, que l'échantillon H600-3N présente la meilleure capacité d'adsorption tandis que l'échantillon H600-7N affiche la plus faible. Pour les étapes ultérieures de notre étude, nous nous contenterons uniquement des échantillons H, H600 et H600-3N.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, qui s'exprime en termes de taux de rétention du soluté en fonction du temps de contact, est l'une des caractéristiques les plus essentielles pour évaluer l'efficacité d'un processus d'adsorption [21]. La vitesse à laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint dépend à la fois de la vitesse de diffusion de l'adsorbant et de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé [22]. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est présentée dans la figure III.9.

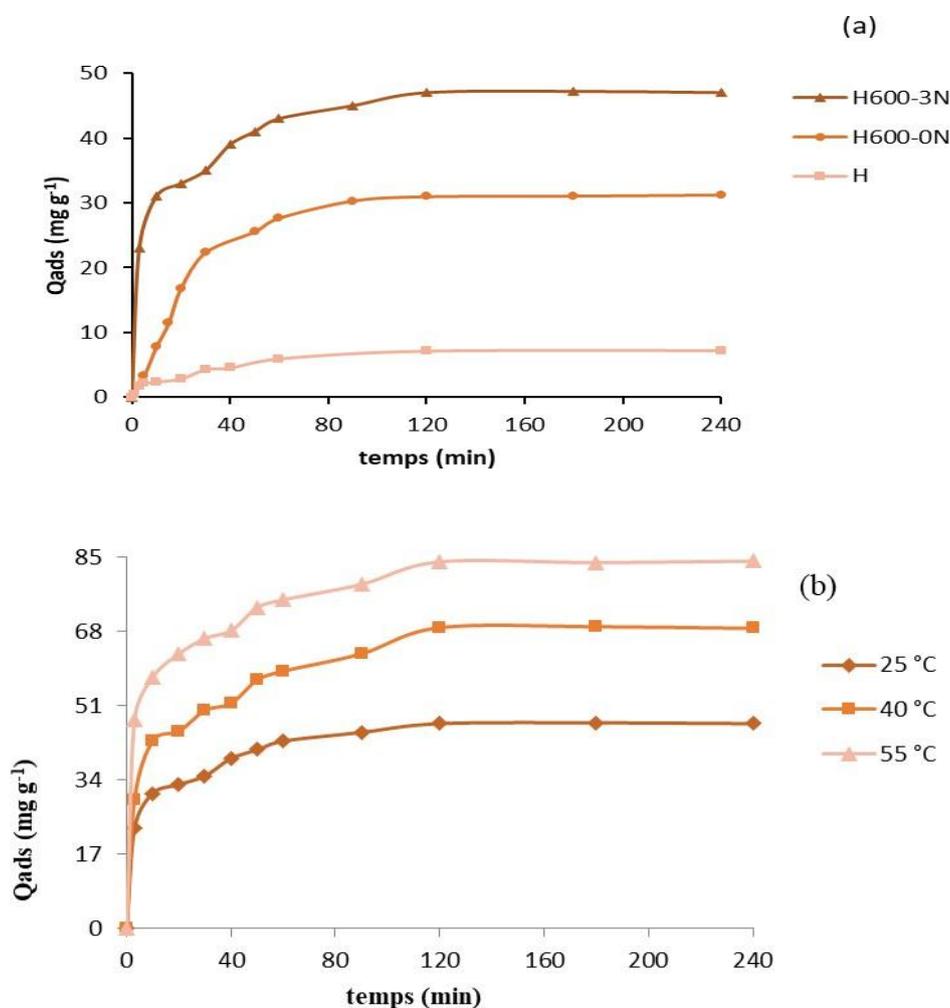


Figure III.9: Évolution de la quantité de diclofénac adsorbé en fonction du temps ; (a) : pour différents adsorbants à 25°C ; (b) pour H600-3N à 25, 40 et 55°C.

Initialement, les cinétiques des matériaux, H, H600 et H600-3N, étaient assez similaires, comme le montrent les courbes de la figure III.9 (a). Pendant les 20 premières minutes,

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

l'adsorption était très rapide, correspondant à l'élimination de 70% du DCF pour H600-3N, mais elle a ensuite ralenti et s'est stabilisée en raison de la disponibilité des sites d'adsorption facilement accessibles à la surface de H600-3N. Des températures plus élevées (figure III.9(b)), telles que 55°C, ont favorisé une adsorption plus importante que les températures inférieures telles que 40 et 25°C. La quantité maximale d'adsorption pour chaque cinétique est atteinte après 120 minutes quel que soit le matériau considéré. Ce temps semble suffisant pour atteindre l'équilibre dans plusieurs systèmes polluant/matériau, tels que RB5/dolomite [23], métal lourd/biosorbant [24], rouge Congo/halloysite [25], catéchol/matériau carbonaté [26].

Une analyse cinétique détaillée des données expérimentales a été réalisée à l'aide des quatre modèles cinétiques suivants: le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren [27], qui décrit l'adsorption comme une réaction du premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay [28-29], qui caractérise l'adsorption comme une réaction du second ordre, la diffusion intra-particulaire [30] et le modèle simplifié d'Elovich développé par Chien et Clayton en 1984 [31].

III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [27] repose sur l'hypothèse selon laquelle le taux d'adsorption d'un soluté en fonction du temps est directement proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à un moment donné t . Cette relation peut être exprimée par l'expression (III.2).

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (III.2)$$

A l'instant $t=0$, $Q_t=0$, en intégrant l'équation (III.1):

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Lorsque la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-premier ordre, la représentation graphique du $\text{log}(Q_e-Q_t)$ en fonction du temps donne une ligne droite avec une pente de $-k_1$. Les paramètres de linéarisation sont résumés dans le tableau III.3.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre

| Adsorbant | Modèle de pseudo-premier ordre | | | | |
|-----------|--------------------------------|--|---|-------------------------------------|----------------|
| | Température (°C) | Q _{exp} (mg g ⁻¹) | Q _{ecal} (mg g ⁻¹) | k ₁ (min ⁻¹) | R ² |
| H-brut | 25 | 7,1 | 4,8 | 0,028 | 0,958 |
| H600 | 25 | 31,0 | 26,9 | 0,032 | 0,956 |
| H600-3N | 25 | 47,1 | 30,9 | 0,015 | 0,944 |
| | 40 | 69 | 29,2 | 0,013 | 0,917 |
| | 55 | 84,2 | 31,9 | 0,012 | 0,967 |

La cinétique d'adsorption du diclofenac par le H-brut et H600-3N présente des valeurs de R² qui ne sont pas satisfaisantes, donc l'équation du pseudo-premier ordre s'avère inappropriée surtout pour H600-3N. Par ailleurs, les quantités adsorbées calculées (Q_{ecal}) étant considérablement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales (Q_{exp}). Par conséquent, le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas adapté pour cette cinétique.

III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Blancahrd [28] a représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre qui a été linéarisé par Ho et McKay [29]. Ce modèle décrit la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une fixation plus lente sur les sites à faible énergie [32]. En d'autres termes, ce modèle postule que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs que l'adsorbat occupe [33]. L'expression linéarisée par Ho et McKay est exprimée dans l'équation (III.3):

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (III.3)$$

En considérant qu'à l'instant t=0, Q_t = 0 et par intégration de l'équation III.3, on obtient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (III.4)$$

Où k₂ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg⁻¹ min⁻¹)

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (III.5)$$

h, Q_e et k₂ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

t/Q_t en fonction de t (Figure III.10). Les paramètres cinétiques sont résumés dans le tableau III.4.

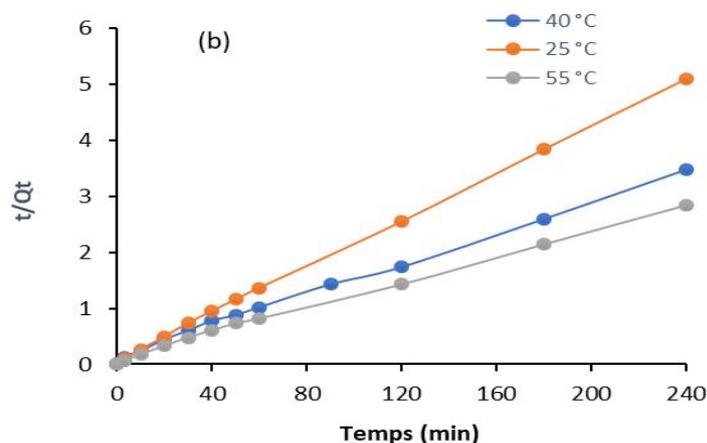


Figure III.10: Évolution de t/Q_t en fonction du temps et de température pour le H600- 3N.

L'évolution de t/Q_t en fonction du temps aboutit à une relation linéaire avec un coefficient de détermination $R^2 > 0,99$ pour l'adsorption de diclofénac sur H600-3N.

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

| Adsorbant | Modèle de pseudo-second ordre | | | | | |
|-----------|-------------------------------|---|---|--|--|-------|
| | T (°C) | $Q_{e\text{ cal}}$ (mg g ⁻¹) | $Q_{e\text{ exp}}$ (mg g ⁻¹) | h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | R^2 |
| H-brut | 25 | 5,6 | 7,1 | 0,22 | 0,039 | 0,975 |
| H600 | 25 | 35,7 | 31,0 | 1,54 | 0,043 | 0,975 |
| H600-3N | 25 | 48,5 | 47,1 | 7,30 | 0,003 | 0,996 |
| | 40 | 71,4 | 69 | 8,16 | 0,002 | 0,996 |
| | 55 | 85,5 | 84,2 | 13,87 | 0,002 | 0,998 |

Les résultats expérimentaux dans la figure III.10 et le tableau III.4 montrent un meilleur accord avec le modèle du pseudo-second ordre. Pour l'ensemble des échantillons le tracé de t/Q_t en fonction de t est linéaire avec des valeurs de $R^2 \geq 0,97$. D'un autre côté, les valeurs des quantités adsorbées calculées étaient en bonne concordance avec celles trouvées

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

expérimentalement. Pour H600-3N, l'erreur relative (%) entre $Q_e \text{ exp}$ et $Q_e \text{ cal}$ était inférieure à 4 %. Ce modèle a été bien appliqué à l'adsorption du DCF sur une bentonite et une zéolite [34]. Ce modèle stipule que le processus d'adsorption est régi par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La vitesse initiale d'adsorption, notée h , est plus prononcée pour l'échantillon H600-3N. A titre d'exemple, à 25 °C, sa valeur est de 0,22 mg g⁻¹ min⁻¹ pour H et de 7,30 mg g⁻¹ min⁻¹ pour H600-3N soit un rapport de 33,2 fois. Cela s'explique par le fait que les sites d'adsorption de H600-3N sont facilement accessibles aux molécules de diclofénac qui se fixent rapidement à la surface de H600-3N que l'halloysite brute. Liang et al. ont également utilisé ce modèle avec succès pour adsorber le diclofénac sur une chitosane [35].

III.4.3. Diffusion intra-particulaire

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [30] ont montré que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la quantité retenue d'un adsorbat (Q_t) varie de façon linéaire avec $t^{1/2}$, selon l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{III.6})$$

où k_{id} représente la constante de diffusion intra-particulaire (mg/g min^{1/2}) et C , l'ordonnée à l'origine, désigne l'épaisseur de la couche limite. En effet, une grande valeur de C signifie que la couche limite est épaisse.

La pente de la partie linéaire de la courbe Q_t en fonction de $t_{1/2}$ permet de déterminer la constante de diffusion k_{id} . Lorsque la droite passe par l'origine ($C = 0$), le processus d'adsorption est uniquement contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Dans le cas contraire, les deux mécanismes (diffusion intra-particulaire et diffusion externe des particules) contrôlent le processus d'adsorption. L'étude de cette équation permet donc de distinguer le mécanisme limitant l'adsorption et d'évaluer la cinétique du processus.

L'utilisation du modèle de diffusion intra-particulaire a nécessité la représentation graphique de Q_t en fonction de $t^{1/2}$. Ce tracé a donné trois segments linéaires distincts (figure III.11(a)), le segment central représentant le modèle de diffusion intra-particulaire (figure III.11(b)).

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

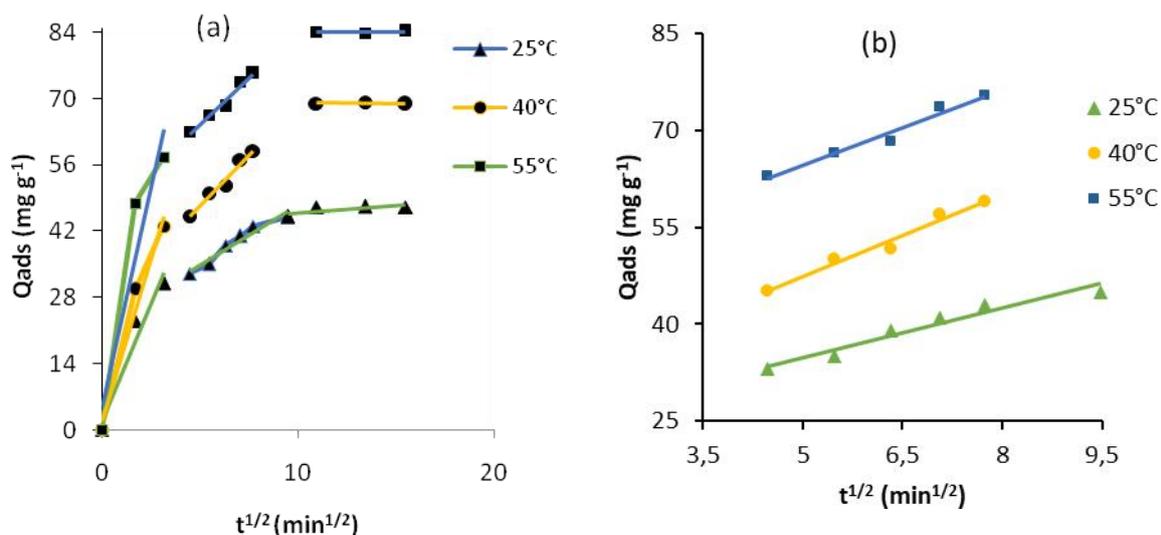


Figure III.11: Évolution de la quantité de diclofénac adsorbée par H600-3N en fonction de $t^{1/2}$

(a): indique les trois segments linéaires du processus de diffusion;

(b): indique la diffusion intra-particulaire; [diclofénac] = 200 mg L^{-1} et pH = 5,5.

Le Tableau III.5 rassemble les paramètres cinétiques associés au modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau III.5: Paramètres de diffusion intra-particulaire

| Diffusion intra-particulaire | | | | |
|------------------------------|--------|-------------------------|---|-------|
| Adsorbant | T (°C) | C ($mg \cdot g^{-1}$) | K_{id} ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$) | R^2 |
| H | 25 | 0,50 | 0,440 | 0,761 |
| H600 | 25 | 3,88 | 3,102 | 0,952 |
| H600-3N | 25 | 34,76 | 1,197 | 0,969 |
| | 40 | 26,22 | 4,238 | 0,976 |
| | 55 | 45,48 | 3,829 | 0,979 |

Le graphique de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour le H600-3N a donné trois segments de droite distincts (Figure III. 11 (a)) et le segment central représentant le modèle de diffusion intra-particulaire (Figure III.11 (b)), Les coefficients de détermination du second segment, présentés dans le Tableau III.5, sont supérieurs à 0,96. Ces valeurs confirment l'implication de la diffusion intra-particulaire. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine, C, fournissent une mesure de l'épaisseur de la couche limite, c'est-à-dire que plus les valeurs C sont élevées, plus l'influence de la couche limite est significative [36]. Pour une température d'adsorption de

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

55°C, la valeur de k_{id} est de 0,5 ; 3,90 et 34,8 $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ pour H, H600-0N et H600-3N, respectivement. Cela indique que le traitement thermique et la lixiviation acide affectent de manière importante les propriétés interfaciales de H600-3N, entraînant une influence accrue de la couche limite. Cette différence peut être attribuée à une combinaison de différents paramètres physiques, tels que la surface spécifique, la porosité qui influencent la diffusion intra-particulaire et contribuent à cette variation des constantes de vitesse.

III.4.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est fréquemment utilisé pour décrire un processus d'adsorption activée sur des adsorbants hétérogènes [31]. Son équation se présente comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{III.7})$$

Chien et Clayton [37] ont fait l'hypothèse que $\alpha\beta t$ est largement supérieur à 1 afin de simplifier l'expression.

À $t=0$, $Q_t=0$ et pour $t=t$, l'équation (III.7) se transforme comme suit :

$$Q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.8})$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

α : Vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g.mg^{-1})

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$ illustré sur la figure III.12.

Les paramètres tels que α , β et R^2 sont résumés dans le tableau III.6.

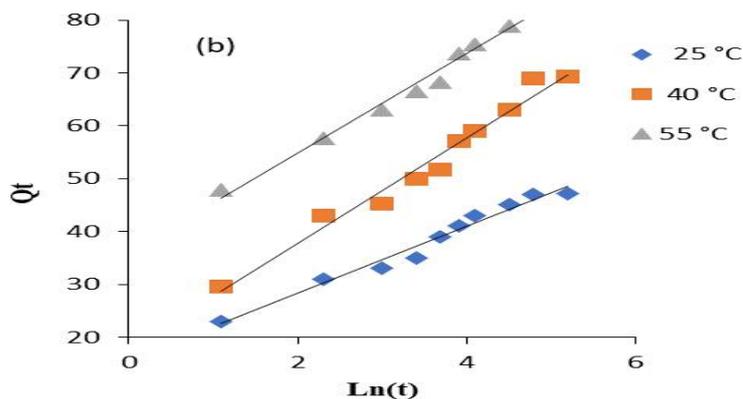


Figure III.12: Evolution de Q_t en fonction de $\ln(t)$ pour H600-3N

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Tableau III.6: Paramètres du modèle d'Elovich

| Adsorbant | Modèle d'Elovich | | | |
|-----------|------------------|--|-------------------------------|----------------|
| | Température (°C) | α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | β (mg g ⁻¹) | R ² |
| H | 25 | 1,51 | 0,785 | 0,906 |
| H600 | 25 | 2,89 | 0,125 | 0,931 |
| H600-3N | 25 | 73,03 | 0,16 | 0,981 |
| | 40 | 58,79 | 0,11 | 0,974 |
| | 55 | 30,09 | 0,10 | 0,975 |

Les coefficients de détermination très élevés pour le H600-3N confirment clairement l'applicabilité et la pertinence de ce modèle pour décrire le processus d'adsorption de diclofénac sur l'halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. De plus, on observe une diminution significative de α et β lorsque la température augmente. Cette réduction marquée de α peut facilement s'expliquer par une diffusion plus lente des molécules de diclofénac au sein de H600-3N à des températures plus élevées. Quant à la baisse de β , elle indiquerait logiquement une désorption réduite et moins efficace des molécules de diclofénac précédemment adsorbées, probablement en raison d'interactions accrues et de liaisons plus fortes entre le diclofénac et le H600-3N à des températures plus élevées.

III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du DCF par H, H600 et H600-3N aux températures 25, 40 et 55 °C sont représentées sur la figure III.13. Un temps d'agitation de 2 heures a été considéré, sur la base des résultats de l'étude cinétique qui a déterminé qu'un temps d'agitation de 2 heures était suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre le DCF et les matériaux argileux.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

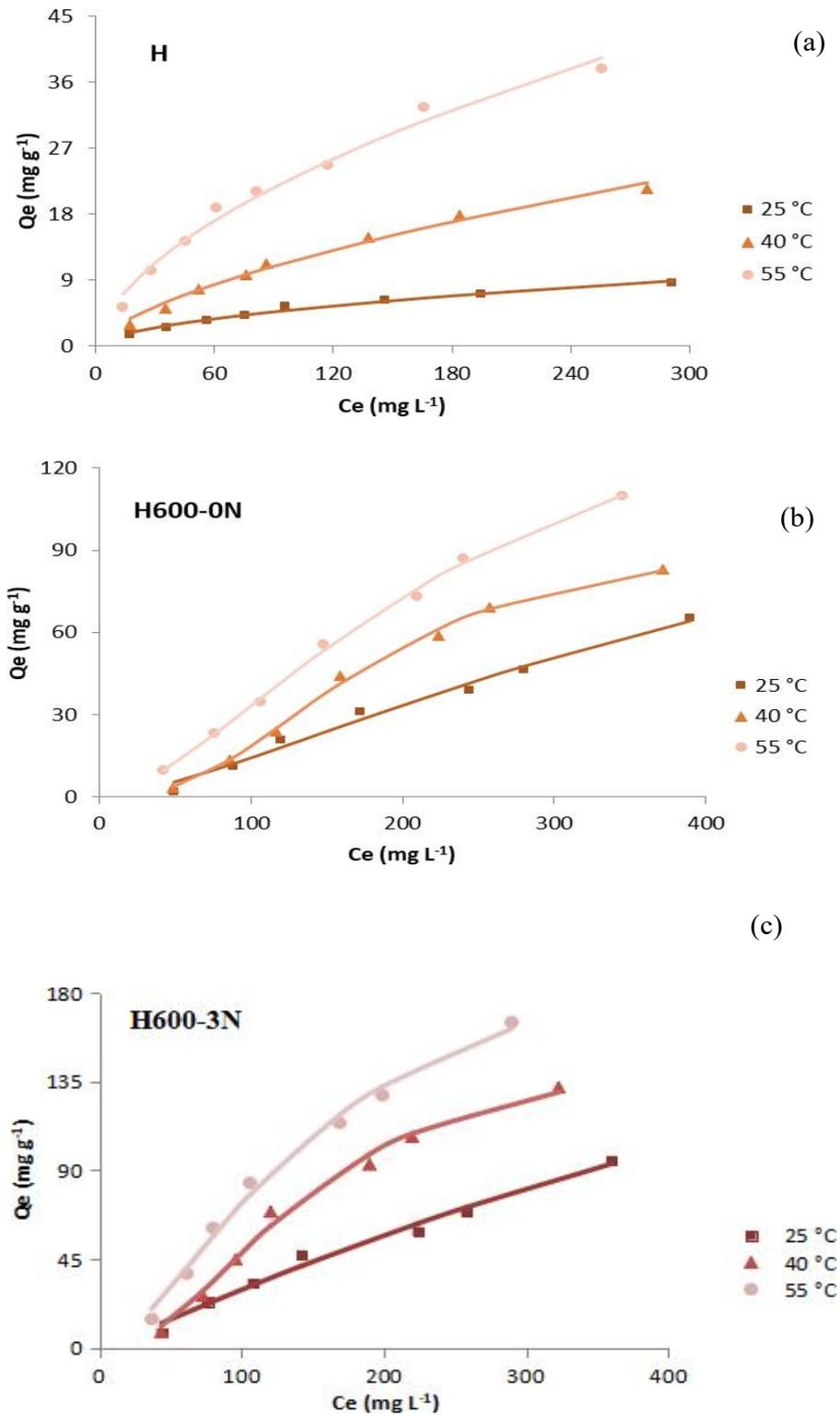


Figure III.13: Isothermes d'adsorption de diclofénac par (a): H ; (b): H600 et (c): H600-3N

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Les isothermes présentent une type L, ce qui indique clairement qu'il n'y a pas de compétition significative entre le DCF et les molécules d'eau pour l'occupation des sites d'adsorption disponibles sur les surfaces des matériaux, car la quantité de DCF adsorbée continue d'augmenter à mesure que la concentration de DCF augmente, même à des concentrations élevées, au lieu de se stabiliser ou de diminuer en raison de la compétition pour les sites. La quantité totale de DCF adsorbée augmente avec la hausse de la température pour tous les matériaux étudiés, H, H600-0N et H600-3N. Par exemple, à 25°C, H600-3N a adsorbé 95 mg g⁻¹ de DCF par gramme de matériau, tandis qu'à 55°C, la quantité de DCF adsorbée par H600-3N est de 165 mg g⁻¹. Cela montre clairement que l'efficacité d'adsorption de H600-3N s'améliore avec l'augmentation de la température, ce qui suggère fortement que le mécanisme d'interaction dans les systèmes composés de DCF et de H600-3N implique un processus activé par l'énergie thermique, avec une affinité et des interactions plus fortes entre le DCF et la surface de H600-3N à des températures plus élevées.

III.5.1. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est le processus par lequel la quantité de diclofénac adsorbée par des échantillons à une température donnée est mesurée par rapport à la concentration d'équilibre de diclofénac en solution. Cette affinité relative pour nos différentes halloysites, qui a été évaluée à une température constante de 55 °C, est représentée sur la figure III.14.

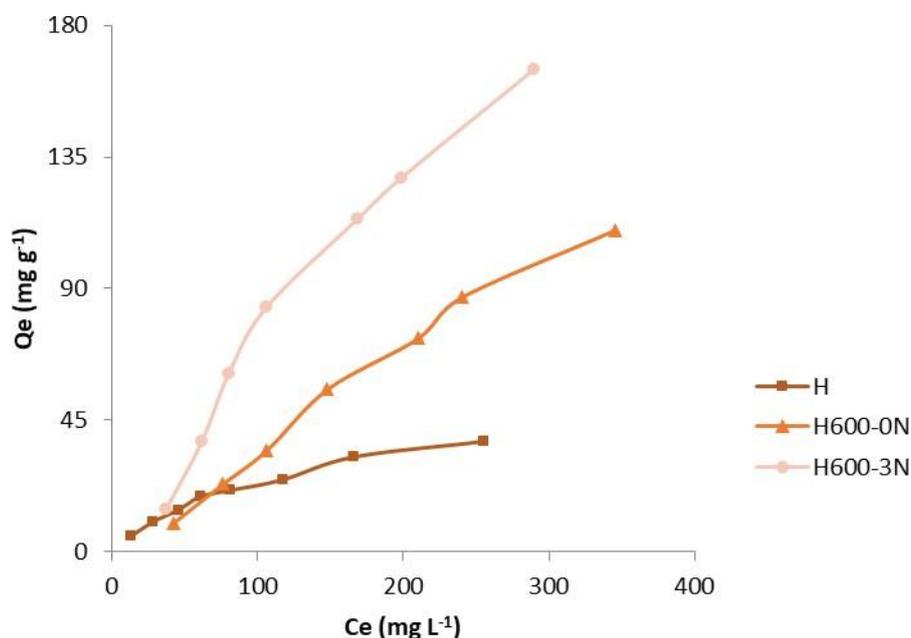


Figure III.14: Affinité d'adsorption du diclofénac sur H, H600-0N et H600-3N à 55°C.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

L'affinité de nos adsorbants pour le DCF à 55°C varie comme suit : H600-3N > H600 > H, ce qui est en accord avec la variation des propriétés texturales.

H600-3N et H adsorbent respectivement 165 et 37,9 mg g⁻¹, soit un rapport de 4,3. La capacité d'adsorption importante démontrée par H600-3N peut être en partie attribuée à sa surface spécifique significativement plus grande, qui est 434 m² g⁻¹ contre 63 m² g⁻¹ pour l'halloysite brute. Toutefois, la valeur de la surface spécifique n'explique pas pourquoi H600-0N (60,5 m² g⁻¹) adsorbe plus que H (figure III.14). Les caractéristiques chimiques ont également un impact significatif sur le processus d'adsorption. La déshydroxylation à 600°C (H600-0N) entraîne une surface plus réactive, tandis que la désalumination (H600-3N) provoque la formation de groupes silanols qui peuvent jouer un rôle essentiel dans l'adsorption du DCF.

III.5.2. Description des isothermes

Une analyse détaillée des isothermes d'équilibre a été effectuée en utilisant le modèle de Langmuir développé par Langmuir en 1918 [38] pour l'adsorption en monocouche, le modèle de Freundlich développé par Freundlich en 1906 [39] pour l'adsorption en multicouche, et le modèle de Redlich Peterson développé par Redlich Peterson en 1959 [40] pour décrire les systèmes hétérogènes.

III.5.2.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir [38] a proposé un modèle basé sur plusieurs hypothèses fondamentales: une surface aux sites d'adsorption bien définis et sans interaction, possédant une énergie équivalente. Les sites d'adsorption sont uniformément répartis sur la totalité de la surface. Les molécules adsorbées ne peuvent ni interagir ni diffuser à travers la surface. Tous les sites présentent la même affinité pour l'adsorption. On considère que la surface est saturée lorsque la monocouche est complétée de façon maximale. L'adsorption se produit de manière aléatoire et indépendante sur les sites vacants.

Dans le cadre de l'adsorption monomoléculaire, Langmuir suggère l'équation générale suivante (III.9) [38]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{KL.C_e}{1+KL.C_e} \quad (III.9)$$

Avec :

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1}).

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{III.10})$$

En traçant C_e/Q_e en fonction de C_e , on doit obtenir une droite dont la pente est $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine est $1/Q_m \cdot K_L$. Les détails relatifs à cette linéarisation sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

| Adsorbant | T (°C) | Q_m (mg g^{-1}) | K_L (L mg^{-1}) | Erm (%) | R^2 |
|-----------|--------|------------------------------|------------------------------|---------|-------|
| H-brut | 25 | -22,73 | - 0,003 | 61,9 | 0,99 |
| | 40 | - 52,63 | - 0,002 | 10,3 | 0,374 |
| | 55 | 10,1 | - 0,0044 | 24,6 | 0,778 |
| H-600 | 25 | -22,73 | -0,003 | 61,9 | 0,314 |
| | 40 | -52,53 | - 0,002 | 41,84 | 0,374 |
| | 55 | -166,67 | -0,0013 | 18,13 | 0,375 |
| H600-3N | 25 | -500 | -0,0005 | 16,22 | 0,062 |
| | 40 | -166,67 | - 0,0017 | 31,22 | 0,224 |
| | 55 | -1000 | - 0,00056 | 83,7 | 0,050 |

La pertinence de ce modèle est évaluée en fonction du coefficient de détermination, R^2 , ainsi que de l'erreur relative moyenne, Erm calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (\text{III.11})$$

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Avec :

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale.

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée.

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Il est évident que le modèle de Langmuir ne convient pas pour décrire l'adsorption du DCF sur les solides halloysitiques. Ceci est justifié par un coefficient de détermination, R^2 , particulièrement bas de 0,05 et une erreur Erm considérablement importante de 83,7%.

III.5.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose l'existence de divers sites d'adsorption, ayant chacun une énergie distincte, répartis selon une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette variabilité des énergies d'interaction s'attribue à une hétérogénéité des sites d'adsorption. L'équation de Freundlich ne stipule pas de limite d'adsorption, limitant ainsi son application aux solutions diluées. L'équation se formule comme suit [39]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.12})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}). C_e :

Concentration à l'équilibre (mg L^{-1}).

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g^{-1}).

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption. Des valeurs de n supérieures à 1 signalent une adsorption favorable, alors que des valeurs de n inférieures à 1 indiquent une adsorption limitée [41].

Quand l'adsorption est conforme au modèle de Freundlich, la représentation graphique de $\ln Q_e$ par rapport à $\ln C_e$ donne une droite dont la pente est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine est $\ln K_F$. Ce graphique est illustré dans la figure III.15, et les données associées à cette linéarisation sont regroupés dans le tableau III.8

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

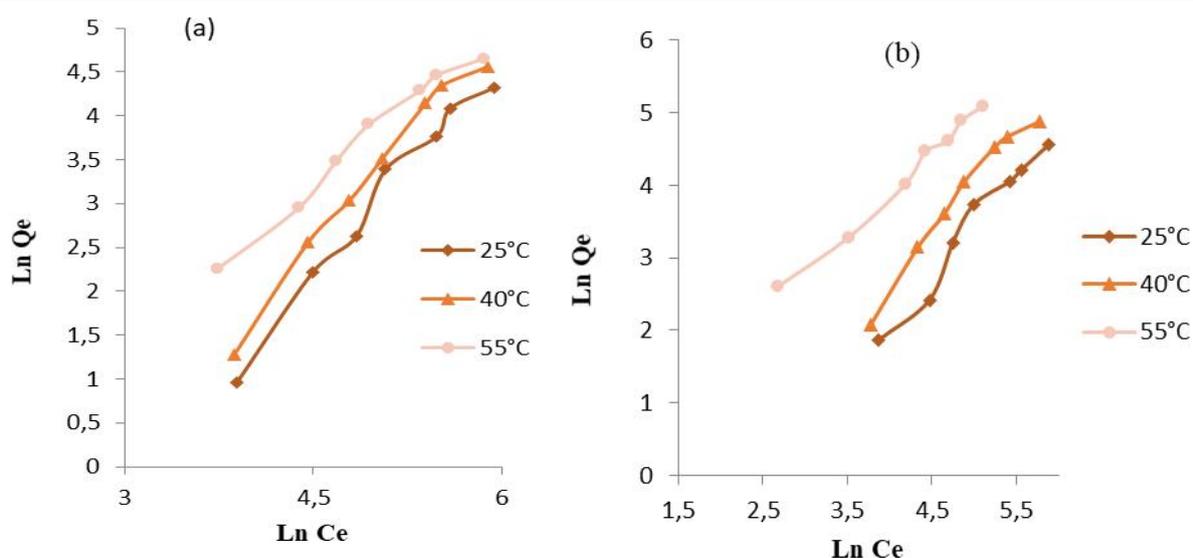


Figure III.15. Variation de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption du diclofénac sur (a): H et (b): H600-3N selon le modèle de Freundlich.

La variation de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ donne une droite dont le coefficient de détermination est supérieur à 0,96 et des erreurs relatives moyennes suffisamment faibles pour confirmer que le modèle de Freundlich caractérise idéalement l'isotherme d'adsorption du diclofénac par H, H600-0N et H600-3N.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

| Adsorbant | T (°C) | K_F | n | Erm (%) | R^2 |
|-----------|--------|--------|------|---------|-------|
| H-brut | 25 | 1,49 | 4,15 | 2,1 | 0,988 |
| | 40 | 0,024 | 0,95 | 8,9 | 0,990 |
| | 55 | 0,53 | 2,60 | 20,6 | 0,821 |
| H600-0N | 25 | 0,089 | 0,9 | 8,19 | 0,970 |
| | 40 | 0,0116 | 0,64 | 21,6 | 0,945 |
| | 55 | 0,078 | 0,79 | 1,3 | 0,950 |
| H600-3N | 25 | 0,56 | 1,15 | 4,1 | 0,985 |
| | 40 | 0,376 | 0,96 | 12,0 | 0,932 |
| | 55 | 1,087 | 1,11 | 9,6 | 0,957 |

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Le modèle de Freundlich ne permet pas de prédire correctement nos isothermes expérimentales. Une majorité des valeurs de R^2 sont inférieures à 0,98, tandis que certaines valeurs d'erreur relative sont supérieures à 10%. Cette divergence est justifiée par le fait que le volume de la phase adsorbée est limité par le volume de la porosité dans laquelle l'adsorption a lieu, contrairement à ce que prédit l'équation de Freundlich. Le modèle de Freundlich est utilisé pour représenter l'hétérogénéité des systèmes et la réversibilité de l'adsorption. De plus, les valeurs du paramètre n augmentent avec la température. L'évolution de ce coefficient en fonction de la température est remarquable. Étant donné que ce coefficient reflète l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être attribuée à la diversité énergétique des sites présents à l'intérieur des solides halloysitiques, répartis de manière hétérogène.

III.5.2.3. Le modèle de Redlich Peterson

Lorsque le mécanisme d'adsorption ne correspond pas parfaitement à l'un ou l'autre des systèmes de Langmuir et de Freundlich, Redlich Peterson [40] est souvent utilisée comme un intermédiaire. Ce modèle convient à la description des systèmes aussi bien homogènes qu'hétérogènes. Il offre l'avantage de pouvoir décrire à la fois les isothermes de Langmuir pour les systèmes homogènes et les isothermes de Freundlich pour les systèmes hétérogènes, au moyen d'une seule équation mathématique simple comportant trois paramètres ajustables. Le modèle de Redlich Peterson est encore largement utilisé pour la modélisation et l'interprétation des phénomènes d'adsorption dans divers milieux poreux grâce à sa flexibilité et sa capacité à s'adapter à diverses données expérimentales.

Son expression mathématique (III.13) est la suivante :

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e M}{1 + (K_{RP} C_e)^\beta} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg L^{-1}).

K_{RP} : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich Peterson (L mg^{-1}).

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

M : Quantité adsorbée maximale (mg g^{-1})

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Tableau III.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Redlich Peterson et Langmuir- Freundlich

| Adsorbant | T (°C) | K_{LF} (L g ⁻¹) | β | a_{LF} (mg L ⁻¹) | Erm (%) | R ² |
|---|--------|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|---------|----------------|
| H-brut | 25 | 1,5603 ^a | 0,469 ^b | 3,5235 ^c | 6,1 | 0,987 |
| | 40 | 2,8653 ^a | 0,38 ^b | 4,0996 ^c | 7,7 | 0,989 |
| | 55 | 6,4918 ^a | 0,444 ^b | 3,5321 ^c | 8,5 | 0,986 |
| H600 | 25 | 0,0206 | 1,4442 | 10 ⁻⁴ | 6,9 | 0,987 |
| | 40 | 3.10 ⁻⁴ | 2,4528 | 3.10 ⁻⁶ | 3 | 0,997 |
| | 55 | 0,0266 | 1,5946 | 2.10 ⁻⁴ | 2,4 | 0,993 |
| H600-3N | 25 | 0,199 | 1,1061 | 7.10 ⁻⁴ | 9,9 | 0,985 |
| | 40 | 0,0039 | 2,1254 | 2,5.10 ⁻⁵ | 4,8 | 0,992 |
| | 55 | 0,0642 | 1,6143 | 3.10 ⁻⁴ | 5,2 | 0,992 |
| ^a K_{RP} pour le modèle de Redlich Peterson ^b β pour le modèle de Redlich Peterson ^c a_{RP} pour le modèle de Redlich Peterson | | | | | | |

Les modèles de Redlich Peterson et de Langmuir-Freundlich impliquent trois paramètres et s'appliquent à l'adsorption hétérogène et homogène. Comme le montre le tableau III.9, ces modèles donnent une description appropriée de l'adsorption du DCF par H et H600-xN, respectivement. Le R² et E% étant respectivement $\geq 0,99$ et $< 10,0$ %. Le modèle de Redlich-Peterson convient parfaitement à l'adsorption de DCF par l'halloysite brute. A l'inverse, l'adsorption du produit pharmaceutique par H600-xN est parfaitement décrite par le modèle de Langmuir-Freundlich.

L'ajustement des paramètres K_{LF} , β et a_{LF} par le modèle de Langmuir-Freundlich et K_{RP} , β et a_{RP} par le modèle de Redlich-Peterson nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer aux isothermes expérimentales de H, H600 et H600-3N, respectivement. Un accord étroit a été trouvé entre les isothermes théoriques et expérimentales (Fig. III16). L'équation de Redlich-Peterson a également permis d'ajuster avec succès les isothermes d'adsorption du DCF par le composite LDH-biochar [42] et l'halloysite intercalée par HDTMA [43].

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

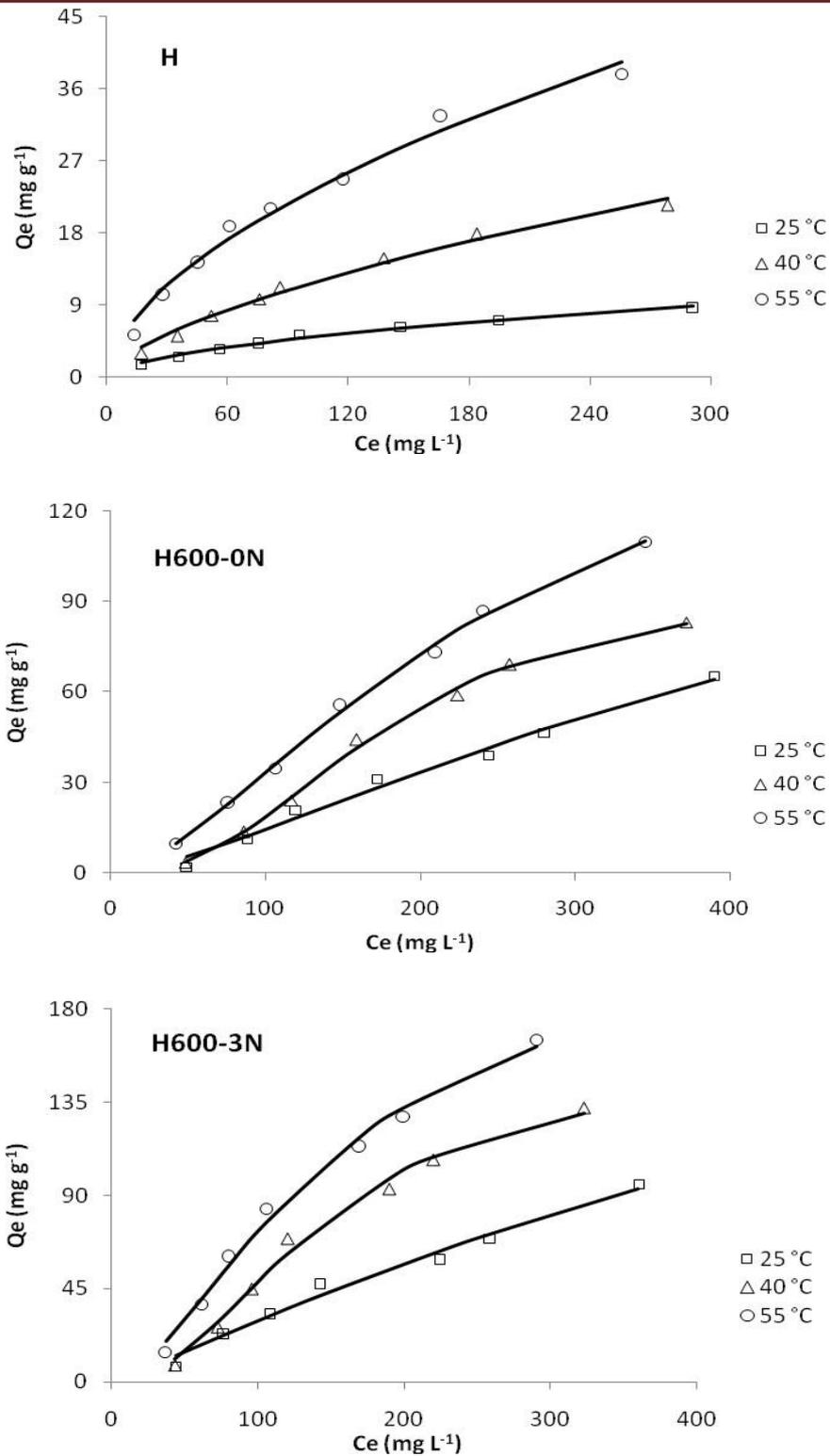


Figure III.16: Isothermes pour H (halloysite brute) : selon le modèle Redlich-Peterson (-) et les données expérimentales (\square ou Δ ou \circ); ; isothermes pour H600-0N et H600-3N : selon le modèle Langmuir-Freundlich (-) et les données expérimentales (\square ou Δ ou \circ); pH=5,5 et t=2h.

III.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS), donnent des indications sur la spontanéité d'une réaction. En règle générale, l'adsorption est toujours associée à un effet thermique [44]. Cet effet peut être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La valeur de ΔH permet de distinguer entre la chimisorption, qui implique une liaison chimique, et la physisorption, qui implique des forces de Van der Waals. Pour déterminer ces valeurs thermodynamiques, on se réfère à l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \left(- \Delta H^\circ / R.T \right) + \left(\Delta S^\circ / R \right) \quad (\text{III.13})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie standard (Joule mole⁻¹)

ΔS° : Entropie standard (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.14})$$

En traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déduire respectivement l'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS° . L'énergie libre de Gibbs standard, ΔG° , peut ensuite être déterminée à partir de la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.15})$$

La représentation graphique de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les deux échantillons est illustrée sur la figure III.17.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

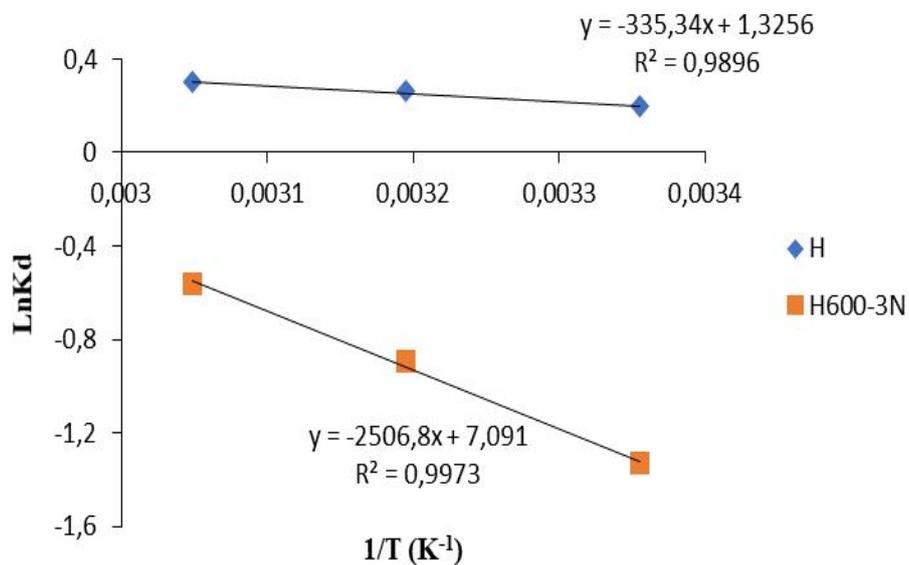


Figure III.17: Évolution de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Les graphiques de la figure III.17 nous ont permis d'obtenir les paramètres de linéarisation correspondant aux grandeurs thermodynamiques. Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau III.10.

Tableau III.10: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de diclofénac par H et H600-xN.

| Adsorbants | ΔH° (kJ mole ⁻¹) | ΔS° (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG° (KJ mole ⁻¹) | | |
|------------|---|---|---|---------|---------|
| | | | 25 °C | 40 °C | 55 °C |
| H | 55,21 | 0,21 | - 7,37 | - 10,52 | - 13,67 |
| H600 | 17,3 | 0,10 | -12,65 | -14,16 | -15,66 |
| H600-3N | 20,84 | 0,116 | -13,82 | -15,47 | -17,21 |

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Les valeurs de ΔG° négatives indiquent que l'adsorption du DCF par les matériaux argileux que se soit le brut ou modifiés se produit spontanément. Le meilleur adsorbant, qui est le H600-3N, a la plus petite valeur de ΔG° . Ceci montre que plus la température est élevée plus le processus a besoin de moins d'énergie. Lorsque la température passe de 25 à 55°C, les valeurs de ΔG° diminuent progressivement. Cette tendance met en évidence le fait que l'adsorption est de plus en plus favorable aux températures élevées qui favorisent l'activation accentuée des sites d'adsorption.

En outre, les valeurs positives de ΔH° signifient que le processus d'élimination du DCF est à la fois endothermique et de nature physique, car ces valeurs restent inférieures à 84 kJ mol [45]. La valeur de ΔH° est utile pour différencier les forces liées à l'adsorption physique, comme la liaison hydrogène, qui a une valeur de 4 à 17 kJ mol⁻¹ [46], et les interactions hydrophobes, qui ont une valeur inférieure ou égale à 4 kJ mol⁻¹ [47]. Les valeurs ΔH° observées pour H600-3N indiquent que la liaison hydrogène et les interactions hydrophobes sont impliquées dans le processus d'adsorption. Précédemment, ces deux interactions ont été impliquées dans l'adsorption du cristal violet par l'halloysite traitée thermiquement et lessivée par l'acide [48]. Les valeurs positives de ΔS° indiquent un désordre plus grand à l'interface entre le solide argileux et la solution de DCF. Cet accroissement du désordre est dû à la présence de molécules d'eau adsorbées à la surface du solide. Ces molécules d'eau forment une couche intermédiaire entre le solide et la solution, empêchant un contact direct entre les ions de la solution et les atomes de surface du solide. L'énergie nécessaire, pour désorber ces molécules d'eau est représentée par l'enthalpie libre de dissolution ΔS° . Plus cette énergie est élevée, plus les interactions eau-solide sont fortes et plus le désordre à l'interface est important.

III.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

L'efficacité d'adsorption du H600-3N pour le DCF a été comparée à celle de divers autres matériaux (tableau III.11)

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

Tableau III.11: Comparaison des capacités d'absorption du DCF pour différents adsorbants.

| Adsorbants | Qads (mg g ⁻¹) | Référence |
|--|----------------------------|-------------|
| Argile montmorillonite à piliers de Ti activée | 23,05 | [49] |
| Film à base d'alginate/carbone | 29,90 | [50] |
| ZnFe ₂ O ₄ /chitosan | 45,05 | [51] |
| Tamis moléculaires octaédriques de manganèse | 48,30 | [52] |
| Organobentonite | 91,13 | [53] |
| Nanosheets d'oxyde de graphène | 128,94 | [54] |
| H600-3N | 165 | Cette étude |
| Halloysite DD3 | 37,9 | Cette étude |

Une quantité adsorbée de 165 mg g⁻¹ par le H600-3N est significativement plus élevée que celle adsorbée par d'autres adsorbants tels que la montmorillonite à piliers, l'alginate/carbone, l'organobentonite et l'oxyde de graphène. Cette comparaison montre que le H600-3N a un fort potentiel pour l'adsorption du DCF. Le H600-3N présente donc une efficacité d'adsorption du DCF supérieure grâce à sa structure poreuse développée et sa grande surface spécifique qui permettent une meilleure accessibilité des sites d'adsorption. Ses propriétés physico-chimiques en font un adsorbant prometteur pour le traitement des effluents contenant ce polluant émergent qui est le diclofénac. Le H600-3N pourrait ainsi constituer une alternative intéressante et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées.

III.8. ETUDE PAR FTIR

Les résultats obtenus durant le processus d'adsorption du diclofénac ont montré que la plus grande capacité d'adsorption est attribuée au solide H600-3N. Dans le but de connaître le mécanisme par lequel s'est produite l'interaction diclofénac-H6003N, nous avons effectué une analyse par FTIR. Les spectres FTIR de H600-3N, DCF et H600-3N chargé en DCF sont présentés dans la figure III.18.

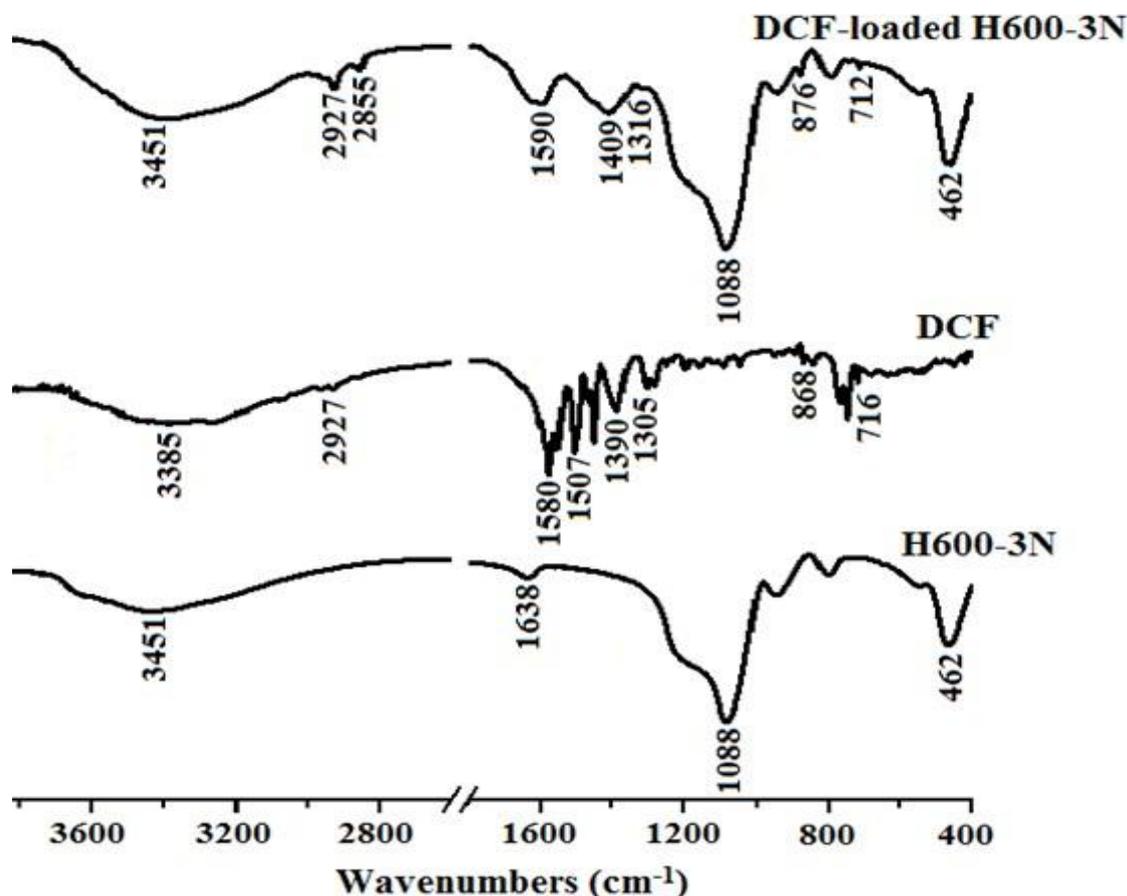


Figure III.18: Spectres FTIR du H600-3N, du DCF et du H600-3N chargé en DCF.

Le spectre de l'échantillon H600-3N montre une large bande entre 3100 et 3700 cm^{-1} avec un maximum à 3451 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupes fonctionnels silanols SiO-H [55]. L'étendue de cette bande s'explique par la formation de nombreux groupes silanols au sein de l'échantillon due au phénomène de désalumination par l'attaque acide. La bande à 1638 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison H-O-H présente dans les groupes silanols. Les bandes à 1088 cm^{-1} et 462 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons covalentes SiO présentes dans les groupes silanols [55]. Les bandes à 1088 cm^{-1} et 462 cm^{-1} sont aussi attribuées aux modes d'élongation et de déformation, respectivement, des ponts siloxanes Si-O-Si formés entre les atomes de silicium et d'oxygène [56].

L'analyse du spectre FTIR montre que le traitement thermique à 600°C et l'attaque acide avec le HCl a conduit à la formation de nombreux groupements silanols en surface de l'échantillon H600-3N, due au phénomène de désalumination.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

La répartition des pics de DCF est la suivante: 3385 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison N-H de l'amine secondaire $\nu_{\text{N-H}}$; quant à l'élongation asymétrique de la liaison CH_2 $\nu_{\text{C-H}}$, elle est située à 2927 cm^{-1} . D'autres bandes notables se situant à 1580 et 1390 cm^{-1} et qui correspondent à la fréquence de vibration d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons COO^- des ions carboxyliques. La bande à 1507 cm^{-1} rapportée à l'élongation du cycle C-C $\nu_{\text{C-C}}$; celle à 1305 cm^{-1} est attribuée à la déformation hors du plan de la liaison NH et la déformation dans le plan du cycle CH. Les bandes à 868 et 716 cm^{-1} correspondent à la déformation hors du plan du noyau aromatique CH). L'indexation détaillée des bandes de DCF a été réalisée à partir de différentes références [57,58].

Après adsorption de DCF, d'importantes modifications se sont produites (Fig.III.17, H600-3N chargé de DCF). Certains pics apparaissent, d'autres disparaissent et d'autres encore deviennent moins intenses. L'étude de ces changements par FTIR a fait l'objet de nombreuses recherches sur le mécanisme d'interaction entre le DCF et divers matériaux [59,60]. L'apparition des bandes à 2927, 2855 et 712 cm^{-1} , dues aux vibrations d'élongation et de basculement asymétriques et symétriques de CH_2 , a été confirmée par l'étude FTIR, démontrant l'interaction du DCF avec le H600-3N. La bande à 3451 cm^{-1} augmente en intensité, ce qui suggère la participation des groupes silanols. Son élargissement indique également l'existence d'une liaison hydrogène. La fixation des molécules de DCF sur la surface H600-3N est à nouveau confirmée par l'apparition de pics à 1580 et 1390 cm^{-1} .

(DCF), qui diminuent en intensité et se déplacent vers 1590 et 1409 cm^{-1} , respectivement, indiquant l'implication de l'anion carboxylate du DCF dans le processus d'adsorption. Les bandes à 716, 868 et 1305 cm^{-1} , relatives au DCF, changent d'intensité et se déplacent vers 712, 876 et 1316 cm^{-1} , après l'adsorption, ce qui indique que les noyaux benzéniques sont impliqués dans l'adsorption du DCF.

III.9. MECANISME D'INTERACTION

D'après l'analyse FTIR réalisée avant et après l'adsorption, le mécanisme d'interaction impliquerait principalement deux interactions: la liaison hydrogène et les interactions hydrophobes, également appelées liaisons hydrophobes. La liaison hydrogène a lieu entre l'atome d'hydrogène d'un groupe silanol et la charge négative de l'anion carboxylate (COO^-). Cette hypothèse est confirmée par l'élargissement et l'intensification de la bande à 3451 cm^{-1}

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

de la vibration SiO-H ainsi qu'une diminution de l'intensité des bandes COO⁻ et leur décalage vers 1590 et 1409 cm⁻¹. Lorsque l'hydrogène est impliqué dans une liaison chimique, l'élargissement et l'intensification de sa bande après l'adsorption confirment son implication dans la liaison hydrogène [61].

Une étude infrarouge a également confirmé l'implication des anions carboxylates du DCF dans une interaction électrostatique avec l'HDTMA-halloysite [43,62], montrant que la liaison hydrogène entre l'oxygène du groupe carboxylate et l'hydroxyle du groupe phénolique contribue également à l'adsorption du DCF. L'existence d'une liaison hydrogène est confirmée par la valeur de l'enthalpie obtenue pour H600-xN. Les valeurs positives de ΔH° d'environ 20 kJ mol⁻¹ (Tableau III.10) suggèrent fortement une liaison hydrogène, comme rapporté précédemment [46].

L'analyse FTIR (Figure III.18) a également révélé la contribution des cycles aromatiques et des fonctions siloxanes dans le mécanisme d'interaction. Les bandes à 716, 868 et 1305 cm⁻¹ attribuées à la déformation de CH du noyau aromatique varient en intensité et se déplacent après l'adsorption, ce qui suggère que les noyaux benzéniques interagissent. De même, les bandes à 1088 et 462 cm⁻¹ sont perturbées après l'adsorption avec une augmentation significative de leur intensité, ce qui confirme l'implication d'espèces siloxanes pendant l'adsorption. Les espèces siloxanes et les cycles aromatiques présentent tous deux des caractéristiques hydrophobes [20] de sorte qu'une liaison hydrophobe se crée entre eux.

La composante hydrophobe désigne les faibles interactions de surface résultant des forces de van der Waals [47]. La dispersion de ces forces est la plus faible et l'interaction dominante a lieu entre deux molécules non polaires. Les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle ont montré que le benzène se lie à la surface de siloxane d'une kaolinite par des interactions de dispersion [63].

Suriyanon et al [64] ont montré que des interactions hydrophobes significatives se produisent entre les molécules de DCF et les matériaux poreux à base de silice. Ces interactions sont favorisées par une augmentation de la température, conformément à l'évolution en fonction de la température de la quantité adsorbée de DCF par le H600-3N. Sachant que dans chaque nanotube d'halloysite, la surface extérieure est composée d'unités de siloxane (Si-O-Si) [66], des interactions hydrophobes se produisent à la surface de ces nanotubes entre ces unités et les noyaux aromatiques. Sur cette base, nous proposons le schéma suivant pour décrire l'interaction du DCF avec le H600-3N (Fig. III.19).

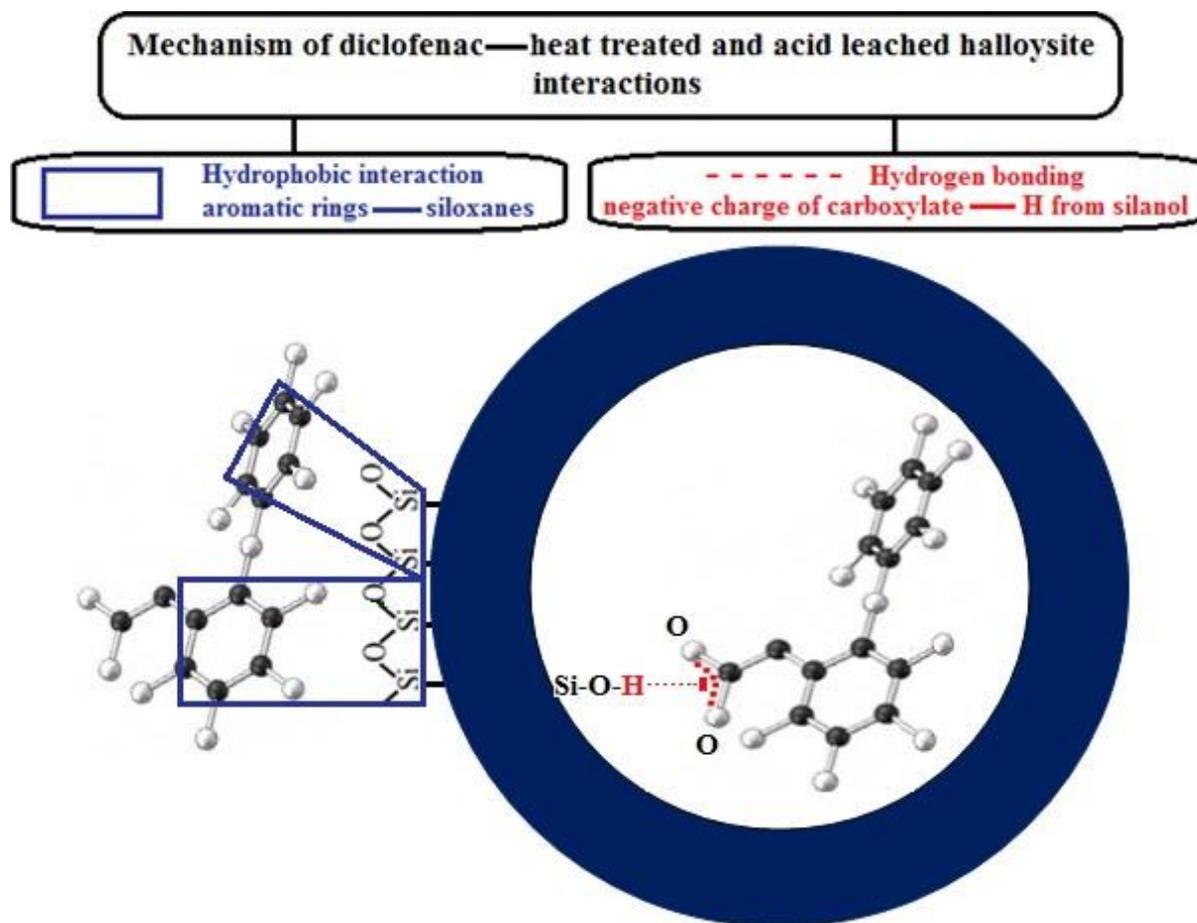


Figure III.19: Interactions diclofénac - halloysite traitée thermiquement et lixiviée à l'acide.

III.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exploré la capacité de l'halloysite, modifiée par traitement thermo-chimique à adsorber le diclofénac. L'analyse par spectrophotométrie UV/Vis a permis de déterminer la longueur d'onde caractéristique de diclofénac et qui est située à 275 nm. Après optimisation, nous avons opté pour les paramètres: pH=5,5; temps de contact=2 h et un ratio solide/solution=1g L⁻¹.

L'adsorption du DCF se déroule rapidement durant les vingt premières minutes pour H, H600-0N et H600-3N. Les courbes tendent, ensuite, vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 2 heures. Dans le but de déterminer le mécanisme régissant le processus d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés L'adsorption du DCF concorde idéalement avec le

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

modèle de pseudo second ordre. Ce modèle indique que l'adsorption dépend de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'applicabilité de modèle d'Elovich a été confirmée par les valeurs de R^2 importantes obtenues pour H600-3N. Les valeurs des paramètres α et β ont toutes deux diminué avec l'augmentation de la température. La diminution de α pourrait s'expliquer par une diffusivité plus lente des molécules de DCF, tandis que la diminution de β indiquerait une désorption plus faible des molécules d'adsorbat à des températures élevées, probablement causée par une forte interaction DCF-H600-3N.

Les courbes d'isothermes obtenues sont en forme de L. Le solide H600-3N présente une meilleure affinité que H600-0N et H, la capacité d'adsorption remarquable de H600-3N peut être en partie attribuée à sa surface spécifique nettement plus élevée, qui s'élève à $434 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ contre $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour l'halloysite non traitée.

Les isothermes expérimentales ont été adéquatement ajustées par l'isotherme de Redlich Peterson pour H et Langmuir Freundlich pour H600-xN. Selon l'analyse thermodynamique, il a été constaté que l'adsorption de DCF est un processus endothermique, spontané et physique. Les valeurs positives de ΔS° indiquent une augmentation du désordre à l'interface entre le solide et la solution.

Selon les résultats de l'étude de FTIR de H600-3N chargé de DCF, il a été observé que DCF et le H600-3N interagissent principalement à travers deux composantes importantes: la liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du silanol et l'anion carboxylate chargé négativement de DCF, ainsi que les interactions hydrophobes entre les entités -Si-O-Si- et les noyaux aromatiques du DCF.

Au final, durant cette étude, nous avons testé tous les solides halloysitiques (H600-0N ; H600-0,5N; H600-3N ; H600-5N et H600-7N) ainsi que le brut. Parmi ces derniers, le H600-3N s'avère le meilleur adsorbant. Cette grande capacité d'adsorption est due à ses propriétés texturales à savoir sa surface spécifique et sa porosité. Néanmoins, si nous le comparons avec le H600-5N, ce dernier possède la plus grande surface spécifique mais avec une capacité d'adsorption moindre. L'adsorption de DCF a été régie par une interaction hydrophobe et une liaison hydrogène (hydrophile). Entre le H600-5N et le H600-3N, ce dernier présente le caractère le plus hydrophile et figure parmi les matériaux les plus hydrophobes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Ferrari, N. Paxéus, R.L. Giudice, A. Pollio, J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359–370.
- [2] D. P. Pacheco, Y.J. Manrique, F. Martínez, Thermodynamic study of the solubility of ibuprofen and naproxen in some ethanol+ propylene glycol mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 262 (2007) 23-31.
- [3] M.K. Okumura, M. Ogawa, K. Okumura, Y. Sugibayashi, M. Morimoto, "Skin permeability of water-soluble drugs, *Chem. Pharm. Bull*, 37 (1989)1404-1406.
- [4] S.C. Monteiro, A. B. Boxall, Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol*, 202 (2010) 53-154
- [5] C. Zhu, L. Jiang, T. M. Chen, K. K. Hwang, A comparative study of artificial membrane permeability assay for high throughput profiling of drug absorption potential, *European J. Med. Chem.* 37 (2002) 399-407.
- [6] A. Pal, K.Y. Gin, A.Y. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 6062-6069.
- [7] B.M. Souza, M.W. C. Dezotti, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 448-457.
- [8] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R. D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac, *Aquat. Toxicol.* 68 (2004) 141-150.
- [9] B. Ferrari, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, J. Garric, Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55 (2003) 359- 370.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [10] V. Hallare, H.R. Köhler, R. Triebkorn, Developmental toxicity and stress protein responses in zebrafish embryos after exposure to diclofenac and its solvent, DMSO, *Chemosphere* 56 (2004) 659-666.
- [11] J.L. Oaks, M. Gilbert, M.Z. Virani, R.T. Watson, C.U. Meteyer, B.A. Rideout, H.L. Shivaprasad, S. Ahmed, M. J. Iqbal Chaudhry, M. Arshad, S. Mahmood, A. Ali, A. Ahmed Khan, Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*. 427 (2004) 630-633.
- [12] H. Yokota, K. Higashi, E. Hanada, E. Matsuzaki, Y. Tsuruda, T. Suzuki, E. Nakano, S. Eguchi, Recovery from reproductive and morphological abnormalities in medaka (*Oryzias latipes*) following a 14-day exposure to diclofenac, *Environ. Toxicol. Chem.* 36 (2017) 3277–3283.
- [13] D.L. Pavia , G.M. Lampman, G.S. Kriz , J.R. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*. Cengage Learning, Belmont (2013)..
- [14] M. Azougagh, M. Elkarbane, K. Bakhous, S. Issmaili, A. Skalli, S. Iben Moussa, B. Benaji, Développement et validation d’une nouvelle méthode indicatrice de stabilité par UPLC pour la détermination de sept impuretés de diclofenac dans plusieurs formes pharmaceutiques, Morocco, 2016.
- [15] A. Aguera, L.A. Perez Estrada, I. Ferre, E.M. Thurman, S. Malato, A.R. Fernandez-Alba, Application of time-of-flight mass spectrometry to the analysis of phototransformation products of diclofenac in water under natural sunlight. *J. Mass Spectrom.* 40 (2005) 908–915.
- [16]
- [17] M. Khelifa, S. Mellouk, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *Micropor. Mesopor. Mater.* 348 (2023) 112412.
- [18] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott and A. Khelifa, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230–236.
- [19] J.I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos and E. Padilla-Ortega, *Clays Clay Miner.* 66 (2018) 515–528.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [20] T. Filep, L. Szabo, A. Kondor, G. Jakab and Z. Szalai, Evaluation of the effect of the intrinsic chemical properties of pharmaceutically active compounds (PhACs) on sorption behaviour in soils and goethite, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 215 (2021) 112120.
- [21] J.F. Lambert, in *Developments in Clay Science*, edited by R. Schoonheydt, C. Johnston and F. Bergaya (Elsevier, Amsterdam, (2018) 195–253.
- [22] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water. SA.* 29 (2003) 147.
- [23] V. Bernal, L. Giraldo, J. C. Moreno-Pirajan, Adsorption of Pharmaceutical Aromatic Pollutants on Heat-Treated Activated Carbons: Effect of Carbonaceous Structure and the Adsorbent–Adsorbate Interactions, *ACS Omega* 5 (2020) 15247–15256.
- [24] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies. *Desalination and Water Treatment.* 56 (2014) 695–708.
- [25] N.E.H. Larbi, D.R. Merouani, H. Aguedal, A. Iddou, A. Khelifa, Removal of Heavy Metal Cd(II) and Al(III) from Aqueous Solutions by an Eco-Friendly Biosorbent. *Key Engineering Materials*, 800 (2019) 181–186.
- [26] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 4253-4260.
- [27] A. Khalifa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Sci. Technol.* 77(7) (2018) 1920-1930.
- [28] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Handlinge.* 24 (1898) 1–39.
- [29] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18 (1984) 1501–1507.
- [30] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [31] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–60.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [32] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 140 (2008) 114–131.
- [33] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [34] G. Rivard, Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines, mémoire de maîtrise, Université de Québec, 2011.
- [35] M. Obradović, A. Daković, D. Smiljanić, M. Ožegović, M. Marković, G.E. Rottinghaus, J. Krstić, Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Micropor. Mesopor. Mat.* 335 (2022) 111795.
- [36] X.X. Liang, A.M. Omer, Z.H. Hu, Y.G. Wang, D.Yu, X.K. Ouyang, Efficient adsorption of diclofenac sodium from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized chitosan. *Chemosphere.* 217 (2018) 270–278.
- [37] N.K. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study. *Dyes Pigm.* 51(2001) 25–40.
- [38] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *SSSA J.* 44 (1980) 265–268.
- [39] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [40] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–471.
- [41] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *Phys. Chem.* 63 (1959) 1024-1033.
- [42] W.J. Massechelein, Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [43] P. Vanessa, S. Lins, D. Carlos, A. Honjo, J. Leandro, G. Luiz, A. Yazidi, A. Erto, C. Lucia, D. Paiva, S. Zanta, L. Meili, Adsorption of a non-steroidal anti-inflammatory drug onto mgal/ldh-activated carbon composite - experimental investigation and statistical physics modeling, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 586 (2020) 124217.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [44] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route : performance and mechanism. *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125226.
- [45] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [46] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V.K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA–chitosan-MWCNT nano-composite., *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 189–198.
- [47] Y. Xu, X. Yu, B. Xu, D. Peng, X. Guo, Sci. Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms, *Total Environ.* 753 (2021) 141891.
- [48] M. Keiluweit, M. Kleber, *Molecular-Level Interactions in Soils and Sediments: The Role of Aromatic π -Systems.*, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3421–3429.
- [49] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction. *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656.
- [50] M. Chauhan, V.K. Saini, S. Suthar, Ti-pillared montmorillonite clay for adsorptive removal of amoxicillin, imipramine, diclofenac-sodium, and paracetamol from water. *J. Hazard. Mater.* 399 (2020) 122832.
- [51] M.S. Shamsudin, S.F. Azha, L. Sellaoui, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, S. Ismail, Performance and interactions of diclofenac adsorption using Alginate/Carbon-based Films: Experimental investigation and statistical physics modelling. *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 131929.
- [52] Z. Li, S. Yahyaoui, M. Bouzid, A. Erto, G.L. Dotto, Interpretation of diclofenac adsorption onto ZnFe₂O₄/chitosan magnetic composite via BET modified model by using statistical physics formalism. *J. Mol. Liq.* 327 (2020) 114858.
- [53] M. Wu, H. Deng, J. Shi, Z. Wang, Transition element doped octahedral manganese molecular sieves (Me-OMS-2) as diclofenac adsorbents. *Chemosphere.* 258 (2020) 127120.

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [54] D.B. França, P. Trigueiro, E.C. Silva Filho, M.G. Fonseca, M. Jaber, Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. *Chemosphere*. 242 (2020) 125109.
- [55] A.C. Sestito Guerra, M. Barbosa de Andrade, T.R. Tonial dos Santos, R. Bergamasco, Adsorption of sodium diclofenac in aqueous medium using graphene oxide nanosheets, *Environ. Technol.* 42 (2021) 2599–2609.
- [56] E. Abdullayev, A. Joshi, W. Wei, Y. Zhao, Y. Lvov, Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum ,Oxide ACS. *Nano* 6 (2012) 7216–7226
- [57] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. *Water Res.* 39 (2005) 922–932
- [58] A. Jubert, N.E. Massa, L.L. Tévez and N.B. Okulik, Vibrational and theoretical studies of the non-steroidal anti-inflammatory drugs Niflumic [2-3((3-trifluoromethyl)phenylamino)-3-pyridinecarboxylic acid]; Diclofenac [[2-(2,6-dichlorophenyl)amino]-benzeneacetic acid] and Indometacin acids [1-(4-chlorobenzoyl)-5-methoxy-2-methyl-1H-indole-3-acetic acid], *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 161–178.
- [59] B.D. Mistry, *Handbook of Spectroscopic Data Chemistry* (Oxford Book Company, Jaipur, India, (2009).
- [60] S. Li, Y. Gan, S. Jalil Shah, R. Wang, W. Gong, R. Wei, H. Ji, Z. Zhao, Z. Zhao, Engineering NSAIDs imprinted UiO-66s for markedly enhanced adsorption of coexisting diclofenac sodium and Cu(II) and their synergistic adsorption mechanism. *Chem. Eng. J.* 426 (2021) 131440.
- [61] R. Zhao, H. Zheng, Z. Zhong, C. Zhao, Y. Sun, Y. Huang, X. Zheng, Efficient removal of diclofenac from surface water by the functionalized multilayer magnetic adsorbent: kinetics and mechanism. *Sci. Tot. Environ.* 760 (2021) 144307.
- [62] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation* Elsevier, Waltham, MA, (2011).

CHAPITRE III : ADSORPTION DE DICLOFENAC

- [63] P.V. Viotti, W.M. Moreira, O.A.A. dos Santos, R. Bergamasco, A.M.S. Vieira, M.F. Vieira, Diclofenac removal from water by adsorption on *Moringa oleifera* pods and activated carbon: Mechanism, kinetic and equilibrium study, *J. Clean. Prod.* 219 (2019) 809–817.
- [64] E.R. Johnson, A. Otero-de-la-Roza, Adsorption of Organic Molecules on Kaolinite from the Exchange-Hole Dipole Moment Dispersion Model. *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 5124–5131
- [65] N. Suriyanon, P. Punyapalakul, C. Ngamcharussrivichai, Mechanistic study of diclofenac and carbamazepine adsorption on functionalized silica-based porous materials. *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 208–218.
- [66] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rpssognol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism. *Chem. Pap.* 73 (2019) 131–139.

CHAPITRE IV: PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

IV.1. INTRODUCTION

Les produits pharmaceutiques sont devenus des polluants environnementaux émergents en raison de leur impact potentiel sur les humains, les animaux et les micro-organismes, même à de faibles concentrations. Les principales sources de ces polluants émergents sont les rejets d'eaux usées des ménages, des hôpitaux, les eaux de ruissellement des élevages et les eaux usées des industries pharmaceutiques. Parmi ces produits, se trouve le diclofénac.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la photodégradation de diclofénac en absence et en présence de catalyseur (UV, UV/H600-nN). Les catalyseurs utilisés sont les halloysites modifiées. Notons que l'halloysite est employée comme catalyseur pour la première fois au niveau du laboratoire SEA2M.

Le processus de dégradation a été suivi en considérant les paramètres suivants : temps de traitement, mesure de la demande chimique en oxygène (DCO), le dosage des chlorures libérés en solution et la concentration de DCF restante en solution. Par ailleurs, pour la photocatalyse hétérogène, un certain nombre de paramètres pertinents tels que le type et la quantité du catalyseur, la concentration initiale de DCF et l'ajout d'une espèce dite co-oxydant ont, été, également étudiés. Enfin, les spectres FTIR avant et après photocatalyse ont été interprétés afin d'expliquer l'activité catalytique des solides halloysitiques. L'étude sera complétée par une modélisation en utilisant le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L-H.)

IV. 2. TRAITEMENT PHOTOCHIMIQUE

Deux types de processus entraînent la transformation de micropolluants organiques photosensibles :

- La photolyse directe consiste en l'absorption directe de photons lumineux par les micropolluants, ce qui provoque des réactions chimiques à condition que le micropolluant dispose de fonctions chimiques capables d'absorber un photon [1];
- La photolyse indirecte qui consiste en l'action d'intermédiaires chimiques très oxydants tels que les radicaux hydroxyle, créés sous l'action de rayons UV, sur les molécules organiques.

IV.2.1. Préparation des solutions

La solution du polluant a été préparée par simple dissolution sous agitation magnétique à l'obscurité et à température ambiante.

L'ajustement de pH à la valeur souhaitée a été effectué par l'ajout des solutions tampon avec différentes valeurs.

Les solutions préalablement préparées ont été conservées plus de 7 jours, et leur stabilité a été vérifiée par spectrophotométrie d'absorption UV/Visible.

Les mélanges réactionnels (solide/solution) sont préparés juste avant irradiation.

IV.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif d'irradiation UV utilisé lors de la photodégradation du DCF est constitué d'une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Les rayons émis passent d'une façon verticale sur les mélanges réactionnels. Le photoréacteur utilisé est un bécher de volume 20 ou 50 ml et la source d'irradiation est placée à une distance de 5 cm au-dessus du bécher. Le tout se trouve dans une chambre fermée, la photo et le schéma du dispositif sont représentés sur la figure IV.1 a et b.

La solution du polluant a été préparée par simple dissolution sous agitation magnétique à l'obscurité et à température ambiante.

L'ajustement de pH à la valeur souhaitée a été effectué par l'ajout des solutions tampon avec différentes valeurs.

Les solutions préalablement préparées ont été conservées plus de 7 jours, et leur stabilité a été vérifiée par spectrophotométrie d'absorption UV/Visible.

Les mélanges réactionnels (solide/solution) sont préparés juste avant irradiation.

IV.2.3. Dispositif expérimental

Le dispositif d'irradiation UV utilisé lors de la photodégradation du DCF est constitué d'une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, émettant à une longueur

CHAPITRE IV: PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

d'onde de 365 nm. Les rayons émis passent d'une façon verticale sur les mélanges réactionnels. Le photoréacteur utilisé est un bécher de volume 20 ou 50 ml et la source d'irradiation est placée à une distance de 5 cm au-dessus du bécher. Le tout se trouve dans une chambre fermée, la photo et le schéma du dispositif sont représentés sur la figure IV.1 a et b.

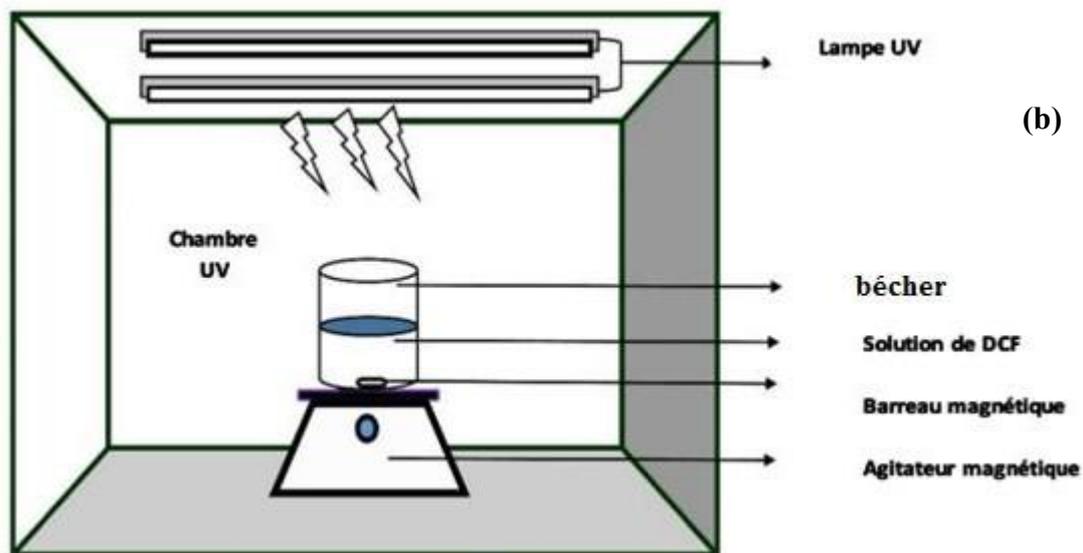


Figure IV.1: (a): Photo de la chambre ; (b) : schéma du dispositif expérimental

IV.2.4. Techniques analytiques

IV.2.4.1. Spectrométrie d'absorption UV/Visible

Les spectres d'absorption UV/Visible des différentes solutions ont été enregistrées sur un spectromètre UV-Vis Shimadzu 1240. Les mesures d'absorbance et la réalisation des spectres ont été effectuées dans des cellules en quartz de 1 cm de diamètre

IV.2.4.2. Dosage des ions chlorure

Le dosage des ions chlorures est basé sur la méthode de Mohr. Il s'agit d'un dosage volumétrique basé sur le titrage par une solution de nitrate d'argent. Il permet de calculer les quantités de chlorures libérés au cours du traitement [2].

IV.2.4.3. Demande chimique en oxygène DCO

La DCO est couramment utilisée pour mesurer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique dans un échantillon, généralement dans le contexte de l'eau.

IV.3.PHOTODEGRADATION DE DCF EN ABSENCE DE CATALYSEUR

IV.3.1 Influence de pH

Dans le but de déterminer le pH optimum qui nous donne le meilleur taux de dégradation, plusieurs solutions de diclofénac (20 mg L^{-1}) à différents pH ont été soumises aux radiations UV et ce pour une durée de 2 h. Les pH considérés sont 5,5 ; 7 et 9. Le pH 5,5 étant le pH de la solution. Le taux de dégradation obtenu en fonction du pH est représenté sur la figure IV.2. Le taux est déterminé comme suit :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{[DCF]_0 - [DCF]_t}{[]_0} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

$[DCF]_0$: Concentration initiale du diclofénac (mg/L)

$[DCF]_t$: Concentration du diclofénac à l'instant t (mg/L)

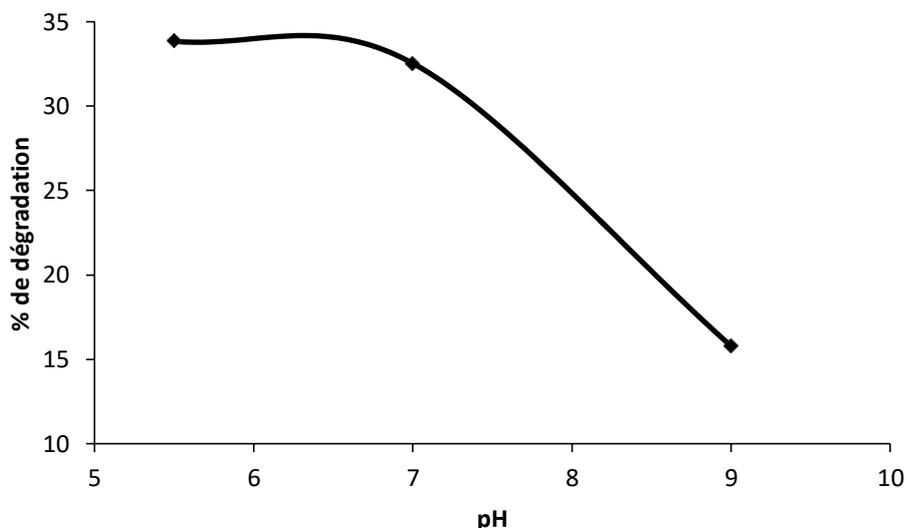


Figure IV.2: Effet du pH sur la photodégradation de diclofénac

La figure IV.2 fait apparaître clairement que le meilleur taux de dégradation, soit une valeur de 34%, est obtenu pour la solution à pH égal à 5,5. Au-delà de cette valeur, le taux diminue. Ce résultat s'explique par le fait que le radical HO^\bullet est très réactif en milieu acide, son potentiel d'oxydoréduction est de 2,8 V, qui diminue en milieu neutre et devient égal à 1,8 V. En milieu basique il se transforme en sa base conjuguée le radical $O^{\bullet -}$ qui est moins réactif que HO^\bullet [3].

IV.3.3. Photodégradation de diclofénac

Une solution aqueuse de 50 ml de DCF de concentration égale à 20 mg L^{-1} et à $\text{pH} = 5,5$ a été soumise aux radiations UV en fonction du temps. Le fait que cette concentration employée soit substantiellement plus élevée que les valeurs environnementales typiques qui sont de l'ordre de $\mu\text{g L}^{-1}$ [4,5], ne devrait pas induire de changement dans le mécanisme de réaction, ou dans la cinétique du processus.

Après traitement, les échantillons sont analysés par spectrophotométrie UV/Vis. Au préalable, ils sont centrifugés pendant 30 min ensuite filtrés. Le spectre de la figure IV.3 met en évidence l'effet de la photolyse sur la dégradation de DCF.

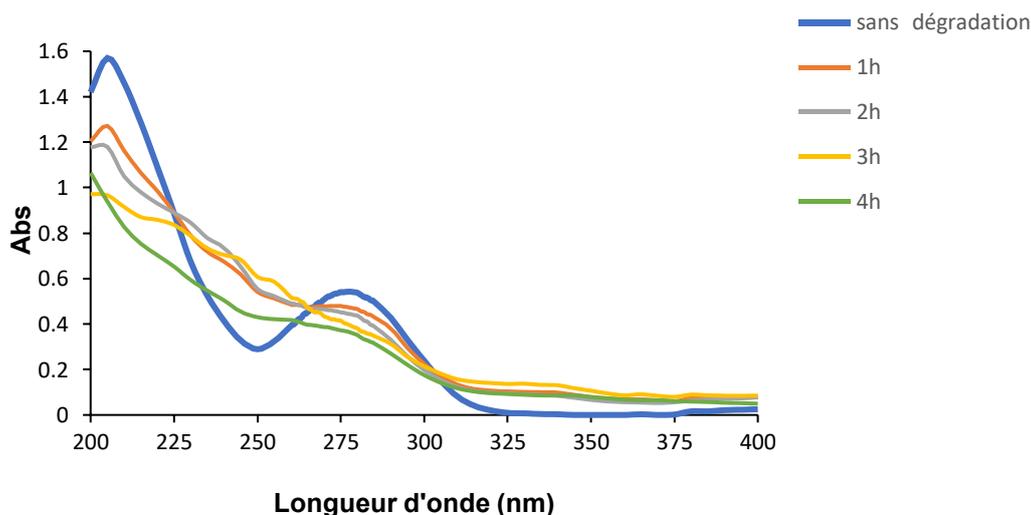


Figure IV.3 : Spectre d’absorption de diclofénac avant et après photolyse

Les spectres représentés sur la figure IV.3 montrent une légère diminution de la bande caractéristique du DCF qui est plus significative pour l’échantillon traité pendant 4heures. En effet, Après 240 min d’irradiation, nous obtenons un taux de dégradation de 31%. En parallèle, nous observons l’apparition d’une nouvelle bande se situant à 340 nm qui peut être attribuée à l’apparition d’un sous produit de dégradation. En plus, si nous observons le spectre obtenu après 4 heures de traitement, nous remarquons que la première bande (205 nm) a subi un déplacement vers les plus courtes longueurs d’onde ce qu’on appelle un déplacement hypochrome, cela suggère une ouverture du cycle aromatique. La seconde bande (275 nm) s’est élargie en diminuant. Ceci pourrait être dû à l’oxydation progressive des groupes amino en groupement carbonyle. Cela montre que la structure moléculaire fondamentale de DCF se modifie de manière significative au cours de sa dégradation [6]. Nous avons reporté sur le tableau ci-dessous les différents produits intermédiaires pouvant apparaître selon les longueurs d’onde observées sur les spectres de la figure IV.5.

Tableau IV.1: Bandes spectrales UV-vis des différents produits organiques intermédiaires [6]

| Temps de traitement (h) | Produit intermédiaire | Longueur d’onde (nm) |
|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| 1 | Dichloroaniline | 205, 240 et 285 |
| 2 | Aminophénol | 205, 230 et 281 |
| 3 | Nitrophénol | 205, 225, 245, 276 et 340 |
| 3 | pyrogallol | 269 |

A titre comparatif, l'allure des spectres obtenus (Fig. IV.6) est semblable à celle trouvée par Rizzo et al. [5] dans le cas de la photolyse de diclofénac, comme illustré sur la figure IV.4.

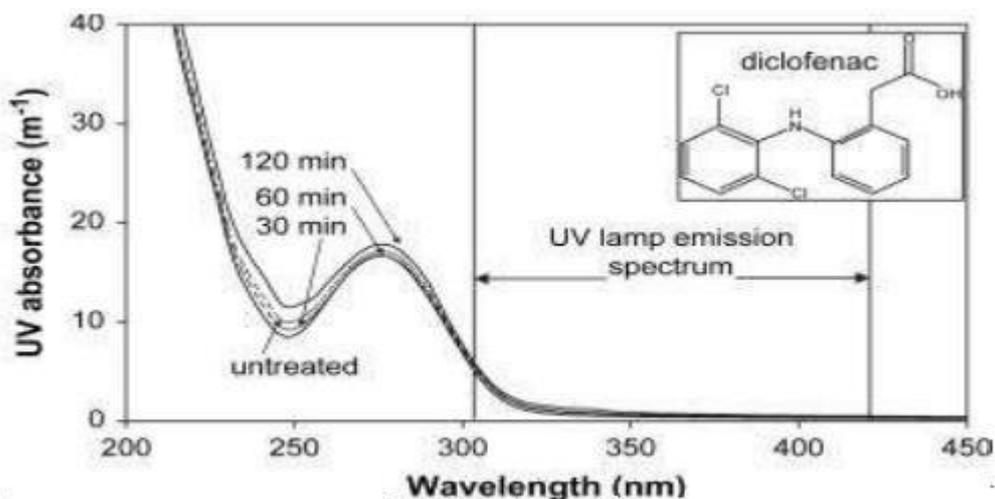


Figure IV.4 : Spectre d'absorption de DCF après photodégradation en fonction du temps [5].

Les absorbances relevées à 275 nm ont permis de déterminer la concentration de DCF restante en solution en fonction du temps de traitement (Fig. IV.5).

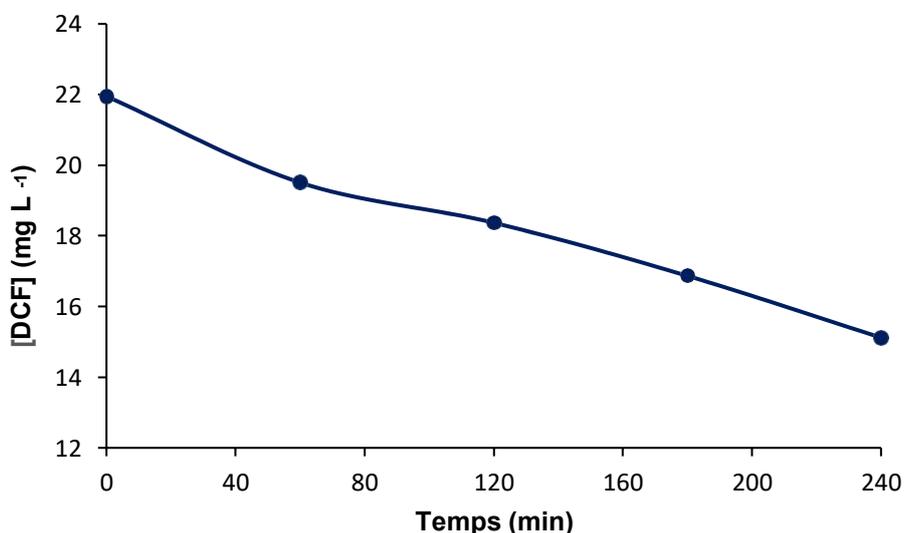
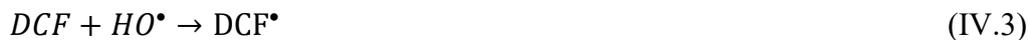


Figure IV.5 : Concentration restante de DCF en fonction du temps de traitement.

Après 240 min, la concentration de DCF résiduelle est de 15,12 mg L⁻¹, ce qui correspond à un taux d'élimination de 31,11%. Hu et al. [7] ont signalé un taux de dégradation modeste de 17,09% pour une durée de traitement de 350 minutes, résultant d'une dégradation partielle du

DCF. Cette dégradation est due à l'action des radicaux HO^\bullet générés lors du processus d'irradiation sur le diclofénac, selon la réaction :



IV.3.4. Cinétique de la dégradation

La cinétique de la photolyse du DFC a été évaluée quantitativement en appliquant le modèle de pseudo premier ordre représenté par l'équation IV.3 qui consiste à tracer $\ln([DCF]_0/[DCF])$ et $1/[DCF]$ en fonction du temps (Fig. IV.6).

La vitesse de la réaction v est égale à :

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^\alpha \quad (IV.4)$$

k : la constante de vitesse (min^{-1})

α : l'ordre de la réaction.

C : la concentration de DCF en mg. L^{-1}

$$\text{Si l'ordre } \alpha = 1, \text{ on aura } -\frac{dC}{dt} = kC^1 \Rightarrow -\frac{dC}{C} = kdt \quad (IV.5)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (IV.6)$$

Si l'ordre de la réaction de dégradation est égal à 1, le tracé de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps donnera une droite passant par l'origine.

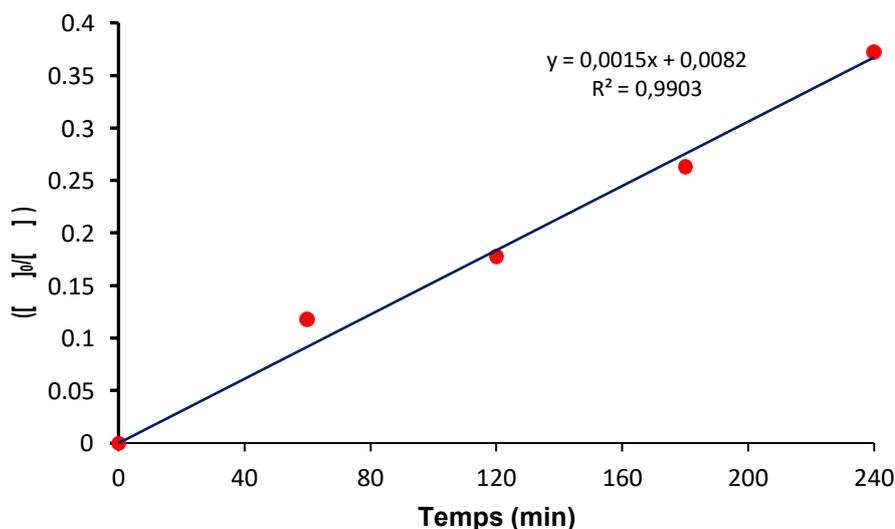


Figure IV.6 : Cinétique de pseudo ordre 1 de la dégradation de diclofénac.

L'évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 égale à 0,9903. Ceci indique que la cinétique de disparition du DCF, en photolyse directe, suit une réaction du pseudo premier ordre. La constante de vitesse de réaction déduite est de l'ordre de $0,0015 \text{ min}^{-1}$. Ce résultat est conforté par plusieurs travaux antérieurs [8-11]. A titre d'exemple, l'étude réalisée par Hu et al. qui ont trouvé une valeur de la constante de vitesse égale à $0,007 \text{ min}^{-1}$ dans le cas de la photodégradation d'une solution de diclofénac à 10 mg L^{-1} [7]

IV.3.6. Dosage de chlorure

En parallèle, la dégradation de DCF a été également suivie par le dosage des ions chlorures libérés en solution. En effet, la dégradation de DCF conduit à la libération continue des ions Cl^- . Les concentrations obtenues sont représentées sur la figure IV.7.

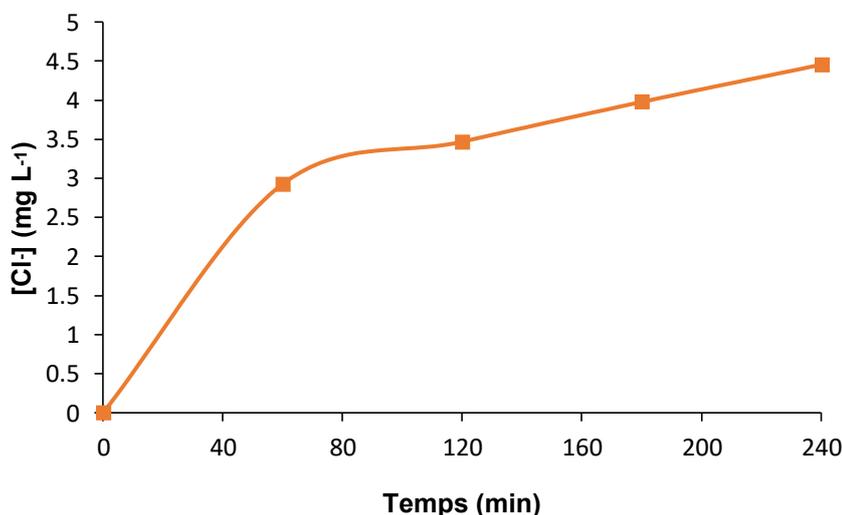


Figure IV.7: Concentration des chlorures libérés dans la solution en fonction du temps.

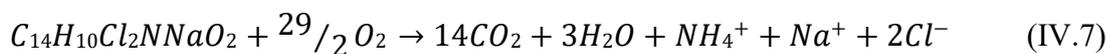
La concentration des ions chlorures s'accroît au fur et à mesure que la durée de traitement augmente. Elle atteint une valeur maximale de $4,45 \text{ mg L}^{-1}$, après 240 min, ce qui représente un taux de 99,77%. La concentration théorique de chlorures dans 20 mg L^{-1} de DFC est de $4,46 \text{ mg L}^{-1}$. Cette valeur a été calculée sur la base que la molécule de DCF contient deux molécules de chlore. Ce résultat est corroboré par Yu et al dans le cas de l'oxydation de DCF [12].

IV.3.7. Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

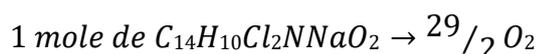
Pour confirmer la dégradation de diclofénac, nous avons également suivi l'évolution de traitement par la mesure de la DCO. La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration en oxygène exprimée en $\text{mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$. Il s'agit d'un paramètre qui indique la

présence de matière organique, sa valeur est calculée en fonction de la concentration de celle-ci. Sa mesure est effectuée via un dosage volumétrique de l'excès de bichromate ayant servi à l'oxydation de la matière organique.

En théorie, la réaction de combustion de diclofénac sodique s'écrit :



Pour calculer la DCO théorique, on procède comme suit :



$$\frac{20}{318,1} \text{ mole} \rightarrow x \Rightarrow x = \frac{20 \times 29}{318,1 \times 2} \text{ mole de } O_2$$

Sachant que :

$$\frac{20}{318,1} \text{ nombre de moles de diclofénac}$$

20 représente la masse en mg de DCF utilisée pour la dégradation

318,1 g représente la masse molaire de DCF

On sait que : 1 mole de $O_2 \rightarrow 32 \text{ g}$

$$\frac{20 \times 29}{318,1 \times 2} \text{ mole de } O_2 \rightarrow m$$

$$m = \frac{20 \times 29 \times 32}{318,1 \times 2} = 29,17$$

$$DCO = 29,17 \text{ mgd}'O_2/l$$

Sachant que pour une concentration de 20 mg L^{-1} , on a obtenu une absorbance de 0,54 qui donne une concentration expérimentale de $20 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ correspondant à une DCO de $32,02 \text{ mg d}'O_2 \text{ L}^{-1}$. Les valeurs de la DCO des différents échantillons traités sont représentées sur la figure IV.8.

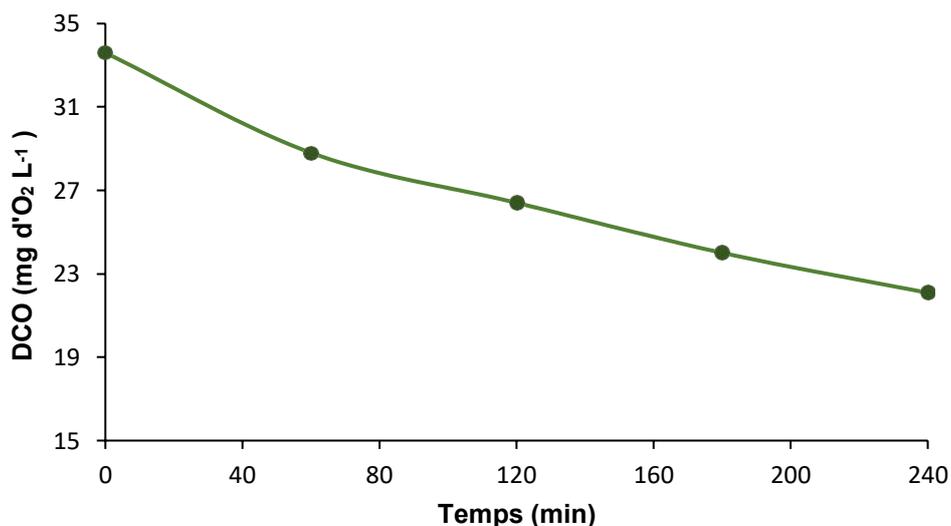


Figure IV.8: Évolution de la DCO en fonction du temps.

La figure IV.8 met en évidence une diminution de la demande chimique en oxygène, au fur et à mesure que le DCF est traité. La valeur de la DCO expérimentale, 33,6 mg d'O₂ L⁻¹, est approximativement égale à la valeur théoriquement calculée de 32,02 mg d'O₂ L⁻¹. A 4 heures de traitement, la valeur de DCO obtenue est de 22,08 mg d'O₂ L⁻¹ soit un taux de dégradation de 31,04%. Vu le faible taux de dégradation obtenu après 4 heures de traitement, nous avons jugé utile d'utiliser un catalyseur pour la suite de nos travaux.

IV.4. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DCF EN PRESENCE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE

IV.4.1. Introduction

Ces dernières années, l'halloysite a attiré une attention croissante des chercheurs dans les domaines des sciences des matériaux et de la nanotechnologie, comme en témoigne le grand nombre de publications. L'hypothèse de son utilisation comme catalyseur a été émise en 2004 dans la dégradation catalytique du polystyrène en fioul. L'halloysite en question a subi une attaque acide au préalable [13].

Cependant, pour étendre l'utilisation de l'halloysite, il est important de modifier sa surface afin d'obtenir des nanomatériaux. En effet, ces derniers ont connu un essor récent dans leurs

applications en raison de leur petite taille, de leurs activités catalytiques accrues et de leur grande surface.

Au fil des années, d'autres études sur les modifications physique et chimique de l'halloysite ont été effectuées [14]. La modification chimique peut être réalisée par attaque acide ou basique. Elle peut être, aussi, accomplie en greffant des groupements fonctionnels sur les surfaces externes ou internes de l'halloysite, tandis que la modification physique peut être effectuée par un traitement thermique [15,16]. Des recherches antérieures ont montré que le traitement thermique et chimique par une attaque acide de l'halloysite peut modifier ses caractéristiques structurelles [17].

Le but de notre étude est d'utiliser l'halloysite de Djebel Debbagh qui a été modifiée thermiquement et chimiquement comme catalyseur dans la photodégradation de diclofénac. Dans un premier temps, nous avons considéré tous les solides halloysitiques à savoir H600-0N, H600-3N, H600-5N et H600-7N. Pour la suite de nos travaux, nous avons entrepris la photocatalyse en utilisant les échantillons H600-3N et H600-5N modifiés par le fer.

IV.4.2. Procédure expérimentale

Pour chaque expérience, 50 ml de solution contenant 20 mg L⁻¹ de DCF et 1 g L⁻¹ de catalyseur. Avant d'entamer la photodégradation catalytique en présence des différents solides halloysitiques, les échantillons sont maintenus à l'obscurité pendant une heure à température ambiante et sous agitation magnétique afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption et éliminer la contribution de l'adsorption par rapport à la dégradation. Notons que 1 heure a également été considérée dans le cas de la photodégradation de pentachlorophénol en présence d'une dolomie modifiée [18].

IV.4.3. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis

Les traitements par les UV ont été effectués à température ambiante et à pH de la solution, c'est à-dire 5,5 et ce pendant 1 heure. Après le traitement, les échantillons sont centrifugés pendant 30 minutes puis filtrés. La figure IV.9 montre l'évolution de l'absorbance de DCF en fonction de la longueur d'onde avant et après irradiation par les UV en présence de différents matériaux halloysitiques comme photocatalyseurs.

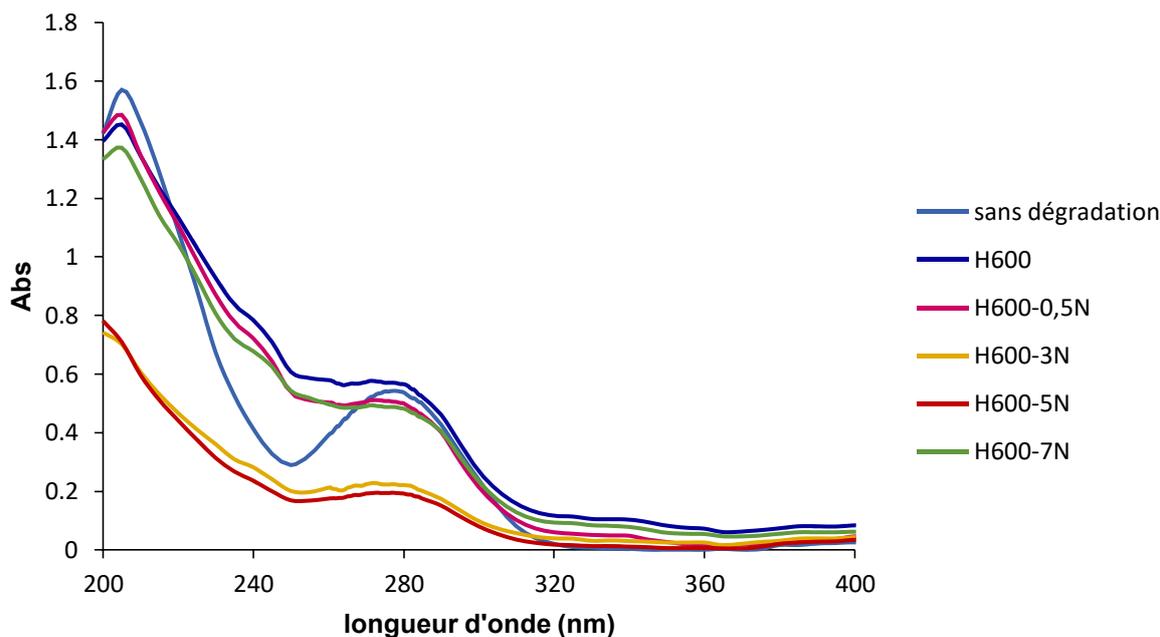


Figure IV.9 : Spectre d'absorption du DCF en présence de l'halloysite modifiée

D'après les résultats représentés sur la figure IV.9, nous remarquons l'abaissement de la bande, caractéristique de DCF, qui est significatif pour le traitement en présence de l'échantillon H600-5N suivi de H600-3N. Nous avons, par la suite, calculé le taux de dégradation obtenu en présence de chaque solide halloysitique. Les résultats sont illustrés sur la figure ci-dessous.

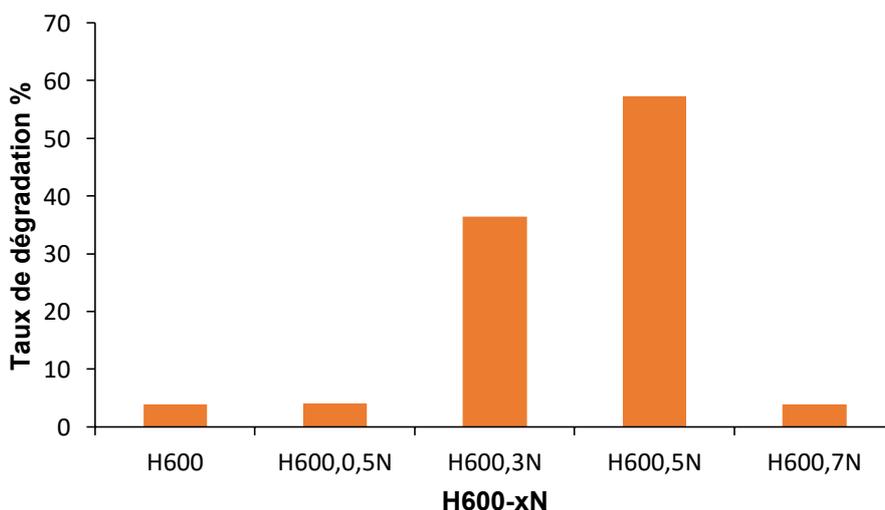


Figure IV.10: Taux de dégradation en fonction des différents solides halloysitiques

Les catalyseurs H600-3N et H600-5N ont montré la plus grande efficacité de dégradation par rapport aux autres catalyseurs. Néanmoins, le H600-5N reste le meilleur. Le solide H600-0N présente la plus faible efficacité photocatalytique. Le traitement thermique de l'halloysite suivi de l'attaque acide améliore l'activité catalytique de l'halloysite. Ceci pourrait être dû à la modification chimique par rapport au traitement thermique seul puisque le H600-0N a manifesté le plus faible taux de dégradation. Par ailleurs, en termes de surface spécifique, H600-0N possède la plus faible surface spécifique par rapport à H600-3N et H600-5N, ce qui pourrait être corrélé à une efficacité de dégradation plus faible.

H600-5N est le catalyseur le plus efficace parmi tous les catalyseurs préparés avec un taux de dégradation de 57,23% et ce à l'issue d'une heure d'irradiation. La présence H600-5N a nettement amélioré le traitement par réduction du temps qui est passé de 4 heures à 1 heure. L'efficacité de H600-5N pourrait être due en partie à sa grande surface spécifique qui est de $504 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pour la suite de nos travaux et avant d'entamer la cinétique de la photocatalyse, nous avons optimisé la quantité de H600-5N.

IV.4.4. Optimisation de la quantité de H600-5N

Pour déterminer la quantité optimale du photocatalyseur qui donne le meilleur taux de dégradation, différentes concentrations de catalyseur allant de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ à 2 g L^{-1} ont été expérimentées. Chaque concentration a été testée avec une solution de 20 mg L^{-1} de DCF dans un volume de 50 ml, exposée aux UV pendant 1 heure d'irradiation. Les réactions ont été effectuées dans des conditions de concentration initiale de DCF obtenu après que l'équilibre adsorption-désorption soit atteint et à $\text{pH}=5,5$. Les échantillons ont été, ensuite, centrifugés pendant 30 minutes puis filtrés. La relation entre le taux de dégradation et la concentration de H600-5N est représentée dans la figure IV.11.

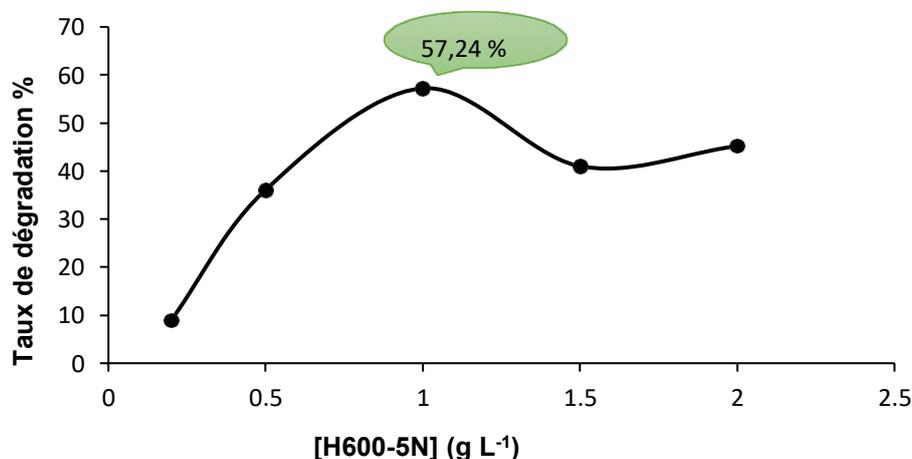


Figure IV.11: Evolution du taux de dégradation de DCF en fonction de la quantité de H600-5N.

Il est observé que l'efficacité photocatalytique a augmenté avec l'augmentation de la concentration de catalyseur jusqu'à 1 g L^{-1} . Une masse plus élevée de photocatalyseur engendra plus de sites actifs qui peuvent générer plus de paires électron-trou pour la dégradation du DCF adsorbé sur la surface du photocatalyseur [19,7]. L'augmentation de la masse du photocatalyseur dans la gamme de $1,5$ à 2 g L^{-1} conduit à une diminution du taux, qui se traduit par une faible efficacité photocatalytique. Une telle restriction dépend de la géométrie de la particule, des paramètres du système et de la quantité de catalyseur utilisée [20]. Une masse plus grande conduit à une plus grande accumulation de particules d'halloysite à la surface c'est-à-dire une saturation des sites actifs. Avec l'augmentation de la quantité de catalyseur, l'excès de particules de catalyseur peut masquer une partie de la surface photosensible et par conséquent entraver ou même refléter la pénétration de la lumière. Par conséquent, il y a moins de lumière UV qui arrive à la surface et donc moins de production de paires électron-trou.

Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré 1 g L^{-1} comme la quantité optimale de photocatalyseur [21,22].

IV.4.5. Influence du pH

L'effet du pH initial sur la dégradation du DCF a été réalisé en utilisant le catalyseur H600-5N, les expériences ont été menées à différentes valeurs de pH allant de $5,5$ à 11 en considérant une concentration initiale de DCF de 20 mg L^{-1} et une quantité de catalyseur de 1 g L^{-1} pour une durée de traitement de 2 heures (Fig. IV.12).

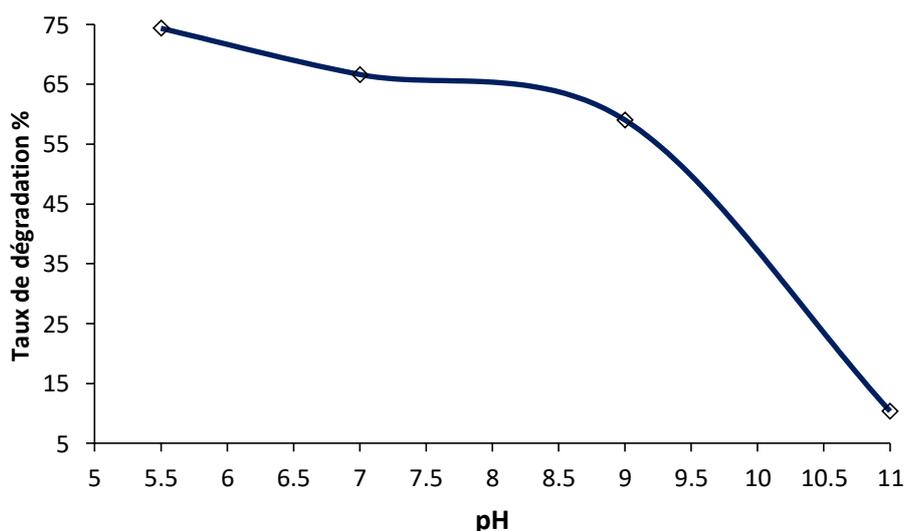


Figure IV.12 : Effet du pH sur la dégradation catalytique de DCF

D'après l'évolution de pH représentée sur la figure IV.12, le meilleur taux de dégradation est obtenu pour le pH naturel de la solution, c'est à dire $5,5 \pm 0,2$. Au delà, le taux de dégradation diminue à cause de la diminution du potentiel d'oxydation des radicaux HO^\bullet . Moctezuma et al, ont également trouvé la meilleure dégradation photocatalytique de diclofénac en présence de TiO_2 à pH de solution égal $5,9 \pm 0,2$ [6].

IV.4.6. Cinétique de la photocatalyse

Pour déterminer la cinétique de la réaction catalytique, nous avons procédé à la photodégradation de diclofénac en présence de 1 g L^{-1} de H600-5N en variant le temps. Après chaque traitement, les échantillons sont centrifugés pendant 30 minutes puis filtrés. Les absorbances déterminées à 275 nm obtenues dans les conditions optimums ont permis de calculer les concentrations de DCF restantes dans la solution après son exposition aux rayonnements UV en présence du catalyseur. L'évolution de l'absorbance en fonction du temps est illustrée sur la figure ci-dessous:

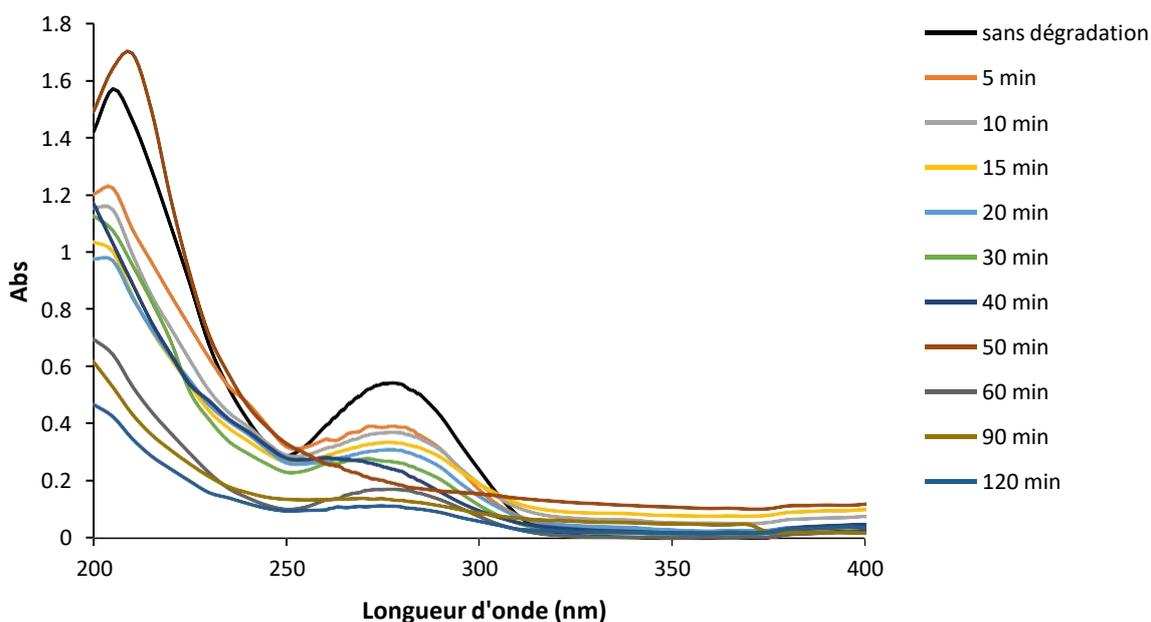


Figure IV.13 : Oxydation photocatalytique du diclofénac en présence de H600-5N, suivie par spectroscopie UV-vis

Les spectres représentés sur la figure IV.13 font apparaître clairement la diminution des bandes caractéristiques de DCF. En parallèle, aucune nouvelle bande n'apparaît qui signifie qu'un temps de 2 heures est suffisant pour la dégradation catalytique de DCF. Cette observation

pourrait s'expliquer par le fait que les produits intermédiaires apparaissent et disparaissent aussitôt.

L'évolution de la concentration en fonction du temps est illustrée sur la figure IV.14

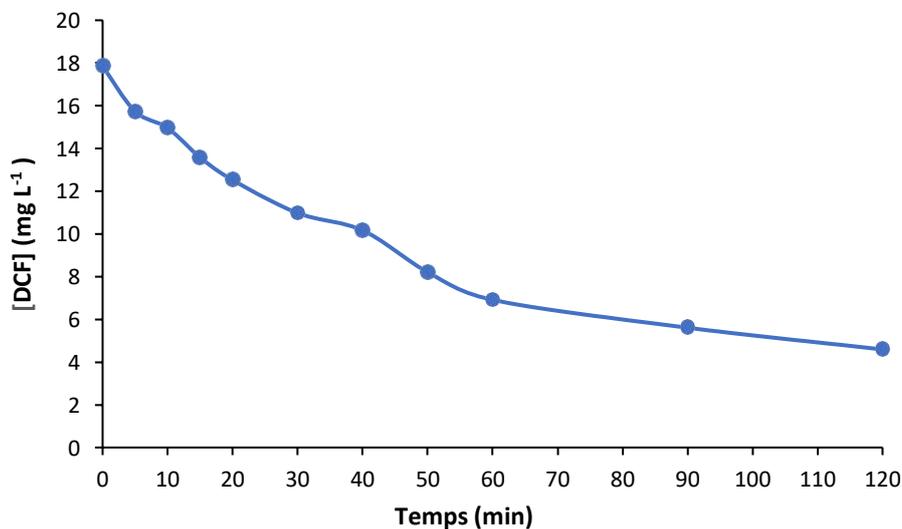


Figure IV.14 : Évolution de la concentration de DCF en fonction du temps.

La concentration de DCF diminue avec l'augmentation du temps de traitement. Elle atteint une valeur de 4,59 mg L⁻¹ après 2 heures soit un taux d'élimination de 74%.

La cinétique de la photodégradation du DFC a été évaluée en appliquant le modèle de pseudo premier ordre. Pour cela, nous avons tracé la variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps, les radicaux HO^\bullet étant considéré en excès. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.15

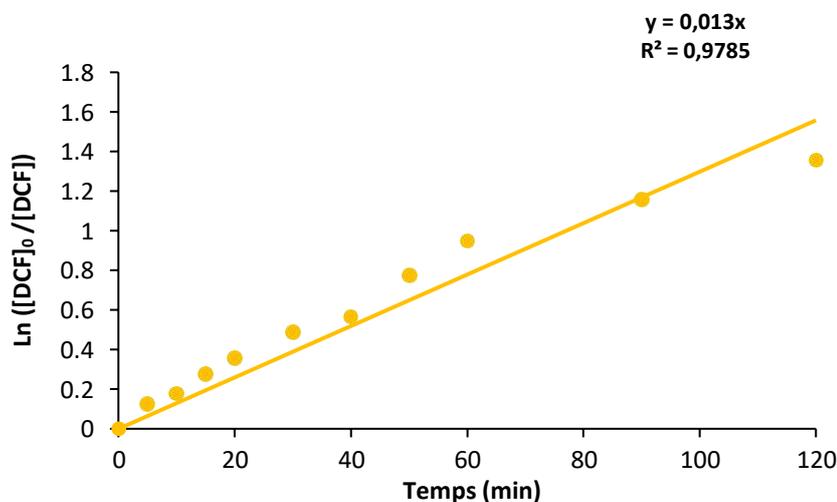


Figure IV.15 : $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps de traitement.

Le tracé de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps donne une droite avec un coefficient de détermination $R^2= 0,9785$ ce qui indique que l'élimination du DCF suit une cinétique de pseudo premier ordre. La détermination de la constante de vitesse, k , aboutit à une valeur de $0,013 \text{ min}^{-1}$. En comparant les constantes de vitesse, k , en absence de catalyseur nous avons obtenu une valeur de $0,0015 \text{ min}^{-1}$ soit un rapport de 8,67. Malefane et al. ont trouvé une constante de vitesse avec une valeur similaire soit $0,0126 \text{ min}^{-1}$ en 180 min dans le cas de la photocatalyse de diclofénac en présence du cobalt combiné au tungstène (tracé vert). Le tracé est représenté sur la figure IV.16 [22].

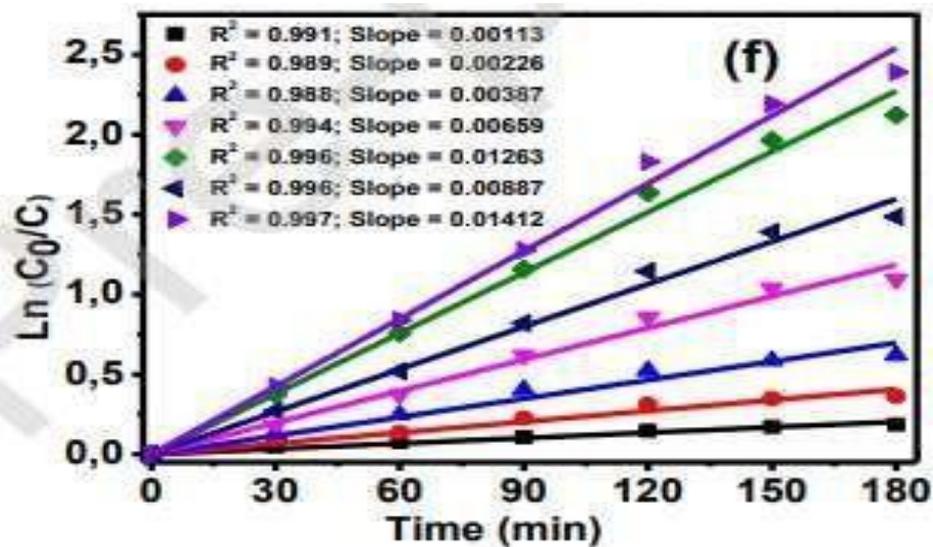


Figure IV.16 : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'après Malefane et al. [22]

IV.4.7. Suivi par la DCO

L'évolution du taux de dégradation en fonction du temps a également été étudiée (Figure IV.20). Les valeurs expérimentales de la DCO initialement trouvées sont 29,89 et 26,62 $\text{mg d'O}_2 \text{ L}^{-1}$, pour H600-3N et H600-5N respectivement. La DCO mesurée après chaque temps de traitement a permis de calculer les différents taux de dégradation dont l'évolution est illustrée sur la figure IV.17.

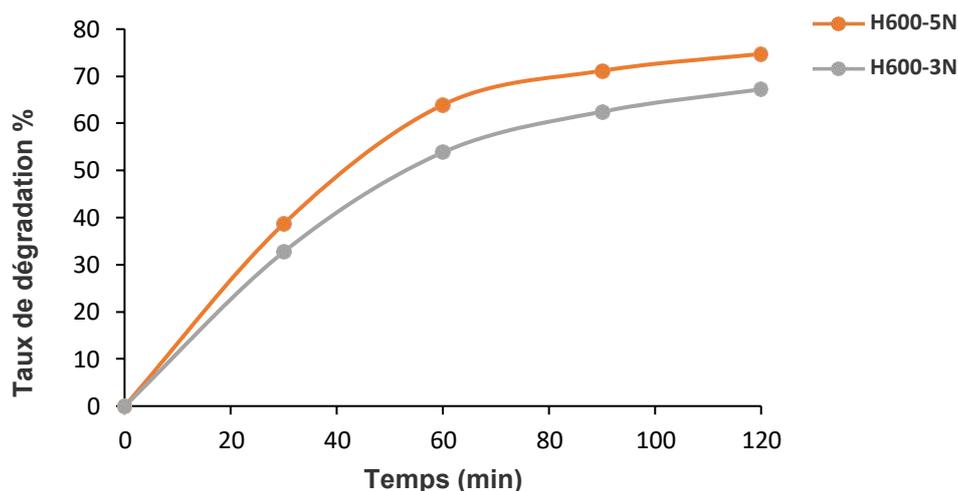


Figure IV.17 : Taux de dégradation calculé à partir de la DCO en fonction du temps

La Figure IV.17 montre une croissance constante du pourcentage de dégradation à mesure que le traitement avance. 2 heures de traitement ont permis d'obtenir un taux de dégradation de 64,24 et 74,76 % pour H600-3N et H600-5N, respectivement. Cela suggère que la dégradation du DCF est boostée en présence de H600-5N, 2 heures étant suffisantes, alors qu'en absence de catalyseur, un temps de 4 heures était nécessaire pour atteindre un taux de 31% seulement.

IV.4.8. Effet de la concentration initiale de DCF

La dégradation photocatalytique a été réalisée en utilisant 1 g L^{-1} de H600-5N en considérant les concentrations initiales de diclofénac suivantes : 5, 10, 15, 20 et 25 mg L^{-1} . L'étude a été réalisée sur un temps d'irradiation de 1h à un pH initial de $5,5 \pm 0,2$. Les résultats sont présentés dans la figure IV.18 en termes de taux de dégradation.

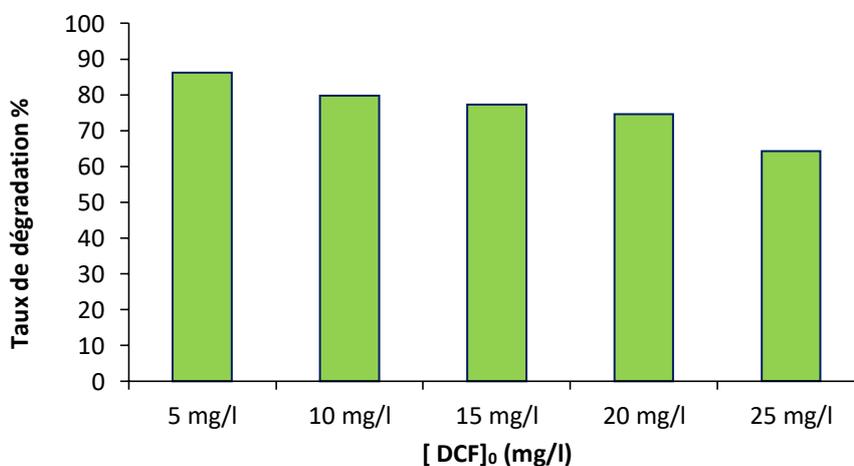


Figure IV.18: Taux de dégradation en fonction de la concentration initiale de DCF

A la même valeur de pH, l'effet de l'augmentation de la concentration de DFC de 5 mg L⁻¹ à 25 mg L⁻¹ a diminué l'efficacité catalytique dont le taux est passé de 70,71% à 45,1%. Il est normal qu'une concentration faible est plus facile à dégrader qu'une concentration élevée. Le fait de varier la concentration initiale du polluant permet la modélisation de la cinétique de la photocatalyse hétérogène.

IV.4.9. Modélisation de la cinétique de dégradation

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est largement admis pour décrire la cinétique de la réaction de la dégradation photocatalytique hétérogène des polluants organiques. Il est basé sur le fait qu'il existe une seule étape déterminante de la vitesse et que les autres sont en équilibre. L'adsorption de molécules organiques suit le modèle de Langmuir, c'est-à-dire adsorption en monocouche et il n'y a pas d'interactions entre les molécules d'adsorbat. Par ailleurs, le modèle L-H suppose que les réactions photocatalytiques suivent une cinétique de premier ordre, ce qui est généralement le cas [23].

Ce modèle est utilisé afin de déterminer la relation entre la vitesse de la dégradation photocatalytique hétérogène et la concentration initiale du substrat organique. L'expression de la vitesse est comme suit:

$$r = \frac{r_0}{1 + K_{LH} \cdot C_0} \quad (IV.8)$$

Où :

r : vitesse de la réaction de dégradation (mmol L⁻¹ min⁻¹)

C_0 : concentration initiale du composé organique (mmol L⁻¹)

C : concentration du composé organique (mmol L⁻¹)

t : temps d'irradiation (min)

K_{LH} : constante d'équilibre d'adsorption (L mmol⁻¹)

La forme linéaire de l'équation (IV.8) est :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} + \frac{K_{LH}}{r_0} \cdot C_0 \quad (IV.9)$$

En reprenant l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible d'écrire

$$\frac{C}{C_0} = \frac{C_0}{1 + k_{app} \cdot C_0} \quad (IV.10)$$

Avec

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + k_{app} \cdot C_0} \quad (IV.11)$$

L'équation linéaire de k_{app} :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k} \cdot C_0 \quad (IV.12)$$

Cette dernière expression (IV.12) montre que $1/k_{app}$ doit varier linéairement avec C . La concentration initiale du polluant organique a un effet fondamental sur le taux de dégradation, c'est-à-dire que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant organique.

$$r = - \frac{dC}{dt} = k \times C \quad (IV.13)$$

L'intégration de cette équation (IV.12) (avec la même restriction de $C = C_0$ à $t = 0$, C_0 étant la concentration initiale dans la solution et t le temps de réaction) conduira à la relation attendue:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_{app} \times t \quad (IV.14)$$

Dans laquelle k_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo premier ordre et est affectée par la concentration de DCF. La figure IV.19 présente l'évolution de $\ln ([DCF]_0/[DCF])$ par rapport au temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales du DCF.

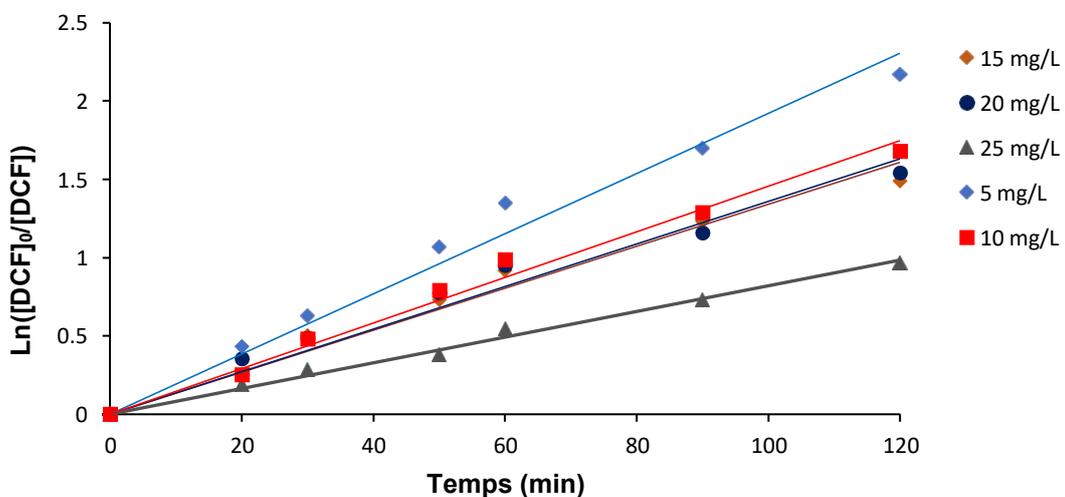


Figure IV.19: Effet de la concentration initiale du DCF sur la cinétique de dégradation

L'évolution de $\ln ([DCF]_0 / [DCF])$ en fonction du temps se révèle linéaire, indépendamment de la concentration initiale. Ce résultat suggère que la dégradation catalytique du DCF est une réaction de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse apparente, k_{app} , sont déduites directement à partir des pentes des droites obtenues. Les valeurs de k_{app} , correspondant aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de détermination sont répertoriées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Constantes apparentes du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale de DCF

| $[DCF]_0$ (mg L ⁻¹) | k_{app} (min ⁻¹) | R ² |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 5 | 0,019 | 0,978 |
| 10 | 0,014 | 0,987 |
| 15 | 0,013 | 0,975 |
| 20 | 0,013 | 0,967 |
| 25 | 0,008 | 0,99 |

D'après le tableau IV.2, il est évident que la constante de vitesse décroît à mesure que la concentration initiale du DCF croît. Cette tendance pourrait être due à la diminution de la production de radicaux HO^\bullet à la surface du catalyseur lorsque les sites actifs sont saturés par les molécules de DCF, en présence d'une forte concentration [24].

Les constantes cinétiques basées sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood sont extrapolées à partir du tracé graphique de l'équation (Eq.VI.11). La représentation de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du DCF est illustrée sur la figure IV.20. Cette figure indique une corrélation linéaire entre $1/k_{app}$ et $[DCF]_0$. La pente de cette droite représente $1/k_{app}$, tandis que l'intersection de la droite avec l'axe des $1/k_{app}$ est équivalente à $1/k_{app}$.

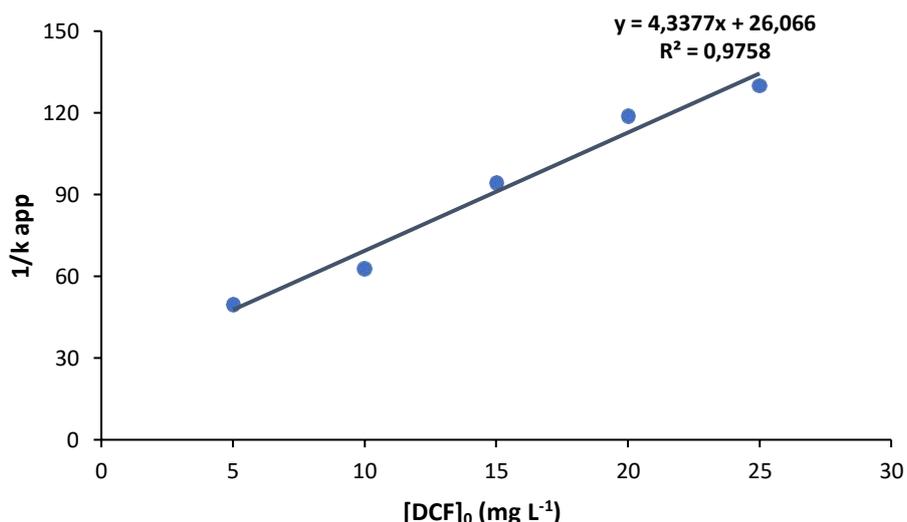


Figure IV.20: Variation de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de DCF.

Le tracé $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de DCF est linéaire avec un coefficient de détermination R^2 égal à 0,9758. L'équation de la droite obtenue a permis de calculer les valeurs de k_r ($0,23 \text{ mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$) à partir de la pente de la droite et K_{LH} ($0,17 \text{ L mg}^{-1}$) à partir de l'ordonnée à l'origine. Ce résultat montre que le modèle de Langmuir-Hinshelwood, qui est un modèle cinétique de la catalyse hétérogène, convient parfaitement à la cinétique de dégradation photocatalytique de DCF. Ce modèle stipule que l'étape limitante, dans le mécanisme réactionnel, est la réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur.

IV.5.PHOTOCATALYSE EN PRESENCE DE CO OXYDANT: ION PERSULFATE

IV.5.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée, que ce soit en présence ou en absence de catalyseur, font appel à des espèces très réactives telle que les radicaux HO^\bullet qui possède un important potentiel d'oxydation de 2,8 V. En agissant sur les structures moléculaires, ces radicaux peuvent rompre les liaisons de ces molécules et conduire à leur dégradation totale à savoir leur minéralisation (formation de CO_2 , H_2O et ions inorganiques). Néanmoins, ces radicaux présentent l'inconvénient d'avoir une durée de vie réduite de l'ordre de $10 \mu s$, ce qui entrave leur pouvoir d'oxydation [25]. En revanche, il existe un autre radical possédant une durée de vie plus longue, de 30 à $40 \mu s$ [26] et un grand potentiel d'oxydation de 2,5-3,1 V. Il s'agit du radical $SO_4^{\bullet -}$, obtenu après l'exposition de l'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ aux UV. Ce dernier présente l'avantage d'être stable.

- 1) Dans l'ensemble, les radicaux sulfate présentent les avantages suivants:
- 2) Un potentiel redox plus élevé de $SO_4^{\bullet-}$ ($E^\circ = 2,5 - 3,1 V$) que celui de OH^\bullet ($E^\circ = 1,8 - 2,8 V$) [27-29];
- 3) Des conditions de pH réactionnel plus modérées de 2,0-8,0 [26,30] ;
- 4) Une demi-vie plus longue ($t_{1/2} = 30-40 \mu s$) [31];
- 5) Une capacité d'oxydation plus élevée dans les solutions de carbonate et de phosphate [32,33].

Par conséquent, les procédés d'oxydation avancée en présence des radicaux sulfates sont les plus prometteurs pour le traitement de l'eau et des eaux usées.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la photodégradation de diclofénac en présence de l'ion persulfate seul dans une première étape, dans la seconde étape l'ion persulfate a été combiné avec le H600-5N pour la photocatalyse.

IV.5.2. Principe

Les radicaux sulfate peuvent être produits par activation des ions persulfate. Cette activation se fait par différentes voies : un chauffage approprié, une irradiation ultraviolette (UV) ou une activation par un métal de transition (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ag^+) [34-36].

Par exemple, les radicaux sulfates peuvent être produits spontanément à partir de PS ou de PMS via les méthodes d'activation physique :

- Chauffage [37]:

Lorsque les ions persulfate en solution aqueuse sont soumis à une activation thermique entre 23 et 130°C [38-42], il en résulte une coupure homolytique de la liaison O–O, pour former l'ion radical sulfate (réaction IV.14). Cette liaison (O–O) a une énergie de 120 à 140 kJ mol⁻¹[43,44].



Suite à une activation thermique, il se produit une chaîne de réactions radicalaires [38] qui génèrent plusieurs autres molécules oxydantes.

- Rayonnement lumineux [45]:

Parmi les différents types de combinaisons avec des procédés d'oxydation avancée, nous trouvons les procédés photochimiques basés sur l'utilisation des différents oxydants forts tels

que H_2O_2 , O_3 , $S_2O_8^{2-}$ associés aux UV. Le procédé le mieux adapté à la dégradation voire à la minéralisation de polluants organiques, en phase aqueuse, est celui en présence de $S_2O_8^{2-}$.

Le persulfate peut être activé par photolyse pour donner des radicaux sulfate selon [46]:



Les longueurs d'onde de phototransformation rencontrées pour l'activation de persulfate sont comprises entre 193 et 351 nm [47]. Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm avec $\epsilon = 220 \text{ M L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Herrmann [48] a reporté des valeurs de coefficient d'absorption molaire de la photolyse de persulfate par UV à 248, 308, et 351 nm qui sont de $27,5 \pm 1,1$; $1,18 \pm 0,05$; et $0,25 \pm 1,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivement. Ces résultats montrent que la formation des radicaux sulfates diminue avec l'augmentation des longueurs d'onde.

Le rendement quantique de formation du radical sulfate par photolyse du persulfate a été, également, déterminé par différents auteurs. Il en résulte que même si ϵ est faible, le rendement quantique est élevé. L'activation peut être, également, obtenue par des ondes ultrasoniques [49].

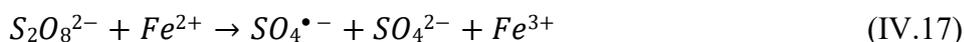
➤ Activation par des ions de métaux de transition [50]:

Les métaux de transition tels que le fer, le cobalt, l'argent, le cuivre... sont des activateurs qui permettent d'initier la production du radical sulfate surtout les métaux divalents (M^{2+})

[51]. L'ion persulfate est activé par un transfert d'électron similaire provenant du métal comme le montre la réaction IV.16.



Parmi les métaux de transition, le fer (Fe) est naturellement présent, peu coûteux et non toxique [52], il est donc hautement considéré pour la décomposition catalytique des peroxydes et donc responsable d'une meilleure élimination des contaminants organiques du système aqueux [53]. L'activation du persulfate (PS) et le peroxymonosulfate (PMS) par l'ion ferreux Fe^{2+} s'est avérée l'une des voies les plus efficaces pour la génération de radicaux sulfate (équations 17 et 18) [54].



D'autres voies sont envisagées pour l'activation du persulfate, telles que l'activation alcaline [55], par des oxydants forts [56] ou par électrochimie [57].

La recherche innovante sur les procédés d'oxydation avancée faisant appel aux radicaux sulfate comprend principalement (1) de nouvelles approches d'activation catalytique, (2) un nouveau rôle des radicaux libres, et (3) de nouvelles voies et mécanismes de dégradation.

IV.5.3. Photolyse de diclofénac en présence des ions persulfate

Un volume de 50 mL contenant 20 mg L⁻¹ de diclofénac en présence de persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) à différentes concentration est mis à l'obscurité pendant 1 heure dans le but de voir l'effet des ions persulfate sur l'oxydation de DCF. Il n'y a pas eu une variation significative de concentration du polluant. L'effet des ions persulfate à l'obscurité est insignifiant. Après 1 heure à l'obscurité, le mélange réactionnel est soumis aux radiations UV pendant 1 heure. Le taux de dégradation calculé à partir des concentrations restantes en solution de DCF est illustré sur la figure IV.21.

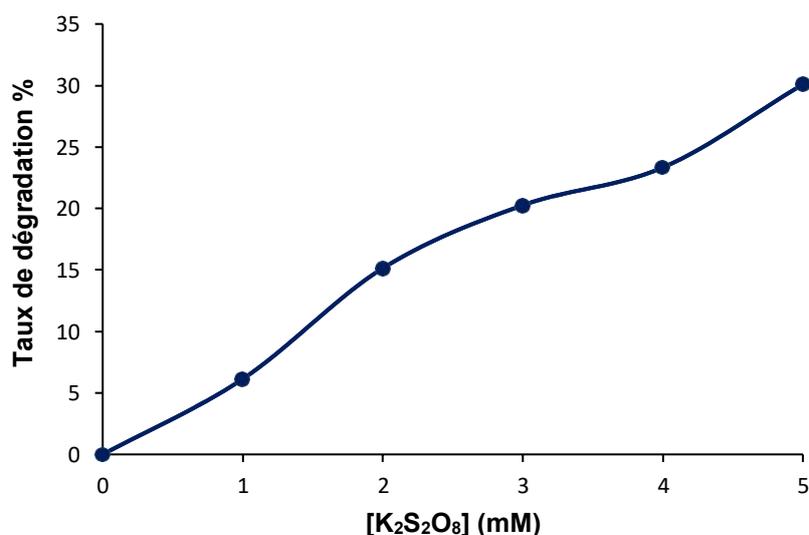


Figure IV.21: Évolution du taux de dégradation en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$

Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du persulfate. Il atteint une valeur de 30% et ce à l'issue de 1 heure de traitement contre 28,8 % obtenu en absence de persulfate.

IV.5.4 Photocatalyse de diclofénac en présence de H600-5N combiné à $K_2S_2O_8$.

IV.5.4.1 Optimisation de la concentration de $K_2S_2O_8$

Afin de déterminer la concentration optimum de $K_2S_2O_8$, cinq concentrations ont été testées à savoir 1, 2, 3, 4 et 5 mM de $K_2S_2O_8$, Cette dernière est choisie sur la base d'une référence bibliographique [58]. A cet effet, un volume de 50 ml, contenant 20 mg L⁻¹ de DCF + 1g L⁻¹ de H600-5N + $K_2S_2O_8$, a été soumis aux radiations UV pendant une durée de 1 heure. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure IV.22.

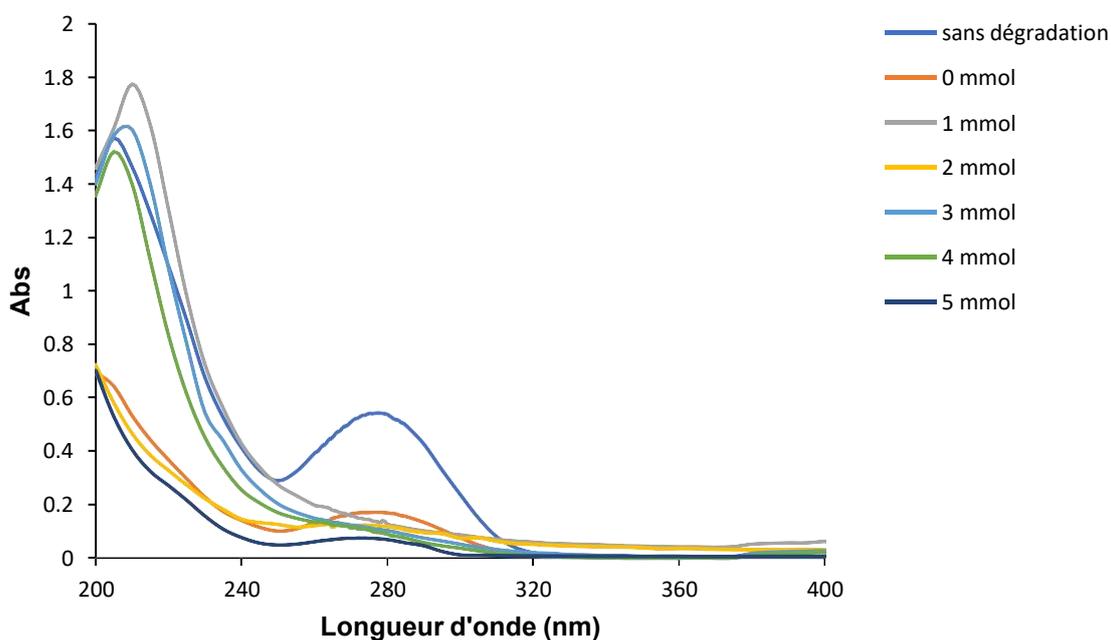


Figure IV.22: Spectre d'absorption du DCF en absence et en présence de différentes concentrations de $K_2S_2O_8$

Nous remarquons une nette diminution de la bande caractéristique du diclofénac en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$. Cette diminution est beaucoup plus importante pour la concentration de 5 mmol L⁻¹. Les absorbances à la longueur caractéristique de DCF ont permis de calculer les concentrations résiduelles et de déduire le taux de dégradation (fig. IV.23).

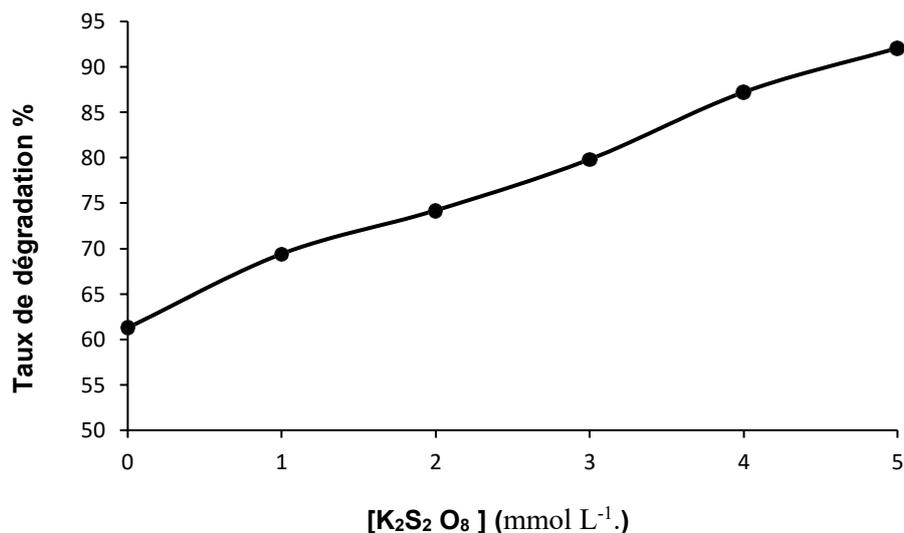


Figure IV.23 : Taux de dégradation de DCF en fonction de la concentration de $K_2S_2O_8$

On a observé que l'efficacité du processus augmentait avec la quantité de persulfate ajoutée, atteignant des taux de dégradation de 69,41%, 74,20%, 79,81%, 87,21% et 92,07% pour des concentrations en persulfate de 1, 2, 3, 4 et 5 mmol L⁻¹. respectivement.

Une concentration de persulfate au-delà de 5 mmol L⁻¹. peut réduire l'efficacité du processus catalytique. En effet, Il se trouve que l'excès de PS dans la solution pourrait également piéger les radicaux libres générés, inhibant ainsi l'élimination du polluant [59].

Cependant, dans la gamme de concentration de 1 à 5 mmol L⁻¹., le processus de dégradation photocatalytique a été amélioré [60]. Ceci suggère une augmentation de la génération de radicaux avec l'augmentation de la concentration de $K_2S_2O_8$. La présence de ce dernier a nettement amélioré la dégradation photocatalytique de DCF puisque le taux atteint en 1 heure seulement est de 92%. L'apport simultané des radicaux oxydants de la part des UV, du catalyseur et du persulfate a amené à une dégradation presque totale de DCF.

IV.6.DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DICLOFENAC EN PRESENCE DE L'HALLOYSITE MODIFIEE

IV.6.1. Analyse par spectrophotométrie UV/Vis

Afin d'améliorer la dégradation photocatalytique de diclofénac, nous avons procédé de la même manière que la partie précédente en utilisant l'halloysite magnétique H600-5N-Fe et H600-3N-

Fe comme photocatalyseurs. Rappelons qu'avant tout processus de photocatalyse, tous les échantillons sont mis à l'obscurité pendant 1 heure.

A titre comparatif, nous avons effectué le traitement de DCF en présence de l'halloysite brute (H), traitée thermiquement (H600-0N), traitée thermiquement et chimiquement avec HCl 3N et 5N (H600-3N et H600-5N) et traitée thermiquement et chimiquement et modifiée par le fer (H600-3N-Fe et H600-5N-Fe). Les conditions opératoires considérées sont: $[DCF] = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,5$ et $\text{temps} = 2 \text{ h}$. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure IV.24.

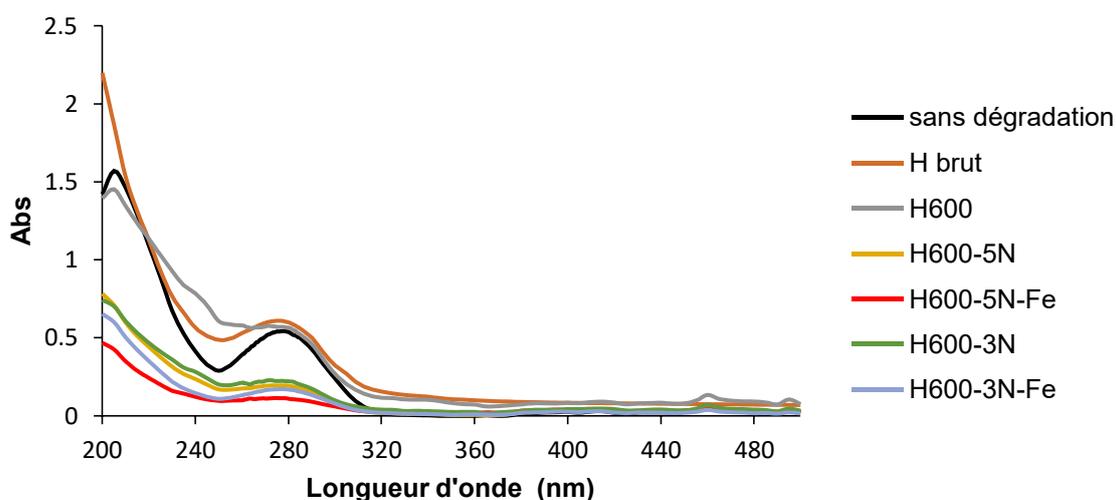


Figure IV.24 : Spectre d'absorption du DCF en présence de halloysite brute et modifiée.

Nous remarquons une diminution significative de la bande caractéristique du DCF lors du traitement en présence des halloysites magnétiques H600-5N-Fe et H600-3N-Fe. La dégradation de DCF en présence des différents catalyseurs suit la séquence suivante :

$\text{H600-5N-Fe} > \text{H600-3N-Fe} > \text{H600-5N} > \text{H600-3N} > \text{H} > \text{H600-0N}$.

La plus grande activité catalytique est attribuée à H600-5N-Fe, tandis que H et H600-0N manifestent la plus faible.

IV.6.2. Effet de la masse du catalyseur

Pour étudier l'effet de la charge du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique du DCF, différentes concentrations solide /solution de H600-5N-Fe de $0,2$ à 2 g L^{-1} ont été utilisées. Les réactions ont été effectuées dans des conditions de concentration initiale de DCF obtenu après que l'équilibre adsorption-désorption soit atteint et à pH de la solution pendant 1h d'irradiation. Les résultats sont décrits dans la figure IV.25.

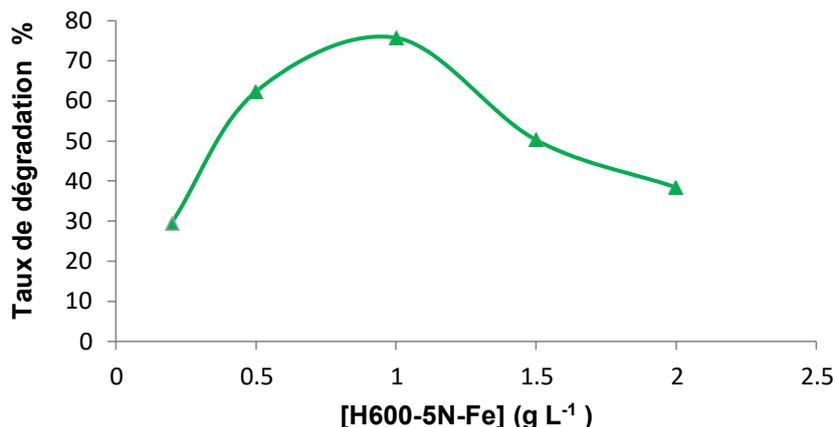


Figure IV.25 : Taux de dégradation de DCF en fonction de la quantité de H600-5N-Fe

Sur la figure IV.25, on observe une croissance du taux de dégradation à mesure que la quantité de H600-5N-Fe s'accroît, atteignant un maximum à 1 g L⁻¹. Au delà de cette concentration, le taux commence à décliner. Ainsi, le taux optimal se trouve à 1 g L⁻¹, correspondant à une dégradation de 75,72% sur une durée de traitement d'une heure.

IV.6.3. Cinétique de la photocatalyse

Afin d'établir la cinétique de dégradation, nous avons calculé les concentrations à 275 nm pour chaque intervalle de temps considéré. Les concentrations initiales ont été déduites après une période d'équilibre adsorption/désorption de 1 heure dans l'obscurité. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure IV.26.

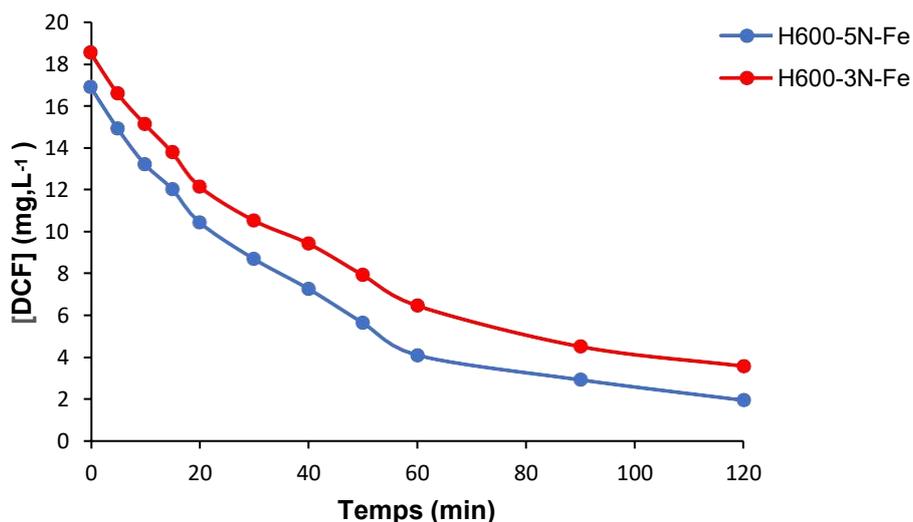


Figure IV.26 : Evolution de la concentration de DCF en fonction du temps.

La concentration diminue avec l'augmentation du temps d'exposition de la solution aux UV. Elle atteint une valeur de 3,57 et 1,95 mg L⁻¹ en présence de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe respectivement et ce à l'issue de 2 heures. Le taux de dégradation déduit à partir de ces données aboutissent à une valeur de 80,7 % pour le H600-3N-Fe et 88,5 % pour le H600-5N-Fe. Ce résultat souligne la performance des solides halloysitiques en tant que catalyseurs. À titre comparatif, la photodégradation catalytique du DCF en présence de particules poreuses de nitrure de carbone (mp-CN) a nécessité 4 heures de traitement pour un taux de 47% [61].

Par la suite, pour déterminer la cinétique de la photocatalyse, nous avons tracé $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps comme le montre la Figure IV.27.

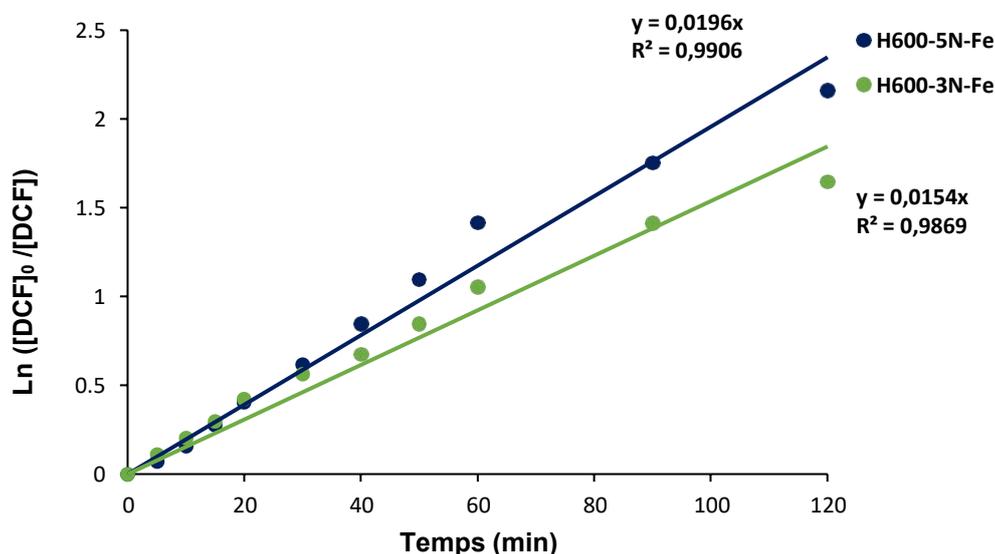


Figure IV.27 : Évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps de traitement.

Des corrélations linéaires ont été observées avec des coefficients de détermination excédant 0,980, ce qui suggère que la dégradation du DCF obéit à une cinétique de pseudo-premier ordre. Cette cinétique a également été rapportée par différents chercheurs pour divers catalyseurs [62,63]. En déduisant les constantes de vitesse, k , nous avons établi des valeurs de 0,0015 min⁻¹ sans catalyseur et de 0,0154 et 0,0196 min⁻¹ en présence de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe, soit un ratio de 10,26 et 13,1, respectivement. Bien que les deux catalyseurs facilitent la photocatalyse, le H600-5N-Fe se distingue comme étant le catalyseur le plus performant.

IV.6.4. Effet de la concentration initiale

La dégradation photocatalytique du DCF a été réalisée en variant concentrations initiales de 5 à 25 mg L⁻¹ en présence de 1g L⁻¹ de H600-5N-Fe. Au préalable, tous les échantillons sont placés à l'obscurité pendant 1 heure afin d'atteindre l'équilibre adsorption/désorption. Les concentrations de départ sont établies en soustrayant la quantité adsorbée. L'étude a été réalisée sur un temps d'irradiation de 1h à un pH égal à 5,5. Les résultats sont été présentés dans la figure IV.28 en termes de taux de dégradation.

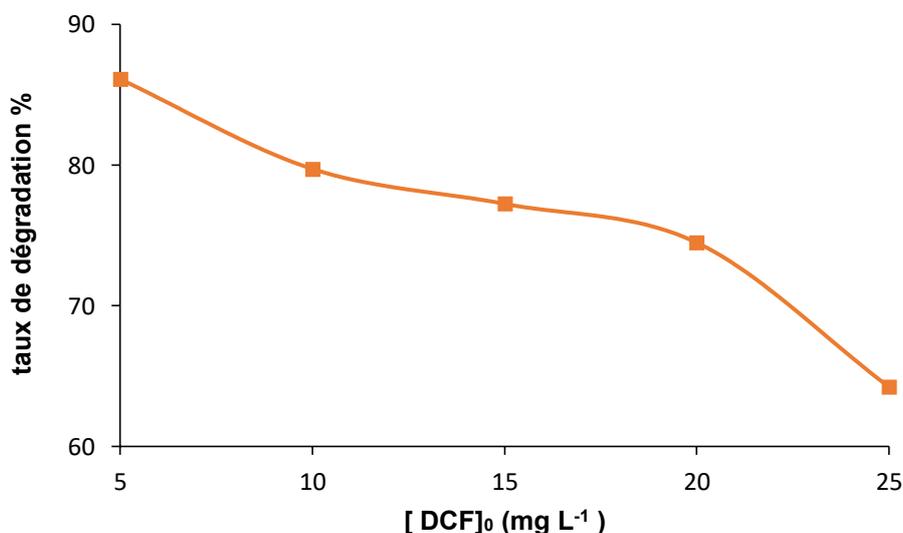


Figure IV.28: Taux de dégradation en fonction de la concentration initiale de DCF

L'augmentation de la concentration de DFC de 5 à 25 mg L⁻¹ a conduit à une diminution du taux de dégradation qui est passé de 86,11 à 64,23%. Ce résultat justifie notre choix de 20 mg L⁻¹ comme concentration optimale de DFC, car son traitement a toujours donné une bonne efficacité d'élimination de 74,45%.

IV.6.5. Modélisation de la cinétique de dégradation

La figure IV.29 représente l'évolution de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps pour toutes les expériences réalisées avec les différentes concentrations initiales de DCF.

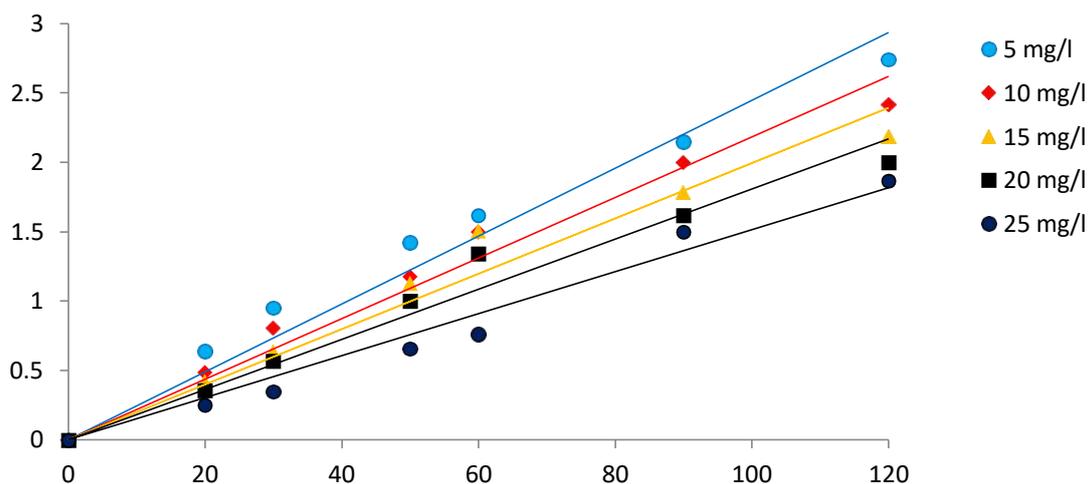


Figure IV.29: Variation de $\ln([DCF]_0/[DCF])$ en fonction du temps et de concentration initiale de DCF

Les valeurs des k_{app} peuvent être obtenues directement à partir de l'analyse de régression de la courbe linéaire du graphique. Les valeurs qui correspondent aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de détermination, sont indiqués dans le tableau IV.3

Tableau IV. 3: Constante apparente du pseudo premier ordre en fonction de la concentration initiale

| $[DCF]_0$ (mg L ⁻¹) | k_{app} (min ⁻¹) | R ² |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 5 | 0,024 | 0,966 |
| 10 | 0,021 | 0,974 |
| 15 | 0,019 | 0,957 |
| 20 | 0,018 | 0,966 |
| 25 | 0,015 | 0,976 |

La constante de vitesse apparente diminue au fur et à mesure que la concentration de la solution de diclofénac augmente. La dégradation de DCF à faible concentration est plus rapide. Il est donc plus difficile de traiter des polluants de grandes concentration.

Pour déterminer les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, nous avons tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de DCF en présence de H600-5N-Fe (figure. IV.30).

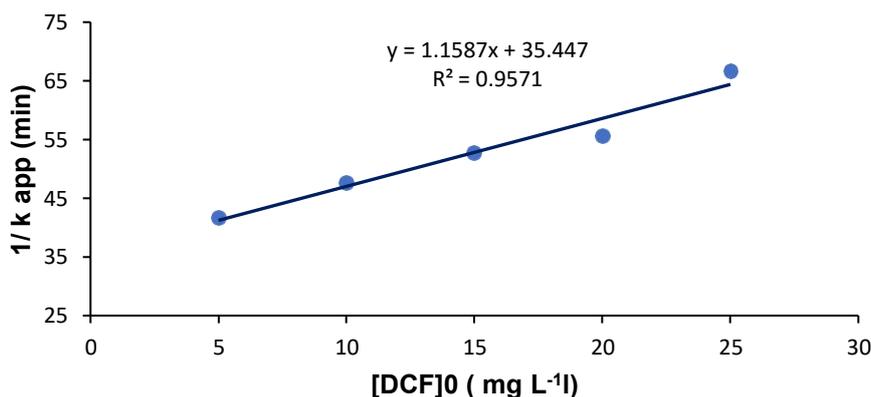


Figure IV.30 : Variation de $1/k_{app}$ en fonction de $[DCF]_0$

La cinétique de dégradation photocatalytique de DCF montre un bon accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood puisque le tracé est linéaire avec un coefficient de détermination égal à 0,959. Les valeurs de k_r et K_{LH} , calculées à partir de la pente et de l'intersection de la droite avec l'axe de $1/k_{app}$ sont respectivement de $0,86 \text{ mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$ et de $0,033 \text{ L mg}^{-1}$.

IV.6.6. Suivi de la DCO

Pour confirmer la dégradation photocatalytique de DCF en présence de H600-5N-Fe, nous avons également mesuré la DCO des différents échantillons traités en fonction du temps. Les valeurs trouvées sont illustrées sur la figure IV.31.

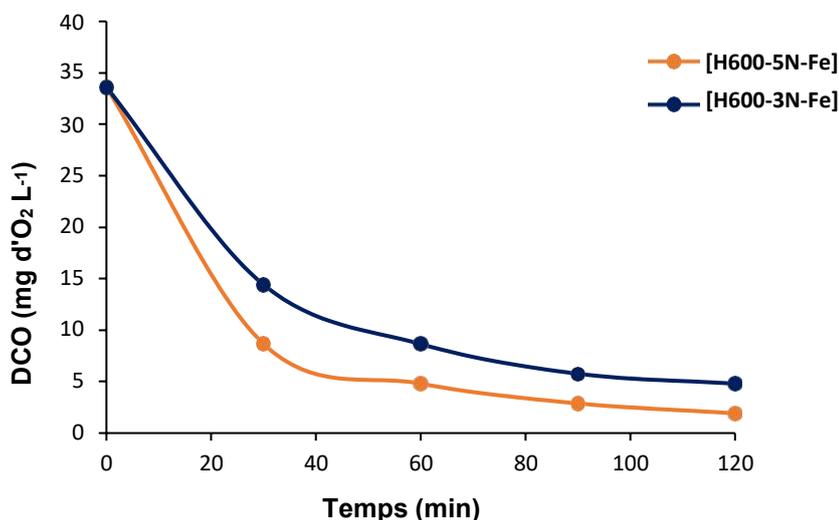


Figure IV.31: Evolution de la DCO en fonction du temps.

La dégradation au fil du temps a été analysée, comme le montre la figure IV.34 en se basant sur les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO). Les résultats obtenus pour les échantillons H600-5N-Fe et H600-3N-Fe montrent que la dégradation du DCF progresse de manière significative en fonction de la durée du traitement. Elle atteint un taux de 89% et 79,45% respectivement après une irradiation de 120 minutes. L'utilisation du H600-5N-Fe semble efficace pour la minéralisation du DCF. En effet, avec ce catalyseur, seulement deux heures d'irradiation sont nécessaires pour obtenir un tel résultat. En revanche, en absence de catalyseur, un taux de dégradation de 31% a été obtenu après un traitement de 4 heures.

IV.6.7. Analyse par FTIR

Dans le but de connaître le mécanisme par lequel s'est produite la réaction de dégradation de diclofénac à la surface de H600-5N, nous avons effectué une analyse par infrarouge. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

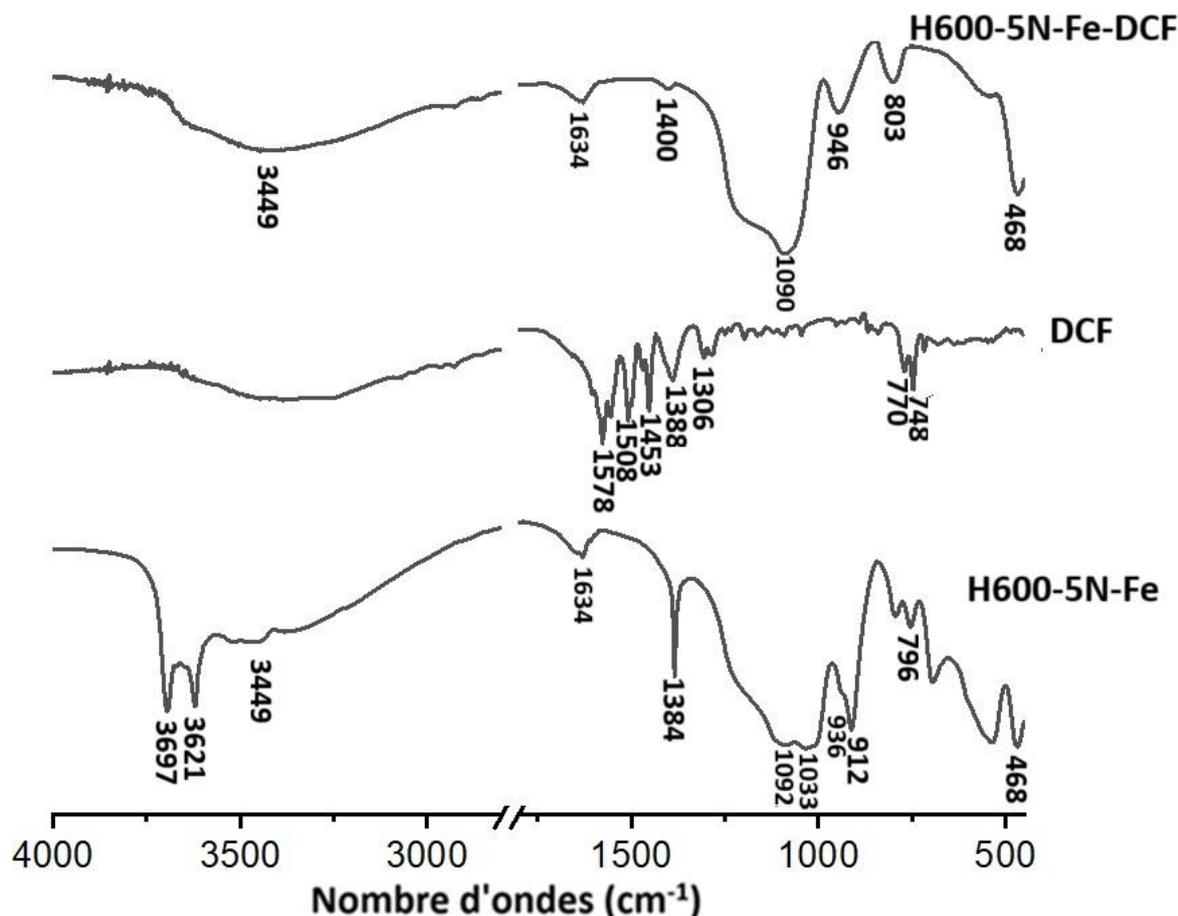


Figure IV.32: Spectre FTIR de H600-6N-Fe, DCF et H600-5N-Fe/DCF

Le spectre infrarouge du diclofénac met en évidence un certain nombre de bandes caractéristiques. Les amines aromatiques sont confirmées par la présence d'une forte bande correspondant à la vibration d'élongation de N-H vers 3385 cm^{-1} . Une large bande entre 3400 à 3000 cm^{-1} est assignée à la vibration d'élongation des O-H. Les bandes à 1388 et 1578 cm^{-1} sont dues à l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons COO^- des ions carboxyliques. Plusieurs bandes caractéristiques des phénols sont également présentes dans l'échantillon. La bande à 1453 cm^{-1} correspond à la déformation hors du plan de la liaison C-O-H. La bande à 1306 cm^{-1} est attribuée à la déformation hors du plan de la liaison NH. En outre, plusieurs bandes C-H hors du plan dues aux noyaux aromatiques sont également observées à 770 et 748 cm^{-1} . L'indexation des bandes caractéristiques de DCF a été effectuée sur la base des références [64,65].

Après dégradation (spectre H600-5N-Fe-DCF), aucune bande caractéristique de diclofénac n'est présente. En revanche, il y a eu un déplacement de la bande à 1384 cm^{-1} vers les fréquences élevées. La présence de cette bande dans H600-5N-Fe est due aux groupes OH structurels associés à FeOOH [66,67]. Après interaction avec le diclofénac, la bande à 1384 cm^{-1} diminue en intensité et se déplace vers 1400 cm^{-1} , révélant ainsi l'implication de FeOOH dans la photodégradation de ce produit pharmaceutique via un processus d'électrodonation. Le diclofénac exposé aux rayonnements UV agit comme un donneur d'électron [68,69] à travers son groupement amine. Cette électrodonation se produisant entre le diclofénac et FeOOH qui intervient comme acide de Lewis [70], est à l'origine de la dégradation photocatalytique de cet anti-inflammatoire non stéroïdienne en présence de H600-5N-Fe. L'hallowite traitée thermiquement et chimiquement joue également un rôle dans le processus de dégradation. L'élargissement de la bande à 3449 cm^{-1} suggère l'implication des groupes OH de FeOOH [71] mais aussi ceux des silanols [72]. Au final, la disparition des bandes spécifiques au diclofénac est le signe de sa dégradation.

IV.6.8. Activité Catalytique

L'activité catalytique de H600-5N est probablement due à sa grande surface spécifique ($504\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) qui offre une grande possibilité pour la production des radicaux HO^\bullet . En effet, une grande surface permet facilement l'absorption des radiations UV et accélère la génération des radicaux HO^\bullet responsables de la dégradation de DCF. Par ailleurs, au cours du processus de la photocatalyse, la molécule de diclofénac agit comme un donneur d'électrons une fois qu'elle est exposée aux radiations UV [68]. L'électron libéré par la molécule de diclofénac sera adsorbé

sur la surface de H600-5N et réagira avec l'oxygène adsorbé pour donner le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ qui est également un puissant oxydant.

L'irradiation de H600-5N ou H600-5N-Fe génère des trous fortement oxydants (h^+) dans la bande de valence et des électrons réducteurs (e^-) dans la bande de conduction. Le (h^+) peut oxyder directement le DCF ou réagir avec H_2O pour générer les radicaux HO^{\bullet} . Les réactions possibles sont comme suit:

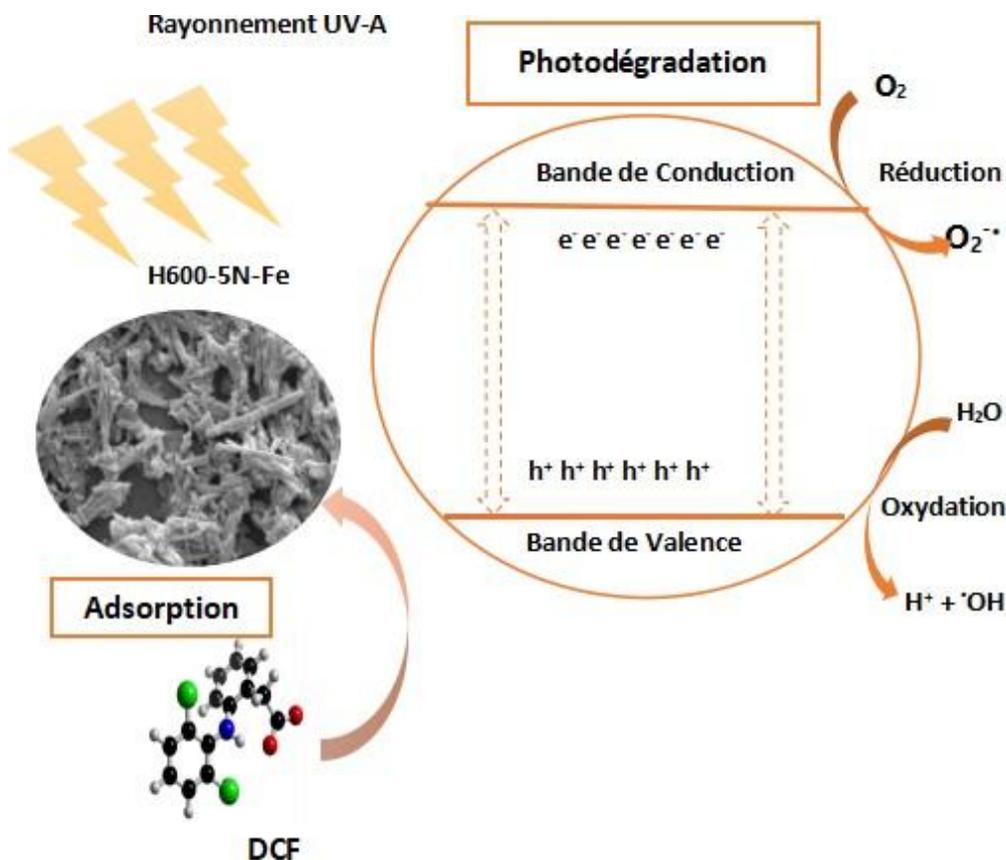
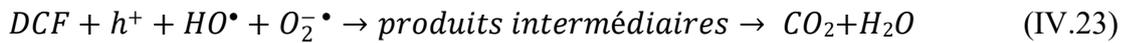
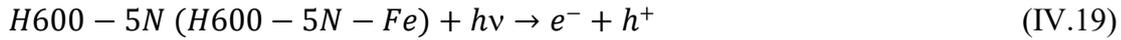


Figure IV.33: Mécanisme de la photodégradation catalytique de DCF en présence de H600-5N-Fe.

IV.7.APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE A LA DEGRADATION DU DCF

IV.7.1. Matrice du plan factoriel fractionnaire

Les plans d’expériences sont appliqués à la dégradation du diclofénac dans le but de définir les termes qui influent sur le taux de dégradation et déterminer les équations mathématiques reliant ce taux aux différents paramètres qui le gouvernent [73]. Pour cette étude, 4 paramètres ont été sélectionnés: le temps de dégradation, la concentration initiale de DCF, la présence ou non du catalyseur H600-5N et la présence de Fer dans le mélange. Chaque facteur prenant 2 niveaux, le tableau IV.4 représente le domaine des facteurs étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à la dégradation de DCF.

Tableau IV.4: Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

| Facteur | Symbole | Domaine et Niveaux | |
|--|----------------------|--------------------|-----|
| | | -1 | +1 |
| Temps (minutes) | temps | 20 | 60 |
| Concentration de la solution de DCF (mg/L) | C | 10 | 20 |
| Présence ou absence du catalyseur | Catalyseur | 0 | 1 |
| Concentration de Fer (g/L) | Concentration de Fer | 0 | 7,5 |

A partir de ces paramètres, nous avons construit la matrice du plan factoriel complet à 2 niveaux, 2^4 , représentée dans le tableau IV.5.

CHAPITRE IV: PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

Tableau IV.5: Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à la dégradation de DCF en absence et en présence de H600-5N et H600-5N-Fe.

| Essais | temps | C | Catalyseur | Concentration de Fer | % Dégr |
|--------|-------|----|------------|----------------------|--------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 6,63 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | 26,63 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | -1 | 3,76 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | -1 | 13,86 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | -1 | 36,23 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | 69,96 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | 29,86 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | -1 | 61,29 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | 6,62 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | +1 | 23,04 |
| 11 | -1 | +1 | -1 | +1 | 3,92 |
| 12 | +1 | +1 | -1 | +1 | 11,61 |
| 13 | -1 | -1 | +1 | +1 | 38,55 |
| 14 | +1 | -1 | +1 | +1 | 79,73 |
| 15 | -1 | +1 | +1 | +1 | 33,37 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | 73,79 |

Après avoir établi la matrice, l'analyse du plan factoriel complet est réalisée afin d'obtenir une modélisation totale de la dégradation de diclofénac, en déterminant les effets des facteurs ainsi que les interactions qu'ils génèrent, sur la réponse.

Remarque

- La photolyse est représentée par les expériences où les facteurs « catalyseur » et « concentration de Fer » sont simultanément à leurs niveaux -1.
- La photodégradation par H600-5N est représentée par les expériences où le facteur « catalyseur » est à son maximal et « concentration de Fer » est à son minimal.
- La photodégradation par H600-5N-Fe est représentée par les expériences où les facteurs « catalyseur » et « concentration de Fer » sont simultanément à leurs niveaux +1.

IV.7.2. Analyse statistique des résultats

Le diagramme de Pareto permet de classer les facteurs, ainsi que leurs interactions, selon leur influence, normalisés, sur la dégradation de DCF. L'histogramme obtenu est présenté dans la Figure IV.34.

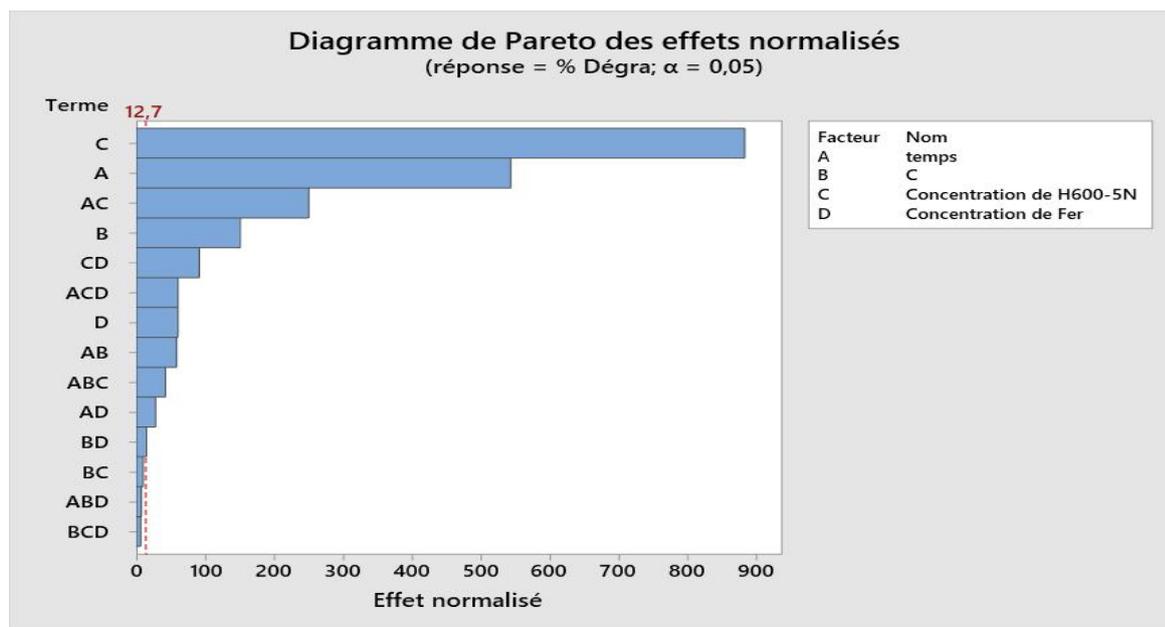


Figure IV.34: Diagramme de Pareto.

La majorité des paramètres représentés a un effet supérieur à la ligne en rouge. Ils sont statistiquement significatifs : c'est à dire, leurs variations génèrent directement des variations du taux de dégradation de DCF. La marque 12,7 (ligne en rouge) définit la valeur de t et résulte du test de Student. L'influence des facteurs évolue selon l'ordre suivant :

Catalyseur > temps de dégradation > C > Concentration de Fer

Les 2 niveaux choisis du catalyseur ont représenté les expériences avec et sans catalyseur, autrement, la photolyse et la photocatalyse. Le catalyseur H600-5N a généré un écart très conséquent par rapport à la photolyse, ce qui justifie que son effet soit le plus important dans la dégradation de DCF. L'effet du temps est le second effet le plus important et est positif : un temps plus conséquent permet l'obtention d'un plus grand nombre des radicaux HO^* , ainsi le pourcentage de dégradation s'accroît. Rappelons que ces derniers sont responsables de la dégradation de DCF. La concentration, troisième facteur le plus influent, a un effet négatif : le niveau -1 offre une meilleure dégradation que le niveau +1. Ceci s'explique par le fait qu'il est plus facile de dégrader une faible concentration comparée à une concentration élevée, dans les mêmes conditions. Une solution moins dense en molécule est plus dégradable car elle sature moins le catalyseur. Enfin, le facteur le moins important est la présence de fer, qui n'a pas un effet direct important sur la dégradation de DCF.

Le diagramme de Pareto a aussi classé les effets des interactions par ordre d'influence. Une séquence qui évolue selon:

Temps×Catalyseur > Catalyseur×Concentration de Fer > temps×C > temps×Concentration de Fer > C×Concentration de Fer

Afin de comprendre ces interactions, le diagramme des interactions (**Fig. IV.35**) a été développé.

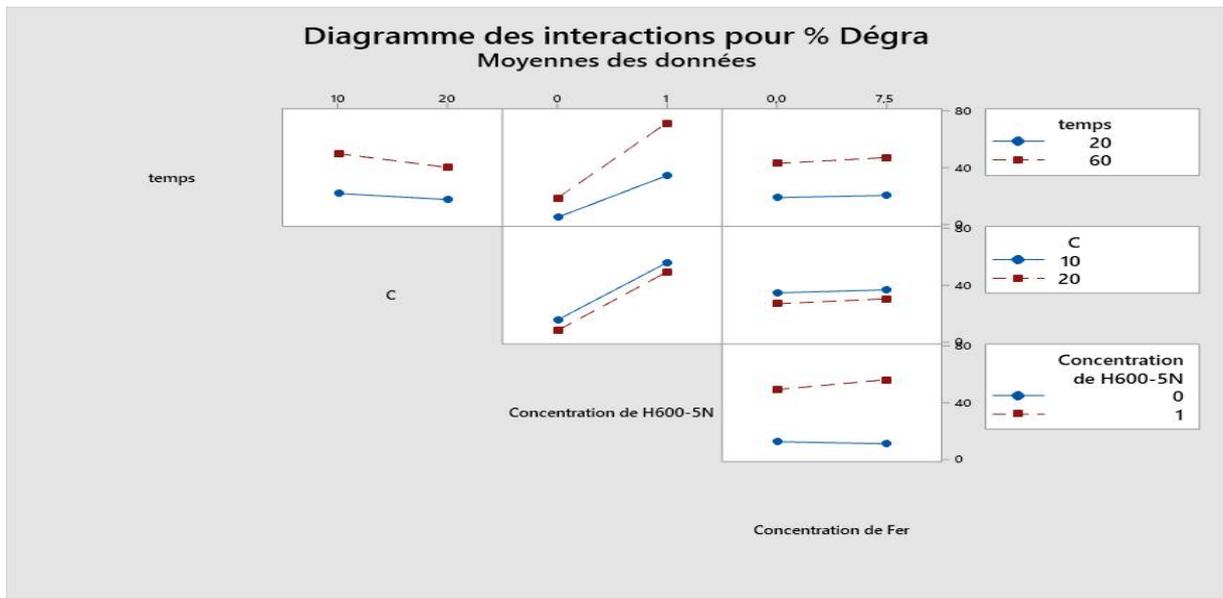


Figure IV.35: Diagramme des interactions

L'interaction temps×catalyseur est l'interaction la plus importante dans cette étude : en absence de catalyseur (concentration nulle du catalyseur), il y a une évolution mineure du taux de dégradation entre 20 et 60 minutes à cause de l'efficacité limitée de la photolyse. D'après le plan établi, l'augmentation dans ce laps de temps, due à l'effet de la photolyse est de 13,2 % en taux de dégradation.

Cependant, la photocatalyse en présence de H600-5N est nettement plus efficace que la photolyse. Par ailleurs, plus le temps de traitement augmente, plus le pourcentage de dégradation est élevé. Selon les statistiques, le gain -en taux de dégradation apporté exclusivement par le catalyseur H600-5N, entre 20 et 60 minutes, est de 37 %. Le catalyseur a été performant et explique l'influence de la différence du temps en photolyse par rapport à la photocatalyse. Ce grand écart indique pourquoi l'interaction temps-concentration de H600-5N est la plus importante dans la dégradation de DFC.

L'interaction Catalyseur×Concentration de Fer vient en seconde position en tant qu'interaction majeure dans l'étude de la dégradation de DFC. Ceci est dû à une évolution différente du taux de dégradation entre la photolyse et la photodégradation par H600-5N en présence ou absence de Fer. En effet, pour la photolyse, la présence de Fer dans la solution n'a aucun effet notable sur le taux de dégradation. Les expériences de dégradation de DCF ont été réalisées à un pH de 5,5, une valeur pour laquelle le fer se précipite. En revanche, la photodégradation en présence de H600-5N-Fe est meilleure par rapport à H600-5N indiquant que l'introduction du fer dans l'hallowite est favorable. Ces résultats confirment les résultats expérimentaux entrevus précédemment dans ce chapitre.

L'interaction concentration×temps montre que le taux de dégradation est quasi identique à 20 minutes pour les concentrations de 10 ou 20 mg L⁻¹ en DCF. Par contre, à 60 minutes, le taux de dégradation diminue la concentration passe de 10 mg L⁻¹ à 20 mg L⁻¹. Cette différence d'évolution s'explique par le fait qu'une solution plus concentrée est toujours difficile à dégrader même en présence de catalyseur.

Les interactions restantes temps×concentration de Fer, Concentration×Catalyseur et Concentration-Concentration de Fer présentent chacune 2 droites quasi parallèles, ce qui démontre que ces interactions ont peu d'influences dans cette dégradation.

En plus des interactions entre 2 facteurs, certaines interactions d'ordre 3 sont statistiquement significatives.

L'interaction ACD (du diagramme de Pareto) relie l'effet conjoint du temps de dégradation, la photolyse ou catalyse et la présence ou non du fer. Autrement dit, l'importance de cette interaction se résume dans le comportement différent de la photolyse, la catalyse par H600-5N et par H600-5N-Fe en fonction du temps. Ces trois systèmes ont des performances différentes, par conséquent, ils évoluent différemment en fonction du temps, ce qui a généré cette interaction d'ordre 3.

IV.7. 3. Modélisation mathématique

La planification des expériences permet l'obtention d'un modèle mathématique unique qui lie la réponse aux facteurs étudiés. Dans ce travail, le modèle (éq. IV.24), établi par régression non linéaire, estime le pourcentage de dégradation de DCF suivant les variables étudiées : temps de dégradation, concentration initiale de la solution de DCF et la performance de la photolyse et photocatalyse avec ou sans fer. Il est viable à l'intérieur du domaine d'étude.

$$\begin{aligned} \text{Pourcentage de dégradation} = & -8,8+0,6998\times A +0,8\times B+93,12\times C+0,24\times D -0,0217\times B\times B - \\ & 62,45\times C\times C-0,02149\times A\times B+0,128\times A\times C-0,0131\times A\times D-0,765\times B\times C-0,0016\times B\times D- \\ & 0,575\times C\times D+0,02071\times A\times B\times C+0,000186\times A\times B\times D+0,03723\times A_4\times C\times E+0,0139\times B\times C\times D \end{aligned}$$

(IV.24)

Avec :

A : temps de dégradation ;

B : concentration de la solution initiale ;

C : présence ou absence de catalyseur ;

D : présence ou absence de Fer ;

L'ajustement et l'exactitude du modèle est évaluée en deux étapes : d'abord en vérifiant sa justesse grâce à l'erreur relative (ER (%)) des points de la matrice expérimentale (les 16 points initiaux). Ensuite, il sera étalonné en calculant l'erreur relative aux points non planifiés, par exemple la photolyse ou photocatalyse par H600-5N à 30 minutes. En outre, on testera la capacité de ce modèle à prédire le taux de dégradation par H600-3N et H600-3N-Fe en les comparant aux résultats expérimentaux. Les résultats sont présentés respectivement dans les tableaux IV.6 et IV.7.

Tableau IV.6. Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés.

| temps | C | Catalyseur | Concentration de Fer | % Dégr | % Dégr calculé | ER (%) |
|-------|----|------------|-------------------------|--------|-------------------|--------|
| 20 | 20 | 1 | 7,5 | 33,37 | 33,644 | 0,821 |
| 20 | 10 | 1 | 7,5 | 38,55 | 38,759 | 0,541 |
| 20 | 20 | 0 | 0 | 3,76 | 3,920 | 4,255 |
| 60 | 20 | 1 | 7,5 | 73,79 | 74,487 | 0,945 |
| 20 | 10 | 0 | 7,5 | 6,62 | 6,722 | 1,541 |
| 60 | 10 | 0 | 7,5 | 23,04 | 22,746 | 1,276 |
| 60 | 20 | 0 | 0 | 13,86 | 14,720 | 6,205 |
| 60 | 10 | 1 | 7,5 | 79,73 | 79,356 | 0,470 |
| 60 | 20 | 1 | 0 | 61,29 | 62,622 | 2,173 |
| 20 | 20 | 1 | 0 | 29,86 | 30,134 | 0,918 |
| 20 | 10 | 1 | 0 | 36,23 | 36,450 | 0,607 |
| 60 | 10 | 1 | 0 | 69,96 | 69,250 | 1,015 |
| 20 | 20 | 0 | 7,5 | 3,92 | 4,073 | 3,903 |
| 60 | 20 | 0 | 7,5 | 11,61 | 12,059 | 3,867 |
| 60 | 10 | 0 | 0 | 26,63 | 26,124 | 1,900 |
| 20 | 10 | 0 | 0 | 6,63 | 6,728 | 1,478 |

Les valeurs d'erreur relative sont très satisfaisantes. L'erreur relative moyenne, ERM, considérée pour l'ensemble des points expérimentaux considérés dans la matrice de planification, est de 2 %. Un résultat hautement convenable, surtout pour une matrice d'une taille aussi importante et en considérant différents systèmes (photolyse, photocatalyse par

CHAPITRE IV: PHOTODEGRADATION DE DICLOFENAC

H600-5N et par H600-5N-Fe). Cependant, le défi majeur d'un modèle est la prévision de résultats non planifiés.

Le tableau IV.7 regroupe quelques points expérimentaux obtenus qui n'ont pas servi à l'élaboration de la matrice expérimentale et qui seront comparés aux valeurs estimées par le modèle. Le catalyseur H600-3N sera modélisé par une valeur de 0,6 pour le catalyseur (colonne).

Tableau IV.7. Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats non planifiés.

| temps | C | Catalyseur | Concentration de Fer | % Dégr | % Dégr calculé | ER (%) |
|-------|----|------------|-------------------------|--------|-------------------|--------|
| 30 | 20 | 0,6 | 0 | 36,71 | 40,5896 | 10,579 |
| 40 | 20 | 0,6 | 0 | 46,63 | 46,5428 | 0,181 |
| 50 | 20 | 0,6 | 0 | 52,78 | 52,496 | 0,534 |
| 60 | 10 | 0,6 | 0 | 65,23 | 66,9876 | 2,692 |
| 60 | 15 | 0,6 | 0 | 63,26 | 63,2609 | 0,001 |
| 60 | 20 | 0,6 | 0 | 59,92 | 58,4492 | 2,456 |
| 60 | 10 | 0,6 | 7,5 | 70,70 | 71,6997 | 1,417 |
| 60 | 15 | 0,6 | 7,5 | 68,32 | 68,64425 | 0,479 |
| 60 | 10 | 0,6 | 0 | 65,23 | 64,5038 | 0,964 |
| 30 | 20 | 1 | 0 | 38,51 | 38,256 | 0,665 |
| 40 | 20 | 1 | 0 | 43,07 | 46,378 | 7,689 |
| 50 | 20 | 1 | 0 | 54,00 | 54,5 | 0,930 |
| 30 | 20 | 1 | 7,5 | 46,15 | 43,85475 | 4,981 |
| 40 | 20 | 1 | 7,5 | 56,97 | 54,0655 | 5,100 |
| 50 | 20 | 1 | 7,5 | 66,59 | 64,27625 | 3,470 |

Le tableau IV.7 indique des erreurs relatives infimes concernant les résultats non planifiés. Le modèle établi convient parfaitement à la matrice initiale et prédit avec précision le pourcentage de dégradation de DCF en photolyse et photocatalyse, dans l'intervalle d'étude. L'erreur relative moyenne pour les résultats non planifiés est 2,8 %.

IV.7.4. Visualisation du modèle mathématique

Les courbes en 3D ont été tracées, en utilisant le Matlab, afin de représenter au mieux les résultats de la modélisation. En coordonnées, le taux de dégradation de DCF en fonction du catalyseur et du temps en fixant la concentration initiale de DCF à 10 mg/L et la concentration de fer à sa valeur supérieure (Fig. IV.36). Le second tracé (Fig. IV.37) correspond à l'évolution du taux de dégradation en fonction du temps et de la concentration initiale de DCF. Pour cela, on a considéré les conditions optimales, à savoir le H600-5N-Fe (donc les niveaux catalyseurs et concentrations de fer étant à leur valeur +1).

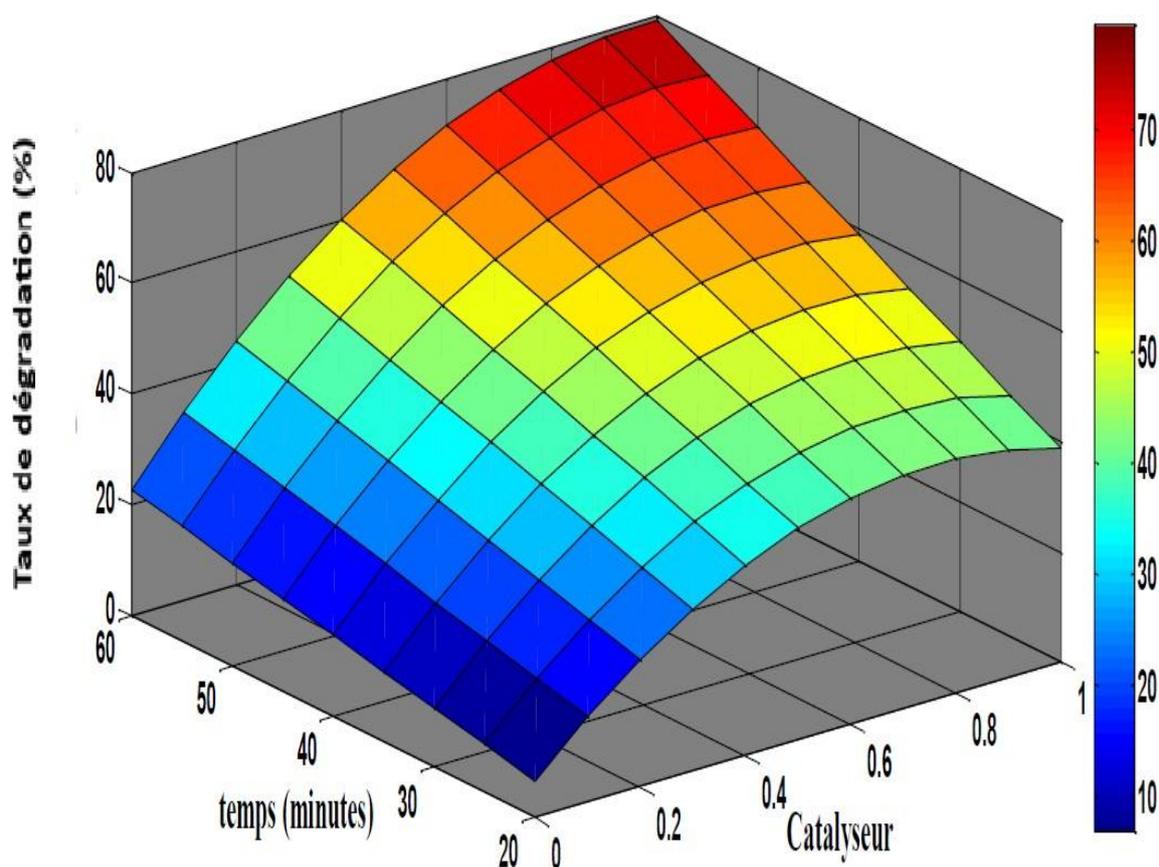


Figure IV.36: Surfaces tridimensionnelles du modèle représentant le taux de dégradation en fonction du temps de dégradation et du catalyseur.

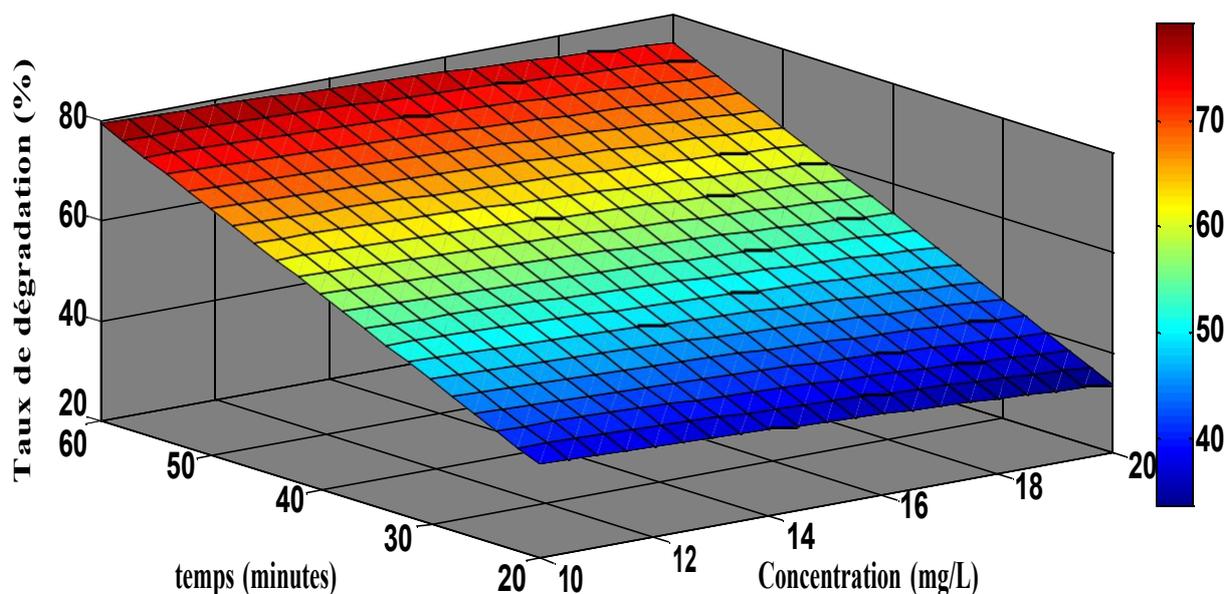


Figure IV.37: Surfaces tridimensionnelles du modèle représentant le taux de dégradation en fonction du temps de dégradation et du catalyseur.

IV.8. CONCLUSION

Ce chapitre est dédié à l'élimination d'un produit pharmaceutique appartenant à la classe des anti-inflammatoires qui est le diclofénac par photodégradation en absence et en présence de catalyseur. Le suivi du traitement a été rendu possible par analyse spectrophotométrique UV, mesure de la DCO et le dosage des ions chlorure.

En absence de catalyseur la dégradation partielle de diclofénac a duré 4 heures pour un taux de 31%. Cette dégradation est accompagnée par la libération continue des ions chlorures en solution atteignant les 95%. L'analyse spectrale a révélé l'existence de plusieurs bandes d'absorption attribuées aux différents produits intermédiaire de dégradation.

Comme catalyseur, le choix s'est porté sur une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. Les solides employés sont le H600-3N et le H600-5N. En présence de ces 2 catalyseurs la dégradation a été nettement améliorée puisque les taux atteints sont de l'ordre de 64,24 et 74,76 %, respectivement et ce à l'issu de 2 heures seulement. Néanmoins, le H600-5N reste le meilleur. Pour augmenter le taux de dégradation, nous avons combiné le H600-5N avec le persulfate de potassium. Le résultat obtenu est très satisfaisant puisque nous avons atteint 92% de dégradation. Ceci est du à l'apport simultané de radicaux HO^{\bullet} provenant des radiations UV et le catalyseur ainsi que les radicaux sulfate générés par l'excitation de l'ion persulfate par le rayonnement UV.

Dans la dernière partie de ce chapitre nous avons procédé à la photocatalyse de DCF en présence de H600-3N et H600-5N modifiés par le fer (H600-3N-Fe et H600-5N-Fe). En présence de H600-5N-Fe, 88,5% de dégradation ont été obtenus pour une durée de 2 heures. La modification de H600-5N par le fer a augmenté son activité catalytique puisque le taux de dégradation est passé de 74 à 88,5 %.

Que ce soit en absence ou en présence de catalyseur, la réaction de dégradation de DCF suit une cinétique de pseudo-ordre 1. Dans le cas de la photocatalyse, l'application du modèle de Langmuir-Hinshelwood convient parfaitement. Concernant le mécanisme réactionnel, ce modèle établit que la cinétique de la réaction est régie par la réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur. La constante de vitesse trouvée pour la dégradation en présence de H600-5N-Fe ($0,86 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) est nettement supérieure à celle trouvée avec H600-5N ($0,17 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) soit un rapport de 5. Une capacité d'adsorption plus élevée et l'immobilisation de Fe_2O_3 sur la surface de l'halloysite ont fait que l'activité photocatalytique de ce nanocomposite a augmenté de manière significative.

L'analyse par FTIR de l'échantillon H600-5N-Fe/DCF a révélé l'absence de toute bande caractéristique de DCF. L'interaction de DCF avec H600-5N-Fe s'est effectuée via une électrodonation. Cette électrodonation s'est produite entre le diclofénac, à travers son groupement amine et FeOOH qui intervient comme un acide de Lewis. L'halloysite traitée thermiquement et chimiquement intervient, également, dans le processus de dégradation par l'implication des groupes silanol.

Les plans d'expériences ont été appliqués à la dégradation du diclofénac en tenant compte de 4 paramètres: le temps de dégradation, la concentration initiale de DCF, la concentration du catalyseur H600-5N et la présence de Fer dans le mélange. L'analyse statistique à travers le diagramme de Pareto a montré que la majorité des paramètres sont statistiquement significatifs. L'influence des facteurs évolue selon l'ordre suivant :

Concentration du catalyseur > temps de dégradation > C > Concentration de Fer.

Les 2 niveaux choisis du catalyseur ont représenté les expériences avec et sans catalyseur, autrement, la photolyse et la photocatalyse. Le catalyseur H600-5N a généré un écart très conséquent par rapport à la photolyse, ce qui justifie que son effet soit le plus important dans la dégradation de DCF. L'effet du temps est le second effet le plus important. Le diagramme de Pareto a aussi classé les effets des interactions par ordre d'influence. Une séquence qui évolue selon:

Temps×Concentration du catalyseur > Concentration du catalyseur×Concentration de Fer > temps×C > temps×Concentration de Fer > C×Concentration de Fer

L'étude des interactions par le diagramme d'interactions a montré que la plus importante interaction est attribuée à celle du temps×catalyseur. Par ailleurs, le modèle mathématique établi a abouti à d'excellents résultats concernant le taux de dégradation calculé par le modèle et l'expérimental qui sont presque identiques avec des valeurs d'erreurs inférieures à 2%. Le tracé 3D des données de l'équation mathématique a confirmé les résultats de l'analyse statistique et qui révèle que l'effet de l'interaction temps× concentration de DCF est faible.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R.G. Zepp, D.M. Cline, Rates of direct photolysis in aquatic environment. Environ. Sci. Technol. 11 (1977) 359-366.
- [2] Eaux : Méthodes d'essai, recueil de normes françaises, Afnor Tec&Doc Ed., Paris, (1986).
- [3] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, Chemical Reviews 93(2) (1993) 671-698.

- [4] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417.
- [5] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno, Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, *Water Res.* 43 (2009) 979–988.
- [6] E. Moctezuma, E. Leyva, C. Lara-Pérez, S. Noriega, A. Martínez-Richa, TiO₂ Photocatalytic Degradation of Diclofenac: Intermediates and Total Reaction Mechanism, *Top. Catal.* 63 (2020) 601–615.
- [7] Z. Hu , X. Cai , Z. Wang , S. Li , Z. Wang , X. Xie, Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C₃N₄/TiO₂ composites for removal of diclofenac and carbamazepine: A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. *J. Hazard. Mater.* 380 (2019) 120812.
- [8] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A* 388 (2020) 112-182.
- [9] O. Sacco, J.J. Murcia, A.E. Lara, M. Hernandez-Laverde, H. Rojas, J.A. Navío, M.C. Hidalgo, V. Vaiano, Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020) 104839.
- [10] M. Szkoda, K. Trzcinski, A.P. Nowak, M. Gazda, M. Sawczak, A. Lisowska-Oleksiak, The effect of morphology and crystalline structure of Mo/MoO₃ layers on photocatalytic degradation of water organic, *Mater. Chem. Phys.* 248 (2020) 122908.
- [11] B. Czech, K. Rubinowska, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of diclofenac, metoprolol, estrone and chloramphenicol as endocrine disruptors in water, *J. Adsorp.* 19 (2013) 619–630.
- [12] H. Yu, E. Nie, J. Xu, S. Yan, W.J. Cooper, W. Song, Degradation of diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments, *Water Res.* 47 (2013) 1909–1918.
- [13] J. W. Tae, B. S. Jang, J. R. Kim, I. Kim, D. W. Park, Catalytic degradation of polystyrene using acid-treated halloysite clays. *Solid State Ionics* 172 (2004) 129–133.
- [14] S. Sadjadi, Halloysite-based hybrids/composites in catalysis, *Appl. Clay Sci.* 189 (2020) 105537.
- [15] J. Ouyang, B. Guo, L. Fu, H. Yang, Y. Hu, A. Tang, H. Long, Y. Jin, J. Chen, J. Jiang, Radical guided selective loading of silver nanoparticles at interior lumen and out surface of halloysite nanotubes, *Mater. Des.* 110 (2016) 169–178.

- [16] R.D. White, D.V. Bavykin, F.C. Walsh, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *J. Nanotechnol.* 23 (2012) 065705.
- [17] L. Deng, P. Yuan, D. Liu, P. Du, J. Zhou, Y. Wei, Y. Liu, Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite. *Appl. Clay Sci.*, 181 (2019) 105240.
- [18] I. Belarbi, A. Çoruh, R. Hamacha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Development and characterization of a new dolomite based catalyst: application to the photocatalytic degradation of pentachlorophenol, *Water Sci Technol* 79 (4) (2019) 741–752.
- [19] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *Micropor. Mesopor. Mat.* 158 (2012) 47–54.
- [20] C. Martínez, M. Canle L. M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 110–118.
- [21] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *J. Blanco, W. Gernjak, J. Catal Today*, 147 (2009) 1–59.
- [22] M.E. Malefane, U. Feleni, A.T. Kuvarega, Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 103560.
- [23] B. Ohtani, Preparing articles on photocatalysis-beyond the illusions, misconceptions, and speculation, *Chem. Lett.* 37 (2008) 216-229.
- [24] B.D. Mistry, *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India (2009).
- [25] H. Eskandarloo, M. Hashempour, A. Vicenzo, S. Franz, A. Badiei, M.A. Behnajady, M. Bestetti, High-temperature stable anatase-type TiO₂ nanotube arrays: A study of the structure-activity relationship, *Appl. Catal. B: Environ.* 185 (2016) 119-132.
- [26] J. Li, Y. Li, Z. Xiong, G. Yao, B. Lai, The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: a mini-review, *Chin. Chem. Lett.* 30 (2019) 2139–2146.
- [27] W. Ren, Z. Zhou, Y. Zhu, L. Jiang, H. Wei, T. Niu, Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge. *Int. Biodeter. Biodegr.* 104 (2015) 384–390.

- [28] S. Khan, X.He, H. M. Khan, D. Boccelli, D.D. Dionysiou, Efficient degradation of lindane in aqueous solution by iron (II) and/or UV activated peroxymonosulfate, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 316 (2016) 37–43.
- [29] Y. T. Lin, C. Liang, J.H. Chen, Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere* 82 (2011) 1168–1172.
- [30] X. Liu, T. Zhang, Y. Zhou, L. Fang, Y. Shao, Degradation of atenolol by UV/p peroxymonosulfate: Kinetics, effect of operational parameters and mechanism, *Chemosphere* 93 (2013) 2717–2724.
- [31] G. Boczkaj, A. Fernandes, Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review. *Chem. Eng. J.* 320 (2017) 608– 633.
- [32] H. Li, J.Wan, Y.Ma, Y. Wang, X.Chen, Z. Guan, Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: mechanism, performance, and stability, *J. Hazard. Mater.* 318 (2016) 154–163.
- [33] Q. Yang, Y. Ma, F. Chen, F. Yao, J. Sun, S. Wang, Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water, *Chem. Eng. J.* 378 (2019) 122149.
- [34] C. Cai, H. Zhang, X. Zhong, L. W. Hou, Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe–Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water, *J. Hazard Mater.* 283 (2015) 70–79.
- [35] W. Li, P. X. Wu, Y. J. Zhu, Z. J. Huang, Y. H. Lu, Li, Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 279 (2015) 93–102.
- [36] W. C. Yun, K. Y. A. Lin, W. C. Tong, Y. F. Lin, Y. Du, Enhanced degradation of paracetamol in water using sulfate radical based advanced oxidation processes catalyzed by 3-dimensional Co₃O₄ nanoflowe,r *Chem. Eng. J.* 373 (2019), 1329–1337.
- [37] Y. Ji, Y. Shi, W. Dong, X. Wen, M. Jiang, J. Lu, Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 298 (2016) 225–233.
- [38] K. C. Huang, R. A. Couttenye, G. E Hoag, Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), *Chemosphere* 49 (2002), 413–420
- [39] C. Liang, C. J. Bruell, M. C. Marley, K. L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere* 55 (2004) 1213-1223.

- [40] M. Dahmani, k. Huang, G.Hoag, Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation programme), *Water, Air and Soil Pollut.* 6 (2006) 127–141.
- [41] C. Liang, M. C. Lai, Trichloroethylene Degradation by Zero Valent Iron Activated Persulfate Oxidation, *Env. Eng. Sci.* 25 (2008) 1071 – 1077.
- [42] Y. Ji, Y. Shi, W. Dong, X. Wen, M. Jiang, J. Lu, Thermo-activated persulfate oxidation system for tetracycline antibiotics degradation in aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 298 (2016) 225–233.
- [43] S. Yang, X. Yang, X. Shao, R. Niu, L. Wang L, Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature, *J. Hazar Mater.* 186 (2011) 659–666.
- [44] I. M. Kolthoff, I. K. Miller, The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 3055-3059.
- [45] J. A. Khan, X. He, N.S. Shah, M. Sayed, H. M. Khan, D. D. Dionysiou, Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based-AOPs, *Chem. Eng. J.* 325 (2017) 485–494.
- [46] M.S. Tsao, W.K. Wilmarth, The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 346–353.
- [47] J. Criquet, N. Karpel Vel Leitner, Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* 77 (2009) 194–200.
- [48] H. Herrmann, On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^-/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution, *Phys. Chem.* 9 (2007) 3935-3964.
- [49] D. Deng, X. Lin, J. Ou, Z. Wang, S. Li, M. Deng, Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate. *Chem. Eng. J.* 265 (2015) 176–183.
- [50] Y. Chen, M. Li, Y. Tong, Z. Liu, L. Fang, Y. Wu, Radical generation via sulfite activation on NiFe_2O_4 surface for estriol removal: performance and mechanistic studies. *Chem. E. J.* 368, (2019) 495–503.
- [51] C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple, *Chemosphere* 55(2004) 1213-1223

- [52] L. Wei, X. Xia, F. Zhu, Q. Li, M. Xue, J. Li, Dewatering efficiency of sewage sludge during Fe^{2+} activated persulfate oxidation: effect of hydrophobic/hydrophilic properties of sludge EPS. *Water Res.* 181(2020) 115903.
- [53] E.C. Lumbaque, D.S. Araújo, T.M. Klein, E.R.L. Tiburtius, J. Argüello, C. Sirtori, Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe (III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals, *Catal. Today* 328 (2019) 259-266.
- [54] S. Xiao, M. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Y. Liu, X. Yang, Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. *Chem. E. J.* 384 (2020) 123265.
- [55] A. Fernandes, P. Mako's, G. Boczkaj, Treatment of bitumen post oxidative effluents by sulfate radicals based advanced oxidation processes (S-AOPs) under alkaline pH conditions, *J. Clean. Prod.* 195 (2018) 374–384
- [56] M. M. M'Arimi, C. A. Mecha, A. K. Kiprop, R. Ramkat, Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 121 (2020) 109669.
- [57] J. Li, Y. Li, Z. Xiong, G. Yao, B. Lai, B. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: a mini-review. *Chin. Chem. Lett.* 30 (2019) 2139–2146.
- [58] Xi. Chen, C. Yu, R. Zhu, N. Li, J. Chen, Q. Lin, S. Xu, X. Chen, H. Wang, Photocatalytic performance and mechanism of Z-Scheme $\text{CuBi}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ in the degradation of diclofenac sodium under visible light irradiation: Effects of pH, H_2O_2 , and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, *Sci. Total Environ.* 711 (2020) 134 643.
- [59] Z. Ma, H. Cao, F. Lv, Y. Yang, C. Chen, T. Yang, H. Zheng, D. Wu, Preparation of nZVI embedded modified mesoporous carbon for catalytic persulfate to degradation of reactive black 5, *Front. Environ. Sci. Eng.* 15(5) (2021) 98.
- [60] C. O. Olatunde, C. D. Onwudiwe, UV-light assisted activation of persulfate by rGO- Cu_3BiS_3 for the degradation of diclofenac, *Result Chem.* 4 (2022), 100273
- [61] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac with immobilized carbon nitride photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A* 388 (2019) 112182.
- [62] X. Li, Y. Jia, M. Zhou, L. Ding, X. Su, J. Sun, Degradation of Diclofenac Sodium by Pre-magnetization Fe^0 /Persulfate System: Efficiency and Degradation Pathway Study. *Water, Air, Soil Pollut.* 231(6) (2020) 31.

- [63] A. H.K. Mozart, K. A. Bakhtyar, Catalytic photodegradation of diclofenac from synthetic wastewater using MgO nanoparticles synthesized by direct precipitation method, *Reac Kinet Mech Cat*, 135(2) (2022) 1113-1124.
- [64] L. Bi, Z. Chen, L. Li, J. Kang, S. Zhao, B. Wang, P. Yan, Y. Li, X. Zhang, J. Shen, Selective adsorption and enhanced photodegradation of diclofenac in water by molecularly imprinted TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 407 (2021) 124759.
- [65] V.V. Priyan, T. Shahnaz, E. Suganya, S. Sivaprakasam, S. Narayanasamy, Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: Phyto, Microbial and Fish toxicity studies, *J. Hazard. Mater.* 403 (2021) 123532.
- [66] C. Sun, W. Pan, D. Zheng, Y. Zheng, J. Zhu, C. Liu, Low-Crystalline FeOOH Nanoflower Assembled Mesoporous Film Anchored on MWCNTs for High-Performance Supercapacitor Electrodes, *ACS Omega* 5 (2020) 4532–4541.
- [67] Z. Xu, J. Liang, L. Zhou, Template-free hydrothermal synthesis of \hat{A} -FeOOH nanorods and their catalytic activity in the degradation of methyl orange by a photo-fenton-like process, *Open J. Inorg. Non-metallic Mater.* 03 (04) (2013) 8.
- [68] S. Akazaki, R. Aoki, K. Sato, Direct detection of diclofenac radical by ultraviolet irradiation using electron spin resonance method, *J. Clin. Biochem. Nutr.* 66 (3) (2020) 193-197.
- [69] J.E. Casillas, F. Tzompantzi, Guadalupe Gregorio Carbajal-Arizaga, J. Aguilar-Martínez, V.V.A. Fernández-Escamilla, Esthela Ramos-Ramírez, Miguel Angel Lopez-Alvarez, C. Tzompantzi-Flores, A. Barrera, Coupled Al-Ga-xAg composites prepared by the sol-gel method and their efficient photocatalytic performance in the degradation of diclofenac, *Surf. Interfaces* 30 (2022) 101809.
- [70] D. Vernekar⁵, D. Jagadeesan, Tunable acid-base bifunctional catalytic activity of FeOOH in an orthogonal tandem reaction, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 4029-4038.
- [71] L. Kuang, Y. Liu, D. Fu, Y. Zhao, FeOOH-graphene oxide nanocomposites for fluoride removal from water: Acetate mediated nano FeOOH growth and adsorption mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 259–269.
- [72] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656.
- [73] H. Masoumi, A. Ghaemi, H.G. Ghanadzadeh, Elimination of lead from multi-component lead-nickel-cadmium solution using hyper-cross-linked polystyrene: Experimental and RSM modeling, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106579.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude entreprise dans cette thèse concernait l'élimination d'un produit pharmaceutique appartenant à la classe des anti-inflammatoires. Il s'agit du diclofenac (DCF) le plus utilisé et le plus détecté. Pour son traitement deux méthodes ont été employées : l'adsorption et la photocatalyse.

L'adsorption a été réalisée en utilisant une argile de type 1 :1 modifiée thermochimiquement. L'argile en question, connue sous la dénomination de DD3, est une halloysite provenant du gisement n° 3 à Djebel Debbagh, situé à l'est de l'Algérie, plus précisément dans la wilaya de Guelma. Le choix de l'halloysite modifiée thermiquement et chimiquement s'est fait sur la base de ses propriétés physicochimiques fortes intéressantes à savoir une grande surface spécifique et un volume mésoporeux important. Les solides argileux considérés sont l'argile brute H et modifiée H600-xN. 600 se rapporte à la température de calcination et x à la normalité de l'acide ayant permis l'attaque acide.

L'halloysite est composée essentiellement de SiO_2 et de Al_2O_3 . Sa surface externe est principalement constituée de groupes siloxanes (Si-O-Si), ainsi que d'aluminol (Al-OH) et de silanol (Si-OH). Tandis que la surface interne, lumen, est exclusivement constituée de groupes aluminol. Le traitement thermique conduit au départ de l'eau tandis que l'attaque acide est accompagnée d'une élimination d'aluminium. La desalumination entraîne donc la création d'un plus grand nombre de groupes silanols. Ces derniers sont responsables du caractère hydrophile des solides halloysitiques mésoporeux. Cependant, les groupes siloxanes sont à l'origine de l'hydrophobicité de ces matériaux.

L'étude de l'adsorption d'eau et de toluène, par les halloysites modifiées, a conduit aux séquences suivantes:

H600-3N > H600-5N > H600-7N > H600-0,5N > H600-0N, pour l'adsorption de l'eau

H600-5N > H600-3N > H600-7N > H600-0,5N > H600-0N, pour l'adsorption de toluène.

En reliant ces séquences avec les propriétés d'hydrophilie de l'eau et d'hydrophobicité de toluène, H600-3N présente le caractère le plus hydrophile et figure parmi les matériaux les plus hydrophobes.

CONCLUSION GENERALE

L'adsorption du DCF a été effectuée en considérant tous les solides halloysitiques néanmoins le solide H600-3N a manifesté la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres H600-xN.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption se déroule rapidement durant les vingt premières minutes et l'équilibre est atteint pour une durée de 120 min. La fixation de DCF sur les solides halloysitiques (H, H600-0N et H600-3N) suit le modèle de pseudo ordre 2. L'application du modèle de diffusion intraparticulaire a révélé que le processus est régi à la fois par la diffusion interne et externe. Toutefois, le processus nécessite une activation thermique puisque la quantité adsorbée augmente lorsque la température augmente. Cette observation a été confirmée par l'adéquation des données expérimentale avec celles du modèle d'Elovich.

Le solide H600-3N présente une meilleure affinité que H600-0N et H et ce quelle que soit la température. Néanmoins, pour le même matériau la quantité adsorbée augmente avec l'accroissement de la température. La capacité d'adsorption remarquable de H600-3N peut être en partie attribuée à sa surface spécifique nettement plus élevée, qui s'élève à $434 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Les isothermes expérimentales ont été adéquatement ajustées par l'isotherme de Redlich Peterson pour H et Langmuir Freundlich pour H600-xN. De point de vu thermodynamique, la fixation de DCF, sur les halloysites, est spontanée étant donné que les valeurs de la variation des énergies libres sont négatives. Il s'agit d'un processus physique nécessitant une activation thermique ceci a été prouvé par les valeurs positives de l'enthalpie standards qui n'excède pas les 21 kJ/mole pour le H600-3N.

Selon les résultats de l'étude de FTIR de H600-3N chargé de DCF, il a été observé que DCF et le H600-3N interagissent principalement à travers deux composantes importantes: la liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène du silanol et l'anion carboxylate chargé négativement de DCF, ainsi que les interactions hydrophobes entre les entités -Si-O-Si- et les noyaux aromatiques du DCF.

Parmi tous les solides halloysitiques (H ; H600-0N ; H600-0,5N; H600-3N ; H600-5N et H600-7N) testés, le H600-3N s'avère le meilleur adsorbant. Cette grande capacité d'adsorption est due à ses propriétés texturales à savoir sa surface spécifique et sa porosité. Néanmoins, si nous le comparons avec le H600-5N, ce dernier possède la plus grande surface spécifique mais avec une capacité d'adsorption moindre. L'adsorption de DCF a été régie par une interaction hydrophobe et une liaison hydrogène (hydrophile). Entre le H600-5N et le

CONCLUSION GENERALE

H600-3N, ce dernier présente le caractère le plus hydrophile et figure parmi les matériaux les plus hydrophobes.

La photodégradation de DCF a été réalisée en absence et en présence de catalyseur. La photolyse de DCF a nécessité un temps de 4 heures pour un taux de dégradation de 31%. Cette dégradation partielle a été accompagnée par une libération continue des ions chlorures.

Les résultats du traitement de DCF en présence des solides H600-xN comme catalyseurs a montré que le meilleur avec un taux de dégradation de 75% est l'échantillon H600-5N suivi de H600-3N. Dans le but d'améliorer le rendement de la photocatalyse, le H600-3N et le H600-5N ont été modifiés par le fer. Le choix de ces 2 solides revient à leur grande surface spécifique et leur porosité.

La préparation des matériaux a été rendue possible par la méthode sol-gel. Les résultats obtenus par MEB et DRX ont indiqué que le fer s'est bien fixé sur H600-3N et H600-5N. Ce résultat est probablement dû aux groupes hydroxyle abondants à la surface de l'halloysite modifiée, qui permettent aux ions métalliques de fer d'accéder à sa surface et de s'y adsorber facilement. Les résultats de l'ATG montrent clairement que le nanocomposite magnétique à base d'halloysite possède une meilleure stabilité thermique que le matériau argileux non modifié. En parallèle les résultats de l'analyse par XRF ont révélé l'existence d'une teneur considérable en fer alors que les échantillons de départ ne renfermaient aucune quantité de fer. Le fer introduit dans l'halloysite se trouve dans deux phases cristallines différentes. Cette observation a été confirmée par les analyses DRX et FTIR qui ont révélé la coexistence de deux espèces ferrique la goethite (FeOOH) et l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. La transformation complète de FeOOH en Fe_2O_3 s'effectue à 358°C pour le H600-5N-Fe, résultat montré par l'analyse par thermodifférencielle.

La présence de H600-3N-Fe et H600-5N-Fe a nettement amélioré le taux de dégradation dont la valeur obtenue est de 88,5% et ce à l'issue de 2 heures. Toutefois, entre le H600-3N-Fe et le H600-5N-Fe, ce dernier reste le meilleur. Cette observation est confirmée par les valeurs de leurs bands gap qui sont, respectivement, 1,76 et 1,64 eV.

Que ce soit en absence ou en présence de catalyseur, la réaction de dégradation de DCF suit une cinétique de pseudo-ordre 1. Dans le cas de la photocatalyse, l'application du modèle de Langmuir–Hinshelwood convient parfaitement. Concernant le mécanisme réactionnel, ce modèle établit que la cinétique de la réaction est régie par la réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur La constante de vitesse trouvée pour la dégradation en présence de

CONCLUSION GENERALE

H600-5N-Fe ($0,86 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) est nettement supérieure à celle trouvée avec H600-5N ($0,17 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) soit un rapport de 5. Une capacité d'adsorption plus élevée et l'immobilisation de Fe_2O_3 sur la surface de l'halloysite ont fait que l'activité photocatalytique de ce nanocomposite a augmenté de manière significative.

L'analyse par FTIR de l'échantillon H600-5N-Fe/DCF a révélé l'absence de toute bande caractéristique de DCF, ce qui est synonyme d'une dégradation. L'interaction de DCF avec H600-5N-Fe s'est effectuée via une électrodonation. Cette électrodonation s'est produite entre le diclofenac, à travers son groupement amine, et FeOOH qui intervient comme un acide de Lewis. L'halloysite traitée thermiquement et chimiquement intervient, également, dans le processus de dégradation par l'implication des groupes silanol.

Les plans d'expériences ont été appliqués à la dégradation du diclofénac en tenant compte de 4 paramètres: le temps de dégradation, la concentration initiale de DCF, la concentration du catalyseur H600-5N et la présence de Fer dans le mélange.

L'analyse statistique à travers le diagramme de Pareto a montré que la majorité des paramètres sont statistiquement significatifs. L'influence des facteurs évolue selon l'ordre suivant :

Concentration du catalyseur > temps de dégradation > C > Concentration de Fer.

Les 2 niveaux choisis du catalyseur ont représenté les expériences avec et sans catalyseur, autrement, la photolyse et la photocatalyse. Le catalyseur H600-5N a généré un écart très conséquent par rapport à la photolyse, ce qui justifie que son effet soit le plus important dans la dégradation de DCF. L'effet du temps est le second effet le plus important. Le diagramme de Pareto a aussi classé les effets des interactions par ordre d'influence. Une séquence qui évolue selon:

Temps×Concentration du catalyseur > Concentration du catalyseur×Concentration de Fer > temps×C > temps×Concentration de Fer > C×Concentration de Fer

L'étude des interactions par le diagramme d'interactions a montré que la plus importante interaction est attribuée à celle du temps×catalyseur. Par ailleurs, le modèle mathématique établi, par régression non linéaire, a abouti à d'excellents résultats concernant le taux de dégradation calculé par le modèle et l'expérimental qui sont presque identiques avec des valeurs d'erreurs inférieures à 2%. Le tracé, à 3 dimensions, des données de l'équation

CONCLUSION GENERALE

mathématique a confirmé les résultats de l'analyse statistique concernant l'effet de l'interaction temps× concentration de DCF qui est faible.

Au final, l'utilisation de l'halloysite nanotube (HNT) traitée thermochimiquement, comme modèle pour le développement d'hybrides utiles pour les applications catalytiques, est très intéressante. Les nanocomposites synthétisés s'avère être d'excellents catalyseurs, ils peuvent jouer un rôle important dans le domaine des réactions catalytiques.

Comme perspectives, nous comptons utiliser nos matériaux nanocomposites dans l'élimination de polluants à partir de rejets industriels. Nous envisageons, également, de développer leur application dans les réactions catalytiques en catalyse environmental.